

Funktionalität depositionsbeeinflusster Blattoberflächen

Kumulative Habilitationsschrift

für das Fachgebiet

Bioklimatologie

Landwirtschaftliche Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von

Jürgen Burkhardt

Bonn

Dezember 2001

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26.06.2002

Diese Habilitation ist 2009 auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn unter http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Inhalt

Synopsis

Kap. 1	Einführung und Aufgabenstellung	4
Kap. 2	Die Blattoberfläche als Widerstand	7
	2.1 Übersicht: Stoffeintrag durch trockene Deposition	7
	2.2 NH ₃ - und SO ₂ -Konzentration und aerodynamischer Widerstand	8
	2.3 Deposition von sub- μ m-Aerosolen - der Grenzschichtwiderstand	10
	2.4 Manganversorgung und SO ₂ - Deposition - der Oberflächenwiderstand	12
	2.5 Fazit: Deposition und Akkumulation	14
Kap. 3	Blattoberfläche und Benetzung	15
	3.1 Übersicht: Blattoberfläche, Benetzung und Wachsverschmelzungen	15
	3.2 Transpirierter Wasserdampf kondensiert auf der Blattoberfläche	19
	3.3 Deliqueszente Partikel auf Blattoberflächen	21
	3.4 Fazit: Wasserfilme und Salzkrusten	23
Kap. 4	Die Blattoberfläche und der statische Tropfen – stomatärer Transport	24
	4.1 Übersicht: Stomatäre Aufnahme ausgeschlossen ?	24
	4.2 Nachweis der stomatären Aufnahme	26
	4.3 Quantitative Bedeutung der stomatären Aufnahme	27
	4.4 Fazit: Ein Paradigmenwechsel	28
Kap. 5	Die dynamische Blattoberfläche – Reaktionsraum, Docht und „Kondensator“	29
	5.1 Übersicht: Luftfeuchteänderungen in der Blattgrenzschicht	29
	5.2 Die Blattoberfläche als Spurengasquelle	30
	5.3 Die Dochtwirkung von Salz auf Blattoberflächen	32
	5.4 Fazit: Luftfeuchteschwankungen und Gastransport	37
Kap. 6	Ausblick	38
Literatur		40

Anhang

Jedes der Kapitel wird mit einer Übersicht über den Stand der Wissenschaft eingeleitet, so dass die Stellung der eigenen Arbeiten besser eingeordnet werden kann. Daran anschließend erfolgt die Kurzdarstellung der eigenen Forschungsergebnisse, die jeweils durch die übersetzten *abstracts* der beigelegten internationalen Veröffentlichungen eingeleitet werden (Anhang 1 bis 12).

(aus urheberrechtlichen Gründen sind die Publikationen nicht Teil der online-Veröffentlichung)

Synopsis

Blattoberflächen bilden die Grenzfläche zwischen Atmosphäre und Pflanze. Ihre spezielle Struktur mit der Aufteilung in cuticuläre und stomatäre Einheiten ermöglicht die sinnvolle Steuerung des Kohlenstoff- und Wasserhaushalts, dient der Abwehr von Pathogenen und ermöglicht die passive Aufnahme von Nährstoffionen. Anhand einer Reihe von Originalarbeiten werden Messungen und Modelle zum Transport zwischen Blattoberfläche und den Nachbarkompartimenten dargestellt und Rückkopplungsprozesse untersucht. Dabei werden besonders die Unterschiede zwischen „idealen“ (ursprünglichen) und realen (depositionsbeeinflussten) Blattoberflächen thematisiert.

Der atmosphärische Eintrag ergibt sich in Form von Regen, Nebel [1], Tau [2,3,4], als Aerosolpartikel [5] oder Spurengase, v.a. NH_3 [6,7,8,9] und SO_2 [10], oder als gewollte Applikation wie bei der Blattdüngung. Akkumulierte Partikel auf Blattoberflächen sind meist hygroskopisch, lagern daher Wasser an [11] und lösen sich bei einer bestimmten Luftfeuchte auf (Deliqueszenz) [12]. Auf transpirierenden Blättern liegen sie in flüssiger Form vor und breiten sich auch dann aus, wenn die Oberflächen ursprünglich hydrophob sind [13]. Die dabei entstehende Mikrogenetzung lässt sich mit einer elektrischen Widerstandsmessung nachweisen [14,15,16,17,18]. Die Menge des angelagerten Wassers ergibt sich aus lokalen Luftfeuchteschwankungen und bestimmt Lösung und Ausgasung von Spurengasen [19,20]. Salze auf Blattoberflächen führen also zur besseren Benetzung. Eine Konsequenz hieraus war die in meiner Dissertation [14] aufgestellte Hypothese, dass es unter realen Bedingungen zur stomatären Aufnahme von Wasser und darin gelöster Stoffe kommen kann. Dies stand in deutlichem Widerspruch zu der in den letzten 30 Jahren vorherrschenden Meinung, konnte aber mit den hier vorgestellten Arbeiten belegt werden [21,22].

Bedeutung hat dieses Ergebnis zunächst in grundlegender Hinsicht, ein Anwendungsbezug besteht aber z.B. auf dem Gebiet der Blattdüngung [23,24,25]. Zudem sind Fragen des pflanzlichen Wasserhaushalts betroffen, wenn Salz auf der Blattoberfläche über die hydraulische Verbindung in die Stomata hinein eine Dochtwirkung [26] ausübt. Die Pflanze verdunstet dadurch mehr Wasser als der Spaltöffnungsweite entspricht, was unter Wasserstress eine erhebliche Belastung darstellen kann. Damit ist auch eine direkte und bislang kaum bedachte Beziehung zwischen Luftverschmutzung und Wasserstress im Hinblick auf die seit den 80er Jahren beobachteten „neuartigen Waldschäden“ gegeben [27].

Referenzen eigener Arbeiten¹

- [1] TRAUTNER F., **BURKHARDT J.**, EIDEN R. (1992): Untersuchungen zur Deposition von Nebelwasser und Nebelwasserinhaltsstoffen auf Fichten. *Annalen der Meteorologie*, **27**, 102-103.
- [2] **BURKHARDT, J.** (1988): Die Bildung von Tau an Koniferen – Physik und Chemie. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Abteilung Meteorologie, Universität Bayreuth, 1-77.

¹ Die als Anlage beigefügten Arbeiten sind im Text und den Referenzen fett gedruckt

- [3] **BURKHARDT J.**, EIDEN R. (1990): The ion concentration of dew condensed on Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles. *Trees*, **4**, 22-26.
- [4] **BURKHARDT J.** (1992): Tauwasser und die Deposition atmosphärischer Spurenstoffe auf Vegetationsoberflächen. *Annalen der Meteorologie*, **27**, 117-118.
- [5] **BURKHARDT J.**, PETERS K., CROSSLEY A. (1995): The presence of structural surface waxes on coniferous needles affects the pattern of dry deposition of fine particles. *Journal of Experimental Botany*, **46**, 823-831.
- [6] **BURKHARDT J.**, SUTTON M.A., MILFORD C., STORETON-WEST R.L., FOWLER D. (1998): Ammonia concentrations at a site in southern Scotland from 2 yr of continuous measurements. *Atmospheric Environment*, **32**, 325-331.
- [7] SUTTON M.A., FOWLER D., **BURKHARDT J.K.**, MILFORD C. (1995): Canopy cycling and the impacts of elevated nitrogen inputs. *Water, Air and Soil Pollution*, **85**, 2057-2063.
- [8] SUTTON M.A., **BURKHARDT J.**, GUERIN D., FOWLER D. (1995): Measurement and modelling of ammonia exchange over arable surfaces. In: Acid rain research: Do we have enough answers? HEIJ G.J. & ERISMAN J.W. (eds), 71-80. Elsevier, Amsterdam.
- [9] SUTTON M.A., **BURKHARDT J.K.**, GUERIN D., NEMITZ E., FOWLER D. (1998): Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmosphere exchange. *Atmospheric Environment*, **32**, 473-480.
- [10] **BURKHARDT J.**, DRECHSEL P. (1997): The synergism between SO₂ oxidation and manganese leaching on spruce needles – A chamber experiment. *Environmental Pollution*, **95**, 1-11.
- [11] EIDEN R., **BURKHARDT J.**, BURKHARDT O. (1994): Atmospheric aerosol particles and their role in the formation of dew on the surface of plant leaves. *Journal of Aerosol Science*, **25**, 367-376.
- [12] **BURKHARDT J.**, KAISER H., GOLDBACH H., KAPPEN L. (1999): Measurements of electrical leaf surface conductance reveal re-condensation of transpired water vapour on leaf surfaces. *Plant, Cell and Environment*, **22**, 189-196.
- [13] **BURKHARDT J.**, KOCH K., KAISER H.: Deliquescence of deposited atmospheric particles on leaf surfaces. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, **1**, 313-321.
- [14] **BURKHARDT, J.** (1994a): Dünne Wasserfilme auf Fichtennadeln und ihr Einfluß auf den Stoffaustausch zwischen Atmosphäre und Pflanze. *Bayreuther Forum Ökologie*, **9**, 1-135.
- [15] **BURKHARDT, J.** (1994b): Dünne Wasserfilme auf Fichtennadeln und ihr Einfluß auf den Stoffaustausch zwischen Atmosphäre und Pflanze. In: Gemeinsames Konzept der langfristigen Erfassung von Stofftransporten zwischen terrestrischen Ökosystemen und der Atmosphäre. *Berichte Forschungszentrum Waldökosysteme Göttingen, Reihe B 41*, 62-67.
- [16] **BURKHARDT J.**, EIDEN, R. (1994): Thin water films on coniferous needles. *Atmospheric Environment*, **28**, 2001-2011.
- [17] **BURKHARDT J.**, GERCHAU, J. (1994): A new device for the study of water vapour condensation and gaseous deposition to plant surfaces and particle samples. *Atmospheric Environment*, **28**, 2012-2017.

- [18] KLEMM O., **BURKHARDT J.**, GERCHAU J. (1999): Leaf Wetness: A Quantifiable Parameter in Deposition Studies. Proceedings of EUROTRAC Symposium '98: Transport and Chemical Transformation in the Troposphere, 238-242.
- [19] **BURKHARDT J.** (1995): Microscopic processes governing the deposition of trace gases and particles to vegetation surfaces. In: Acid Rain Research – Do we have enough answers? HEIJ G.J. & ERISMAN J.W. (eds), 139-148. Elsevier, Amsterdam.
- [20] CLEMENS J., **BURKHARDT J.**, GOLDBACH H. (1997): Abiogenic nitrous oxide formation on aerosols. *Atmospheric Environment*, **31**, 2961-2964.
- [21] EICHERT T., GOLDBACH H.E., **BURKHARDT J.** (1998): Evidence for the uptake of large anions through stomatal pores. *Botanica Acta*, **111**, 461-466.
- [22] EICHERT T., **BURKHARDT J.** (2001): Quantification of stomatal uptake of ionic solutes using a new model system. *Journal of Experimental Botany*, **52**, 771-781.
- [23] EICHERT T., **BURKHARDT J.** (1999): A novel model system for the assessment of foliar fertilizer efficiency. In: Proceedings of the 2nd International Workshop on Foliar Fertilization. April 4-10, 1999, Bangkok, Thailand, 41-54.
- [24] **BURKHARDT J.**, DREITZ S., GOLDBACH H.E., EICHERT T. (1999): Stomatal uptake as an important factor for foliar fertilization. In: Proceedings of the 2nd International Workshop on Foliar Fertilization. April 4-10, 1999, Bangkok, Thailand, 63-72.
- [25] **BURKHARDT J.**, SCHROTH G. (1999): Role of stomatal opening for the uptake of foliar fertilizers by tree crops in the humid tropics (Amazonia, Brazil). *Acta Horticulturae*, **531**, 181-183.
- [26] **BURKHARDT J.**, KAISER H., KAPPEN L., GOLDBACH H.E. The possible role of aerosols on stomatal conductivity for water vapour. *Basic and Applied Ecology*, **2**, 351-364.
- [27] **BURKHARDT J.** (1995): Hygroscopic salts on the leaf surface as a possible cause of forest decline symptoms. *Water, Air and Soil Pollution*, **85**, 1245-1250.

1 Einführung und Aufgabenstellung

Hauptthema dieser Habilitationsschrift ist die Überprüfung zweier Hypothesen, die durch eigene Ergebnisse im Bereich der Waldschadensforschung entstanden, und deren Entstehung in diesem ersten Kapitel nachskizziert wird. Kapitel 2 widmet sich an beispielhaften experimentellen Studien den Einzelprozessen, die den atmosphärischen Eintrag auf Blattoberflächen bestimmen und dort physikalisch-chemische Veränderungen bewirken. Als Schlüsselgröße wird dabei der Benetzungszustand der Oberfläche erkennbar, der durch die Vorgeschichte des Blattes in erheblichem Maße beeinflusst und in Kapitel 3 näher charakterisiert wird.

Damit werden die Unterschiede zwischen realen Blattoberflächen und dem idealisierten Modell eines auf einer unverschmutzten Blattoberfläche statisch ruhenden Wassertropfens deutlich. Letzteres hatte die in den letzten dreißig Jahren vorherrschende Auffassung begründet, die stomatare Aufnahme wässriger Lösungen in Blätter sei ausgeschlossen. Der experimentelle Nachweis für stomatare Aufnahme wird in Kapitel 4 anhand zweier Originalpublikationen dargestellt. Kapitel 5 schließlich beschreibt die Konsequenzen, die aus der Berücksichtigung der dynamischen Vorgänge auf der Blattoberfläche resultieren.

Struktur und Funktion von Blattoberflächen

Die Anpassung an die schnell wechselnden atmosphärischen Umweltbedingungen ist für die Pflanze von besonderer Bedeutung. Die wichtigsten Faktoren sind Niederschlagsmenge und -verteilung, Temperaturmittel und -extreme, Strahlungsintensität und Tageslänge. Doch wird beispielsweise auch eine längerfristige Anpassung an den CO₂-Gehalt der Luft durch Änderung der Stomatadichte vermutet (MANSFIELD, 1998).

Für höhere terrestrische Pflanzen ist die lebensnotwendigste Funktion die Aufrechterhaltung des Wasserhaushalts. Zum Schutz vor Austrocknung dient in erster Linie die Cuticula der Blätter, die durch Wachseinlagerungen sehr wasserundurchlässig ist (HOLLOWAY, 1994). Weniger als 5%, meist nur etwa 1-2% der Blattoberfläche wird von den Stomata gebildet, die über die Öffnungsweite den Gasaustausch regulieren und zeitgleich mit der Aufnahme von CO₂ aus der Umgebungsluft Wasserdampf an die Atmosphäre abgeben. Die hohe Bedeutung der Spaltöffnungen zeigt sich u.a. in dem komplizierten Regelkreis, der den Öffnungsgrad reguliert – Licht, Bodenwassergehalt, Blattwasserpotenzial, CO₂-Konzentration und Luftfeuchte stellen die bekannten Stellgrößen dar (JONES, 1998). Die Versorgung der photosynthetisch aktiven Bereiche mit Nährstoffen erfolgt überwiegend über die Wurzeln und den anschließenden Transport mit dem Transpirationsstrom in die Blätter, doch ist eine direkte Aufnahme über das Blatt ebenfalls möglich. Dies macht man sich bei der Blattdüngung zunutze. Sie wird besonders für die Mikronährstoffe ergänzend angewendet um akute Schäden zu beheben. Ein wichtiges Anwendungsgebiet sind auch trockene Regionen, wo durch reduzierte Transpiration der Nährstofftransport von den Wurzeln eingeschränkt ist (EI-FOULY et al., 1998).

Blattoberflächen sind häufig hydrophob, was für die Pflanzen vermutlich den Vorteil geringeren Pathogenbefalls bedeutet (BARTHLOTT & NEINHUIS, 1997). Der Grad der Wasserabstoßung wird bestimmt durch die Zusammensetzung und Oberflächenstruktur der Cuticula und wird meist durch eine Kontaktwinkelangabe quantifiziert. Auf der Hydrophobizität der Blattoberflächen und

dem stomatären Aufbau basiert auch die Aussage, dass eine stomatäre Aufnahme flüssigen Wassers in Spaltöffnungen unter natürlichen Bedingungen nicht möglich ist (SCHÖNHERR & BUKOVAC, 1972).

Die Benetzbarkeit von Blattoberflächen wird durch die Rauigkeit mit bestimmt (BARTHLOTT & NEINHUIS, 1998). Viele Blattoberflächen weisen eine Mikrostruktur durch epicuticuläre Wachse auf. Weitere Rauigkeiten auf höheren Skalen sind durch epidermale Strukturen und Cuticularfalten sowie durch Blatthaare gegeben. Letztere haben bereits eine Größe, die aus der blattnächsten („laminaren“) Grenzschicht des Blattes herausragt (SCHUEPP, 1993).

Oberhalb dieses Bereichs, in dem molekulare Diffusion der überwiegende Transportprozess ist, schließt sich die turbulente Atmosphäre an, in der der Transport durch räumlich ausgedehnte Turbulenzelemente (*eddies*) verläuft und um mehrere Größenordnungen effektiver ist als in der laminaren Schicht. Die Größe von Blättern sowie, erneut auf einer höheren Skala, eines Bestandes, bestimmen die Ausbildung weiterer Grenzschichten, innerhalb derer das Mikroklima noch teilweise durch die Pflanzen, v.a. deren Transpiration, beeinflusst wird.

Atmosphärischer Eintrag

Neben dem Austausch natürlicher Stoffe wie CO₂, H₂O, Terpene etc., findet Emission und Eintrag anthropogen erzeugter Partikel und Spurengase statt. Diese entstehen überwiegend bei industrieller Produktion, Verbrennungsprozessen und in der Landwirtschaft. Sie unterliegen teilweise dem Ferntransport und werden z.T. erst mehrere tausend Kilometer von ihrem Entstehungsort wieder abgelagert. Besonders lange Verweildauern in der Atmosphäre haben kleine Aerosolpartikel (0,1-1µm Durchmesser), die zu einem großen Teil aus Stickstoff (N)- und Schwefel (S)-Salzen bestehen (HEINTZENBERG, 1989). Die atmosphärischen Konzentrationen dieser Partikelklasse stiegen nach Jahrhunderte langer Konstanz in den letzten 150 Jahren stark an, wie sich aus Eisbohrkernen alpiner Gletscher und Grönlands in jüngster Zeit erkennen ließ (DOSCHER et al., 1996; LEGRAND & MAYEWSKI, 1997; KOERNER ET AL., 1999).

Nettoflüsse des Partikel- und Gasaustauschs können mit mikrometeorologischen Methoden innerhalb der Bestandesgrenzschicht gemessen werden (MONTEITH & UNSWORTH, 1990), entweder durch hochfrequente Konzentrationsmessung und gleichzeitige Turbulenzbestimmung (*eddy-covariance* bzw. *eddy-accumulation*; BAKER, 2000) oder durch Messung der Konzentrationsgradienten innerhalb dieser Schicht.

Die Rauigkeit des Bestandes und die Windgeschwindigkeit (MONTEITH & UNSWORTH, 1990) bestimmen die Effektivität des Austauschs mit der freien Atmosphäre, zu dessen Beschreibung ein Kopplungsfaktor Ω bestimmt werden kann (MCNAUGHTON & JARVIS, 1983).

Deposition und Waldschäden

Aufgrund ihrer starken Rauigkeit ist für (Nadel-)Wälder der atmosphärische Eintrag besonders hoch und damit vermutlich ein Grund für die seit etwa 25 Jahren auftretenden „neuartigen Waldschäden“ in Europa und dem Nordosten der Vereinigten Staaten, für die allgemein der Ferntransport von Luftschadstoffen (die Schäden treten häufig an höhergelegenen „Hintergrundstandorten“ fernab von Industriegebieten auf) verantwortlich gemacht wird (UNECE/CE, 1997). Trotz deutlicher Reduktion v.a. von SO₂ in den letzten Jahren gingen die Schadensniveaus kaum zurück (z.B. LÖBF, 2001). Hauptschadenssymptom der Waldschäden ist die Kronenverlichtung. Ausgedehnte Waldschadenserhebungen zeigen allerdings Korrelationen der Kronenverlichtung zu meist eher unspezifischen Faktoren, wie z.B. der relativen Transpiration

(Trockenheitsindex; UNECE/EC, 1997) oder der Mangankonzentration der Nadeln (TRIMBACHER et al., 1995).

Es besteht jedoch auch ein Zusammenhang der Kronenverlichtung mit dem Phänomen der sogenannten „Wachsverschmelzungen“ (TRIMBACHER & ECKMÜLLNER, 1997), wobei letztere ebenfalls eine Korrelation zur Luftverschmutzung aufweisen (RENTSCHLER, 1971; CROSSLEY & FOWLER, 1986; GRILL et al., 1987; PERCY ET AL., 1994). Diese Verschmelzungen werden überwiegend auf Koniferennadeln beobachtet, und bezeichnen das im Rasterelektronenmikroskop (REM) erkennbare Verschwinden kristalliner Wachs-Mikrostrukturen bei gleichzeitiger Zunahme amorpher Strukturen. Da sich dabei die Wachszusammensetzung nicht ändert, konnte kein chemischer Reaktionszusammenhang damit identifiziert werden. Beobachtet wurde allerdings eine Abnahme des Kontaktwinkels mit zunehmendem „Verschmelzungs“grad (TRIMBACHER et al., 1995).

Aufgabenstellung

Die Hydrophobizität von Fichtennadeln mit Kontaktwinkeln um 70° machte eine Beobachtung zunächst schwer erklärlich, die bei Messungen im oberen Kronenbereich von 40-jährigen Fichten auftrat. Der elektrische Leitwert, der entlang der Oberfläche von Fichtennadeln gemessen wurde, zeigte kontinuierlich eine hohe Korrelation zur relativen Luftfeuchte der Umgebungsluft, auch an trockenen Sommertagen (BURKHARDT & EIDEN, 1994). Aufgrund des Messprinzips (Widerstandsmessung) kam hierfür als Erklärung nur eine durchgängige Flüssigwasser Verbindung zwischen den 5 mm voneinander entfernten Elektroden auf der Nadeloberfläche in Frage.

Daraufhin durchgeführte Labormessungen bestätigten diesen Befund sowie die Eigenschaft „freien“ Wassers, in dem sich z.B. NH₃ lösen kann. Die Existenz solcher unsichtbaren „dünnen Wasserfilme“ und ihr Potenzial, Spurengasdeposition auf Vegetationsoberflächen zu beeinflussen, war bereits zuvor bei Laboruntersuchungen (van HOVE et al., 1989) und mikrometeorologischen Freilandmessungen (ERISMAN & WYERS, 1993) sehr wahrscheinlich geworden.

Als wahrscheinlichste Ursache für die Ausbildung dieser mikroskopischen Benetzung wurden abgelagerte atmosphärische Partikel auf den Nadeln identifiziert (EIDEN et al., 1994; BURKHARDT & EIDEN, 1994). Salzpartikel lagern frühzeitig Wasser an und lösen sich bereits bei Luftfeuchten deutlich unterhalb der Sättigung im Wasserdampf der Umgebungsluft („Deliquescenz“). Die natürliche Reinigung durch Niederschlag reicht normalerweise nicht aus um eine Akkumulation von Partikeln auf Blattoberflächen zu verhindern (WYTTEBACH & TOBLER, 1998).

Der Nachweis der Wasserfilme und die daraus resultierende veränderte Vorstellung über Vorgänge auf der Blattoberfläche führte zur Formulierung zweier Hypothesen (BURKHARDT, 1994). Sie bedeuten eine Modifizierung der für das „saubere Blatt“ bestehenden Vorstellungen:

1. Stomatäre Aufnahme von Wasser ist unter natürlichen Bedingungen möglich.
2. Deponierte Salze auf der Blattoberfläche wirken als Docht und führen zu erhöhter Transpiration der Pflanze bei gleicher stomatärer Öffnungsweite.

Die nachfolgenden Originalarbeiten galten der weiteren Untersuchung der genannten Vorgänge und der Überprüfung dieser Hypothesen.

2

Die Blattoberfläche als Widerstand

Blattoberflächen sind eine der Hauptsenken für die Deposition atmosphärischer Aerosolpartikel und Spurengase. In diesem Kapitel wird die Regulation des atmosphärischen Eintrags durch atmosphärischen Widerstand, Grenzschichtwiderstand und cuticulären Widerstand dargestellt, und die Akkumulation von Salzen auf der Blattoberfläche beschrieben. Teile der experimentellen Arbeiten von zwei dieser Arbeiten wurde bereits für die Dissertation (BURKHARDT, 1994) durchgeführt. Ihre Einbindung an dieser Stelle dient zur Einführung und Abrundung des Themas.

Originalarbeiten

- ANHANG 1** BURKHARDT J., SUTTON M.A., MILFORD C., STORETON-WEST R.L., FOWLER D. (1998): Ammonia concentrations at a site in southern Scotland from 2 yr of continuous measurements. *Atmospheric Environment*, **32**, 325-331.
- ANHANG 2** BURKHARDT J., PETERS K., CROSSLEY A. (1995): The presence of structural surface waxes on coniferous needles affects the pattern of dry deposition of fine particles. *Journal of Experimental Botany*, **46**, 823-831.
- ANHANG 3** BURKHARDT J., DRECHSEL P. (1997): The synergism between SO₂ oxidation and manganese leaching on spruce needles - A chamber experiment. *Environmental Pollution*, **95**, 1-11.
-

2.1 Übersicht: Stoffeintrag durch trockene Deposition

Die anthropogen verursachte Emission von Spurengasen und Aerosolpartikeln und der anschließende (Fern-)Transport können bei Eintrag in empfindliche Ökosysteme zu Störungen derselben führen. Die Deposition durch Regen hängt nahezu ausschließlich von der Blatorientierung und nicht von dessen Form ab und bewirkt durch Abtropfen die teilweise Reinigung der Blattoberflächen. Die trockene Deposition von Aerosolpartikeln und Spurengasen ist dagegen von der Blattform und –mikrostruktur sowie dem Benetzungszustand der Blattoberfläche abhängig und cuticulär (auf der Blattoberfläche) deponiertes Material verbleibt auf dem Blatt. Die Nebeldeposition steht im Hinblick auf Rezeptorabhängigkeit und Verbleib zwischen den zwei anderen Eintragsformen.

Die trockene Deposition bildet bei anorganischen Stickstoff- und Schwefelverbindungen in Europa einen überwiegenden Anteil am Gesamteintrag (UNECE/EC, 1997). Der gradienten-gesteuerte Transport zwischen Atmosphäre und Vegetation ist abhängig von der Effektivität des atmosphärischen Transports und dem Zustand der Vegetationsoberfläche (z.B. nass, Stomata geöffnet). Häufig wird, unter Vernachlässigung von Strukturparametern eines eventuell vorhandenen Pflanzenbestandes, ein *big leaf* - Modell angewandt.

Der Transport aus der freien Atmosphäre zur Blattoberfläche wird dabei als eine Widerstandsanalogie in Anlehnung an einen elektrischen Stromkreis beschrieben.

Der aerodynamische Widerstand R_a beschreibt den turbulenten Transport und wird im wesentlichen bestimmt durch die Windgeschwindigkeit und die Rauigkeit des Vegetationsbestandes (z.B. MONTEITH & UNSWORTH, 1990). Der Grenzschichtwiderstand R_b beschreibt den Transport durch die als laminar angesehene unterste Grenzschicht über der Blattoberfläche. Der Widerstand der Oberfläche selbst wird häufig parametrisiert als zwei parallele Widerstände R_s (Stomata) und R_c (Cuticula).

Neben den mikrometeorologischen Methoden werden zur Depositionsbestimmung in Ökosystemen beispielsweise die Kronenraumbilanz oder Blattabwaschverfahren eingesetzt, die die Deposition am natürlichen Rezeptor ermitteln. Dabei wird der kumulative Eintrag über einen längeren Zeitraum (meist Tage bis Wochen) erfasst. Dies beschreibt überwiegend den partikulären Eintrag, dessen korrekte Quantifizierung allerdings durch das Herauswaschen von Ionen aus dem Blatt (*leaching*) und teilweise durch Gasdeposition verfälscht wird. Durch Abwaschen von Blättern und Nadeln in natürlichen Beständen in der Schweiz wurden mittlere Belegungsmengen auf Blättern von ca. $0,5 \text{ mg g}^{-1} \text{ TG}$ für eine Reihe verschiedener Baum- und Straucharten ermittelt (WYTENBACH & TOBLER, 1998). Das bedeutet eine oberflächenbezogene Belegung von ca. $0,1 \text{ } \mu\text{g mm}^{-2}$, etwa 10% der Wachsmenge, und zeigt, dass eine Akkumulation von Partikeln auch durch reichlich fallende natürliche Niederschläge nicht verhindert wird.

Mit einer speziellen Art des Blattabwaschverfahrens, der Analyse von Tautropfen ließen sich auch Aussagen zum Einfluss der Mikrorauigkeit der Nadeln, zum ungefähren Anteil der Partikel an der Deposition und zum *leaching* ableiten (BURKHARDT & EIDEN, 1990; BURKHARDT, 1994).

Im Benetzungswasser auf der Blattoberfläche kann es zu chemischen Reaktionen und Rückkopplungsprozessen kommen, die den Oberflächenwiderstand für reaktive Spurengase bestimmen (FLECHARD et al., 1999). Die gegenseitige Titration (Codeposition) von SO_2 und NH_3 an Blattoberflächen und Aerosolen findet bei vergleichbaren Partialdrücken beider Spezies im Benetzungswasser statt (CAPE et al., 1998; SWARTZ et al., 1999), wobei der pH-Wert relativ konstant bleibt. Die Deposition des jeweils einzelnen Gases verursacht dagegen eine pH-Wert-Änderung, die die weitere Deposition hemmt. Säurepuffernd in der Benetzungslösung wirken vor allem Calcium, aber auch Kalium, Magnesium und Mangan, die durch *leaching* an die Blattoberfläche gelangen.

2.2 NH_3 - und SO_2 - Konzentration und aerodynamischer Widerstand

BURKHARDT J., SUTTON M.A., MILFORD C., STORETON-WEST R.L., FOWLER D. (1998): Ammonia concentrations at a site in southern Scotland from 2 yr of continuous measurements. *Atmospheric Environment*, 32, 325-331. [ANHANG 1]

Mit einem continuous-flow Ring-Denuder wurden über die Zeitdauer von zwei Jahren atmosphärische Ammoniak(NH_3)-Konzentrationen in einem ländlichen Gebiet nahe Edinburgh, Schottland, gemessen. Meteorologische Parameter und Schwefeldioxid(SO_2)-Konzentrationen wurden ebenfalls aufgezeichnet. Das arithmetische Mittel aller NH_3 -Konzentrationen war $1,4 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Entgegen dem geometrischen Mittel, bei dem ein Jahresgang mit den höchsten NH_3 -Konzentrationen im Sommer erkennbar ist, sind die

arithmetischen Mittelwerte im Frühjahr und Sommer am höchsten, worin sich der starke Einfluss einzelner Perioden mit sehr hohen Konzentrationen in diesen Jahreszeiten widerspiegelt. Abhängig von der Windrichtung, waren die NH_3 -Konzentrationen durch lokale Quellen oder durch Hintergrundkonzentrationen beeinflusst; dagegen deuteten die geometrischen Standardabweichungen der SO_2 -Konzentrationen auf entferntere Quellen hin.

Der Tagesgang von NH_3 - und SO_2 -Konzentrationen war abhängig von der Windgeschwindigkeit (u). Bei $u < 1 \text{ m s}^{-1}$, waren um die Mittagszeit die NH_3 -Konzentrationen am geringsten und die SO_2 -Konzentrationen am höchsten, während bei $u > 1 \text{ m s}^{-1}$ dieser Tagesgang für beide Gase wenig ausgeprägt war und die NH_3 -Konzentration ihr Maximum um 18 Uhr erreichte. Diese gegenläufigen Tagesgänge können durch das Zusammenwirken der Durchmischung der Grenzschicht mit lokalen NH_3 -Quellen und entfernten SO_2 -Quellen erklärt werden. Werden die Ammoniak-Daten mit *critical levels* und *critical loads* verglichen, so zeigt sich, dass die *critical levels* bei keiner Mittelungszeit überschritten werden. Dagegen wird die *critical load* für Stickstoff möglicherweise für Moor-Landschaftseinheiten in der Nähe des Messstandorts überschritten. Dies belegt, dass der langfristige Beitrag atmosphärischen Ammoniaks zur gesamten Stickstoffdeposition entscheidender ist als die Überschreitung des akuten Grenzwerts *critical level*.

Durch „Monitoring“ von Spurengas-Konzentrationen lassen sich im allgemeinen keine Aussagen über Transportprozesse ableiten, da normalerweise nur in einer Höhe und bei langen Mittelungszeiten gemessen wird. Monitoring dient eher der Charakterisierung eines Standorts in bezug auf die untersuchte Komponente, und dem Nachweis langfristiger Veränderungen. Die im vorliegenden Fall kombinierten Langzeit-Konzentrationsmessungen von NH_3 und SO_2 ließen daher keine Rückschlüsse über kurzfristig ablaufende Prozesse, z.B. Codeposition zu.

Eine Aussage über den atmosphärischen Einfluss auf Depositionsprozesse ergibt sich aber aus der Datenfilterung und Auswertung der meteorologischen Informationen. Die statistische Auswertung deutete auf überwiegend entfernte SO_2 -Quellen und vergleichsweise nahe NH_3 -Quellen hin. Hieraus ließ sich der Verlauf der Konzentrationsgradienten mit der Höhe ableiten: eine Abnahme der Konzentration mit der Höhe beim nahe emittierten NH_3 , dagegen ein umgekehrter Konzentrationsgradient beim entfernter emittierten SO_2 .

Bei Beschränkung der Datenauswertungen auf Zeitspannen hoher atmosphärischer Stabilität ($u < 1 \text{ m s}^{-1}$, nachts) blieben diese Gradienten erhalten (Abbildung 1). Tagsüber kam es vermutlich auch bei niedrigen Windgeschwindigkeiten zur konvektiven Durchmischung, und der resultierende NH_3 - und SO_2 -Transport führte zu gegenläufigen Tagesgängen der beiden Gase.

Nachts dürfte daher der hohe aerodynamische Widerstand die SO_2 -Deposition deutlich stärker behindern als die NH_3 -Deposition und für dieses Gas vermutlich gegenüber den anderen Depositionswiderständen überwiegen.

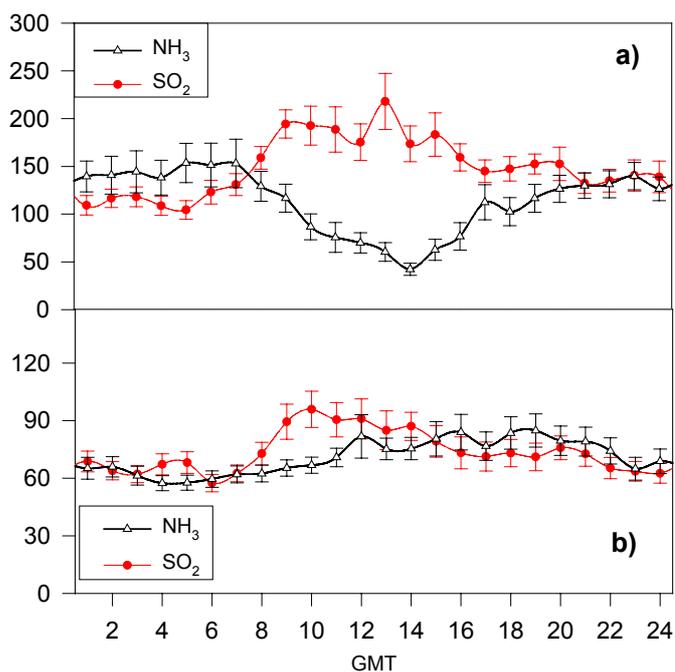


Abbildung 1 Tagesgang der SO_2 - und NH_3 -Konzentrationen für a) $u < 1 \text{ m s}^{-1}$ und b) $u > 1 \text{ m s}^{-1}$: Arithmetisches Mittel und Standardfehler, Datenerhebung über 2 Jahre.

2.3 Deposition von sub- μm -Aerosolen - der Grenzschichtwiderstand

BURKHARDT J., PETERS K., CROSSLEY A. (1995): The presence of structural surface waxes on coniferous needles affects the pattern of dry deposition of fine particles. *Journal of Experimental Botany*, 46, 823-831. [ANHANG 2]

Monodisperse Partikel (Durchmesser ca. $0,5 \mu\text{m}$) wurden mit einem Partikelgenerator erzeugt und mit einem fluoreszenten Farbstoff markiert. Die Partikel wurden in einen kleinen Windkanal eingeleitet, in dem sich einzelne Nadeln oder kleine Zweige von *Picea abies*, *Pinus sylvestris* und *Abies alba* befanden. Nach der Behandlung wurden die Nadeln fluoreszenzmikroskopisch untersucht und die räumlichen Verteilungsmuster der Partikeldeposition bestimmt.

Die Partikel lagerten sich bevorzugt in der Umgebung der Stomata der Nadeln ab. Hier ist auch die Mikrorauhigkeit der Nadeln aufgrund epicuticulärer Wachse am höchsten, wodurch die laminare Grenzschicht der Nadeln verringert wird. Atmosphärische Partikel mit weniger als $1 \mu\text{m}$ Durchmesser sind meist hygroskopisch, und der mögliche Effekt erhöhter Deposition dieser Partikel in Stomata-Umgebung wird diskutiert.

Die Partikelablagerung auf den strukturierten Oberflächenwachsen in Stomata-Umgebung war bei weitem höher als auf den Restbereichen. Dieser Befund traf für alle untersuchten Arten (Kiefer, Fichte, Tanne) zu. Dies scheint auf den ersten Blick vielleicht nicht überraschend: Die Rauigkeitselemente heben sich von der Oberfläche ab und müssten damit stärker dem Wind ausgesetzt sein. Es ist zu erwarten, dass Rauigkeitselemente wie etwa Blatthaare die Deposition von Partikeln verstärken (CHAMBERLAIN, 1967; BELOT & GAUTHIER, 1975). Doch im vorliegenden Fall war die Oberfläche aerodynamisch glatt und die Rauigkeitselemente ragten mit etwa 1 µm Höhe nicht aus der laminaren Schicht mit einer geschätzten Dicke von etwa 100 µm heraus. Die in den Turbulenzelementen mitgeführten Partikel dringen noch mit einem gewissen Impuls in die laminare Schicht ein, verlieren diesen aber mit Erreichen der „stopping distance“ und gelangen dann allein durch molekulare Diffusion bis zur Oberfläche. Wegen des kleinen Diffusionskoeffizienten von Partikeln ist R_b der entscheidende Widerstand für die Partikelgröße 0,1-1µm. Dies würde jedoch die scharfen Grenzen der Depositionsmuster nicht erklären. Es ist daher zu vermuten, dass ein weiterer Effekt zum Ergebnis beitrug: vereinzelt dringen turbulente Elemente in die Grenzschicht ein und lösen Ausgleichsbewegungen aus. Diese *near-wall-turbulences* oder *bursts* (WOOD, 1981; PETERS & EIDEN, 1992) führen zu stark erhöhtem Transport und könnten damit ursächlich für die Depositionsmuster gewesen sein.

Nebeltropfen unter ähnlichen Bedingungen lagerten sich ebenfalls bevorzugt im Bereich mikrostrukturierter Wachse von Koniferennadeln ab (JAGELS, 1991). Die hohen Depositionsraten im Umgebungsbereich der Spaltöffnungen lassen daher erwarten, dass auf Freiland-Nadelproben aus immissionsbelasteten Gebieten ebenfalls Partikel vorwiegend in Umgebung der Spaltöffnungen zu finden sind. Auf publizierten REM-Aufnahmen ist eine solche Anreicherung von Partikeln allerdings nicht erkennbar. Meist ist auf diesen nur der Depositionsort größerer (Staub)Partikel zu erkennen. Es ist daher denkbar, dass Partikel aufgrund nachgelagerter Deliquescenz und dem damit einher gehenden Konturverlust im REM-Bild nicht erkannt werden (s. Kapitel 3).

Die dokumentierten Depositionsmuster könnten dann Bedeutung erlangen, wenn es zu einer physiologischen Wirkung der Partikel auf die Pflanze käme. Da die Pflanze durch die Wachsmorphologie den Widerstand R_b passiv beeinflusst, sind drei hypothetische Überlegungen interessant:

- die Pflanze ist an gewisse atmosphärische Partikelkonzentrationen angepasst
- eine Überschreitung dieser Konzentrationen könnte eventuell schädlich für die Pflanze sein
- der Aerosoleintrag ist nicht nur im Hinblick auf seinen Prozentsatz am Gesamteintrag (10-20% für N- und S- Verbindungen; WYERS & ERISMAN, 1998) zu beurteilen, sondern muss aufgrund seiner spezifischen Wirksamkeit beurteilt werden.

2.4 Manganversorgung und SO₂- Deposition - der Oberflächenwiderstand

BURKHARDT J., DRECHSEL P. (1997):The synergism between SO₂ oxidation and manganese leaching on spruce needles – A chamber experiment. *Environmental Pollution*, **95**, 1-11. [ANHANG 3]

Vierjährige Fichtensetzlinge (*Picea abies* (L.) Karst) wurden in Sandtöpfe gepflanzt und mit Nährstofflösung versorgt. Drei Gruppen, die sich lediglich in der Manganernährung unterschieden (0,5 ppm, 2,5 ppm, 12,5 ppm), wurden gebildet. Nach drei Monaten wurden je 5 Individuen jeder Gruppe in eine Taukammer gebracht. In den nächsten sieben Wochen wurden die Bäume abends besprüht, die relative Luftfeuchte nachts erhöht, und die Tropfen wurden am nächsten Morgen wieder direkt von den Nadeln abgesammelt. Während der ersten drei Wochen dieser Periode wurden die Bäume mit HNO₃ (pH 3,4) besprüht, um die natürliche Pufferkapazität der Bäume zu verringern. Danach wurden die Bäume mit KCl (1 mM) besprüht, und NaHSO₃ wurde in die Kammer gegeben, was zu SO₂-Konzentrationen zwischen 50 und 150 µg m⁻³ führte. Nadel- und Wasserproben wurden analysiert.

Ca schien bei guter Ca-Versorgung der Pflanze das einzige als Puffer wirkende Ion zu sein. Es war ein hochsignifikanter Einfluss der Manganversorgung auf den Mangan Gehalt der Tropfen und der Nadeln zu beobachten, ebenso wie auf den Sulfatgehalt, den pH-Wert und die Calciumkonzentrationen der Tropfen. Die SO₂-Depositionsraten auf Bäume, die mit 12,5 ppm Mangan versorgt worden waren, war etwa doppelt so hoch wie die auf Bäume, die mit 0,5 ppm Mn versorgt worden waren.

Es wird gefolgert, dass dies auf das Zusammenwirken zwischen *leaching* von Mn²⁺-Ionen und der durch diese Ionen katalysierten SO₂-Oxidation zurückzuführen ist. Die Ergebnisse deuten auf eine positive Rückkopplung zwischen (moderater) Bodenversauerung und dem Eintrag von SO₂ und NH₃ in Ökosysteme hin.

Die (sichtbare) Benetzung von Blattoberflächen erhöht die cuticuläre Deposition wasserlöslicher Gase, wie speziell im Falle von SO₂ nachgewiesen wurde (FOWLER & UNSWORTH, 1974). Der cuticuläre Widerstand R_c wird nicht nur durch die Benetzung selbst, sondern auch durch die chemische Zusammensetzung der Benetzungslösung und häufig besonders durch den pH-Wert bestimmt (FLECHARD et al., 1999). Während die Lösung von SO₂ zunächst zur Bildung schwefeliger Säure führt und die hierbei verursachte pH-Wert-Absenkung weitere SO₂-Lösung und SO₂-Oxidation in flüssigen Aerosolen bereits frühzeitig hemmt, wird auf Blattoberflächen durch *leaching* basisch wirkender Kationen (v.a. Calcium, Magnesium, Kalium und Mangan) die Säurebildung abgepuffert (TURUNEN et al., 1994).

Die Untersuchungshypothese war, dass aufgrund der zweifachen Funktion von Mn²⁺-Ionen als Katalysator der wässrigen SO₂-Oxidation (MARTIN, 1984), und dem bekanntermaßen starken *leaching* dieser Ionen durch Säure ein positiver Rückkopplungseffekt zwischen beiden Prozessen auf den Nadeln auftreten kann.

Die mehr als doppelt so hohe SO₂-Deposition bei Bäumen der höchsten verglichen mit der niedrigsten Manganversorgungsstufe bestätigt dies. Es zeigte sich somit, dass auch die Ernährungssituation der Pflanze eine Änderung des cuticulären Widerstands R_c bewirken kann.

Oxidiertes SO₂ bleibt auch nach Verdunstung des Benetzungswassers als Sulfat auf der Blattoberfläche zurück. Es kommt also hier zu einer Akkumulation von Salzen, deren Zusammen

setzung davon abhängig ist, welches Kation die bei der Oxidation entstehende Schwefelsäure neutralisiert, was in den meisten Fällen NH_3 sein dürfte.

Freilandexperiment

Das vorgestellte, in einer Klimakammer erzielte Ergebnis wurde in einem noch nicht vollständig abgeschlossenen Freilandexperiment gemeinsam mit PD Dr. O. Klemm, BITÖK, Universität Bayreuth überprüft. Es wurde ein Kiefernbestand bei Bayreuth gefunden, der sich bei homogener Wuchshöhe in zwei Teilbestände mit deutlich differierenden Mangangehalten (Gruppenmittelwerte Faktor 2,2) unterteilen ließ. Mit Hilfe der Kronenraumbilanz wurden die Ioneneinträge in den Bestand ermittelt. Eine Analyse der Nadeln ergab außer den unterschiedlichen Mn-Gehalten, und gleichsinnigen, aber weniger stark unterschiedlichen Ca-Gehalten, noch hochsignifikante Unterschiede zwischen den 2 Gruppen beim ^{15}N -Gehalt (s. Abbildung 2). Die im Bestandesniederschlag gefundenen Werte zeigten ebenfalls signifikant erhöhte Sulfatkonzentrationen unter dem Teilbestand mit hohen Mangankonzentrationen der Nadeln.

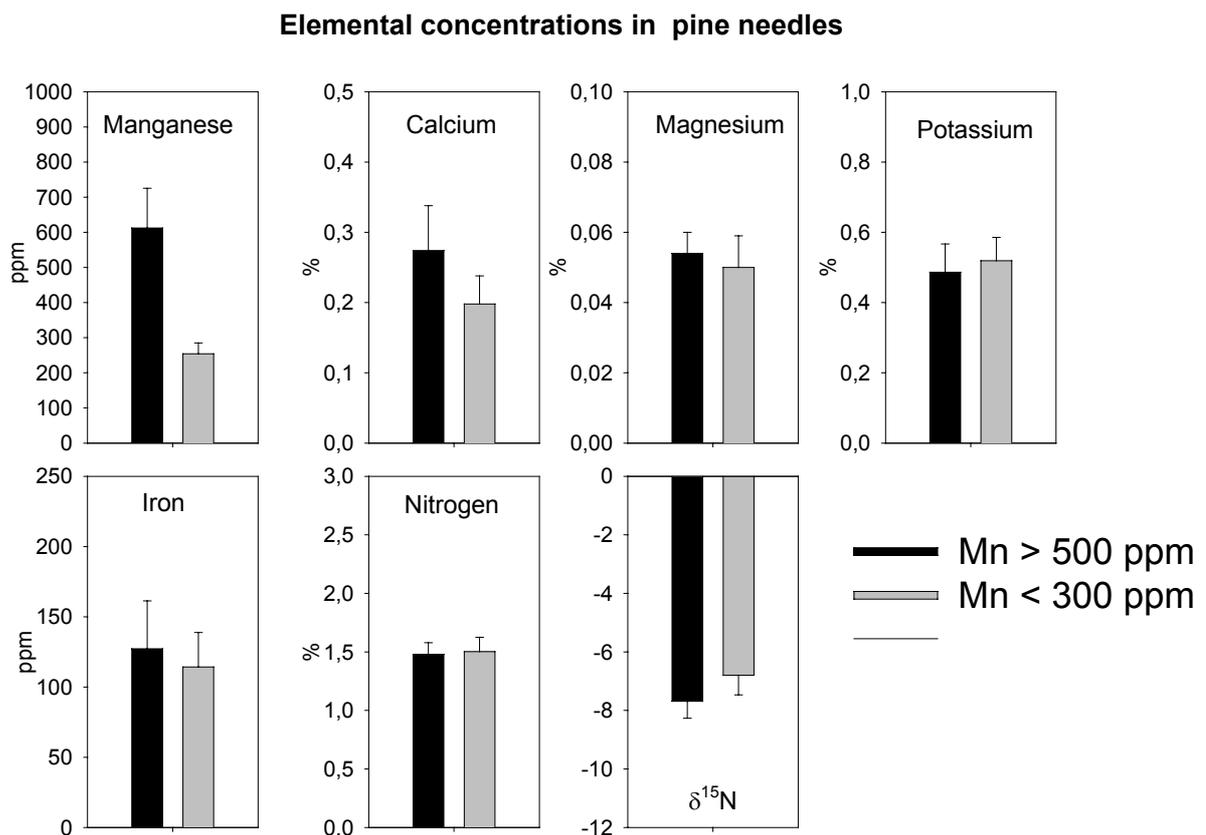


Abbildung 2 Vergleich der Nadelkonzentrationen von *Pinus sylvestris* in den zwei Teilbeständen mit unterschiedlicher Mn-Versorgung. Die Unterschiede zwischen Mn, Ca und $\delta^{15}\text{N}$ sind signifikant.

Die negativere $\delta^{15}\text{N}$ -Signatur der Nadeln der besser manganversorgten Gruppe deuten auf einen verstärkten Eintrag atmosphärischen Ammoniaks hin, da dieser deutlich negativere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Vergleich zum bodenbürtigen Stickstoff hat (BRUCKNER, 1996). Dies könnte auf die Neutralisierung der vermehrt produzierten Schwefelsäure auf diesen Nadeln durch NH_3 zurückzuführen sein.

Interessant in diesem Zusammenhang sind zwei ausgedehnte „Monitoring“-Studien, die einen statistischen Zusammenhang von Waldschäden mit der Mangan-Konzentration der Nadeln zeigten. An 25 „Hintergrundstandorten“ (nicht im Nahbereich von Emittenten) Österreichs wurde die Wachsqualität in der ersten Hälfte der neunziger Jahre nach einem normierten Verfahren klassifiziert. Eine statistische Analyse zum Zusammenhang der Wachsdegradation mit insgesamt 23 Umweltparametern (u.a. Nadelgehalte an S, P, K, Mg, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Cd, Pb, z.T. nach Jahrgängen getrennt; Höhe über NN, Bestandesalter, Kronenverlichtung) erbrachte signifikante Korrelationen der Wachsdegradation nur mit dem Mangangehalt und dem Schwefelgehalt der Nadeln, sowie mit dem durchschnittlichen Kronenverlichtungsgrad (TRIMBACHER et al., 1995; TRIMBACHER & ECKMÜLLNER, 1997).

In einer früheren, ähnlich umfangreichen Studie Ende der 80er Jahre an mittelalten Fichten in Hessen hatte sich ebenfalls der signifikanteste statistische Zusammenhang von Nadelverlusten der Bäume mit dem Mn-Gehalt der Nadeln ergeben. Die Mn-Gehalte lagen weit unterhalb toxischer Konzentrationen (GÄRTNER et al., 1990), so dass nur von einem indirekten Zusammenhang auszugehen ist.

Zur Erklärung der kausalen Zusammenhänge zwischen Schadsymptomen und physiologischen Parametern, die aus diesen Studien erkennbar sind, könnten die in dieser Schrift vorgestellten Ergebnisse einen Beitrag leisten. Neben der Wirkung des Mangan-Ernährungszustandes auf die Spurengasdeposition könnte eine evtl. als „Wachsverschmelzung“ gedeutete Anhäufung hygroskopischen Materials (s. Kapitel 3) über die „Dochtwirkung“ (s. Kapitel 5) dazu beitragen.

2.5 Fazit: Deposition und Akkumulation

Atmosphärische Turbulenzen, Oberflächenrauigkeit und Existenz und Zusammensetzung der Benetzungslösung wirken sich gemeinsam auf die Effektivität des atmosphärischen Eintrags aus. Aufgrund der Gesetzmäßigkeiten für die trockene Deposition kleiner Partikel und der verminderten Abwaschbarkeit ist auf Blattunterseiten mit verstärkter Akkumulation zu rechnen. Für den weiteren Austausch cuticulär deponierten Materials mit der Pflanze ist der Benetzungszustand ebenfalls bedeutsam. Allgemein wirken im Benetzungswasser atmosphärisch eingebrachte und pflanzenbürtige Stoffe zusammen, so dass es zu Reaktionen und ggf. zu Rückkopplungsprozessen wie zwischen SO_2 und Mangan kommen kann.

3 Blattoberfläche und Benetzung

Ein großer Anteil der auf der Blattoberfläche deponierten Spurenstoffe besteht aus hygroskopischen Salzen. Die zwei Arbeiten in diesem Kapitel beschreiben Lösung und Ausbreitung dieser Stoffe in der transpirationsbedingt erhöhten Luftfeuchte auf der Blattoberfläche, und sie charakterisieren die Bedingungen, die zur Entstehung von Wasserfilmen führen.

Originalarbeiten

ANHANG 4 BURKHARDT J., KAISER H., GOLDBACH H., KAPPEN L. (1999): Measurements of electrical leaf surface conductance reveal re-condensation of transpired water vapour on leaf surfaces. *Plant, Cell and Environment*, **22**, 189-196.

ANHANG 5 BURKHARDT J., KOCH K., KAISER H. (2001): Deliquescence of deposited atmospheric particles on leaf surfaces. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, **1**, 313-321.

3.1 Übersicht: Blattoberfläche, Benetzung und Wachverschmelzungen

Messung von Kontaktwinkeln

Als Maß für die Benetzbarkeit einer Blattoberfläche wird üblicherweise der Kontaktwinkel angegeben, der nach Aufsetzen eines Wassertropfens auf der Blattoberfläche ermittelt wird. Die Mehrzahl der bekannten Messungen des Kontaktwinkels liegt über 60°, häufig, vor allem bei krautigen Pflanzen werden mehr als 90° gemessen (NEINHUIS & BARTHLOTT, 1997). Kontaktwinkel unter 30° sind äußerst selten. Die meisten Blattoberflächen gelten daher als schlecht benetzbar oder hydrophob. Eine geringe Benetzbarkeit hat Vorteile für die Pflanze, v.a. im Hinblick auf den Pathogenbefall.

Die Kontaktwinkelmessung zur Charakterisierung von Blättern wird in der Botanik seit langem verwendet (z.B. FOGG, 1944). Eine Verringerung der Kontaktwinkel bei Luftverschmutzung wurde beobachtet (RENTSCHLER, 1971; CAPE, 1983; GRILL et al., 1987; TURUNEN et al., 1994; PERCY et al., 1994), zudem korrelierte die Kontaktwinkel-Abnahme mit einem Anstieg der „Wachverschmelzungen“ auf Nadeln. Diese scheinen wiederum mit dem primären Merkmal der Waldschäden, dem Nadelverlust, in Zusammenhang zu stehen (TRIMBACHER et al., 1995; TRIMBACHER & ECKMÜLLNER, 1997).

Der Kontaktwinkel ist jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen eine verlässliche Größe. Seine physikalische Definition bezieht sich auf ideal homogene, staubfreie, glatte Oberflächen, auf denen ein homogener Tropfen ohne feste Bestandteile statisch aufliegt.

Der Kontaktwinkel ergibt sich dann mit der Youngschen Gleichung aus der Summierung der vektoriellen Oberflächenenergien der drei beteiligten Komponenten Festkörper, Flüssigkeit und Luft.

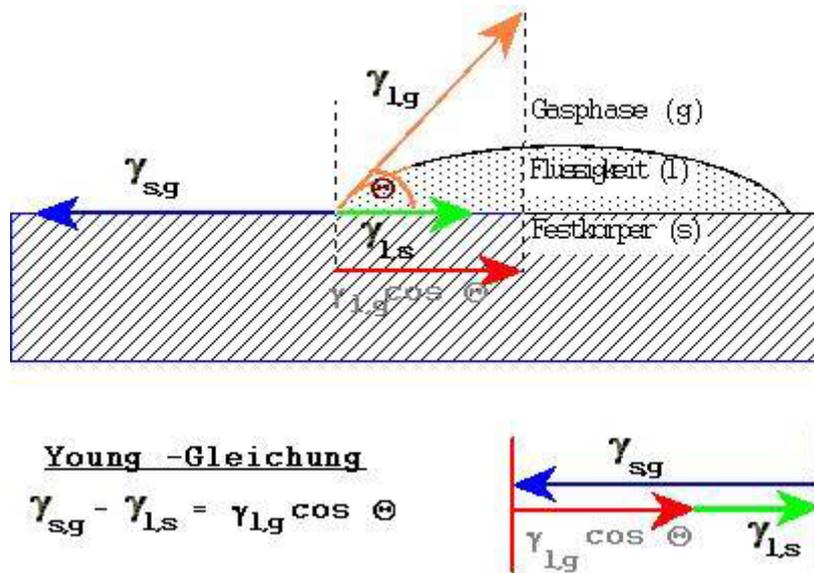


Abbildung 3 Abbildung zur Youngschen Gleichung

Die Differenz $\gamma_{s,g} - \gamma_{l,s}$ ist stets größer Null, und wird Benetzungsspannung genannt. Der Winkel Θ ist der Rand-, Kontakt- oder Benetzungswinkel ($0^\circ < \Theta < 180^\circ$).

In der Realität ergeben sich Abweichungen von diesem Verhalten durch

- Rauigkeit der Oberfläche
- Heterogenität der Oberfläche (Chemisch, Fehlstellen)
- Zusammensetzung der Benetzungsflüssigkeit (Kolloide, Salze, Tenside)
- Veränderungen des benetzten Untergrundes mit der Zeit.

Der Rauigkeitseinfluss wird durch die Wenzelgleichung

$$\cos \Theta_{\text{gem.}} = r \cdot \cos \Theta$$

beschrieben, die beinhaltet dass der Kontaktwinkel noch besonders durch die Rauigkeit r der Oberfläche festgelegt ist. Der gemessene Kontaktwinkel, $\Theta_{\text{gem.}}$, d.h. der Randwinkel des Wassertropfens auf der Oberfläche, wird um den Faktor r verstärkt. Idealglatte Oberflächen haben ein $r=1$, bei realen Oberflächen ist r immer größer als 1.

Unbenetzbare Oberflächen werden also durch Rauigkeiten unbenetzbarer, benetzbare werden leichter benetzbar. Es scheint jedoch auch von dieser Gesetzmäßigkeit Ausnahmen zu geben (HERMINGHAUS, 2000).

Der Rauigkeitseinfluss liegt auch dem sogenannten Lotuseffekt (BARTHLOTT & NEINHUIS, 1997) zugrunde: leichtes Abfließen des Wassers durch Hydrophobie und Rauigkeit der Oberfläche sowie die geringe Kontaktfläche/Adhäsion aufliegender Partikel führen zu Adsorption und Aufnahme der Partikel in den Wassertropfen und gemeinsames Abfließen.

Heterogenitäten der Oberfläche führen dazu, dass der makroskopisch gemessene Kontaktwinkel eines Tropfens mikroskopisch gesehen weit heterogener ist und der Tropfenrand z.B. Sägezahnmuster aufweist (DECKER et al., 1999). Chemische Heterogenitäten der Oberfläche verursachen Hysterese zwischen fortschreitendem und rückschreitendem Kontaktwinkel. Dazwischen sind auch metastabile Zustände möglich (DECKER et al., 1999; DE GENNES, 1985).

Eine weitere Abweichung tritt dann auf, wenn nicht reines Wasser, sondern eine Suspension auf die Oberfläche aufgesetzt wird. Es tritt ein „Anheften“ (*pinning*) der Kontaktlinie des Tropfens beim Eintrocknen auf (DEEGAN, 2000), wie es bei eintrocknenden Kaffeetropfen (DEEGAN et al., 1997; BALL, 1997), aber auch bei (konzentrierten) Salzlösungen beobachtet werden kann: Das im ursprünglichen Tropfen einheitlich verteilte Material konzentriert sich beim Eintrocknen am Rand des Tropfens auf und es entstehen Ringe. Die Erklärung hierfür ist, dass der Tropfenrand zunächst an einer Heterogenität der Oberfläche „festgehalten“ wird („*pinning*“). Das dort verdunstende Wasser wird durch Wasser aus dem Inneren des Tropfens ersetzt („Kapillarfluss“). Dieses bringt weitere Fremdsubstanz mit, die bei Verdunstung ebenfalls zurückbleibt, so dass das Material ringförmig akkumuliert (BALL, 1997). Dabei nimmt der Kontaktwinkel des Tropfens kontinuierlich ab.

In gesättigten Salzlösungen führt die Wiederholung dieses Prozesses zum „Salzkriechen“: An der randlichen Ablagerung eines eingetrockneten Salztropfens beginnt die erneute Kondensation und das im dabei entstehenden Tropfen gelöste Salz diffundiert zu den Tropfenrändern und führt zu weiterer Ausbreitung. Durch den wiederholten Prozess kommt es zu lateralem Transport und zum Fortschreiten der Salzfront. Einzelne Salzpartikel können auf diese Weise zu einer durchgängigen Kruste zusammenwachsen.

Kontaktwinkelabhängigkeit auf Blättern

Es ist bekannt, dass auch die Kontaktwinkel auf Blättern und Nadeln von einer Reihe von Faktoren beeinflusst werden. Gefunden wurden Abhängigkeiten vom Grad der Luftverschmutzung (STASZEWSKI et al., 1994), vom Turgor des Blattes (FOGG, 1944; CAPE, 1994), vom Alter (CAPE, 1983; STASZEWSKI et al., 1994), vom pH-Wert des Tropfens und der Besiedelung des Blattes durch Mikroorganismen (KNOLL & SCHREIBER, 2000). Um Kontaktwinkel-Messungen auf Blättern reproduzierbar und vergleichbar zu machen, wurde daher die Standardisierung folgender Faktoren empfohlen: Tropfengröße, Luftfeuchte, Zeitdifferenz zwischen Aufsetzen und Messung, Tageszeit (JAGELS, 1994).

Deliquescenz von (abgelagerten) Aerosolen

Ammonium und Sulfat bilden im kontinentalen, außerstädtischen Bereich zusammen etwa die Hälfte der Masse durchschnittlicher atmosphärischer Partikel mit Durchmessern zwischen 0,1 und 1 μm (HEINTZENBERG, 1989). Diese Salze sind bei relativen Luftfeuchten oberhalb des Deliquescenzpunktes gelöst. Dabei handelt es sich um die Angabe der relativen Luftfeuchte, oberhalb derer sich das betreffende Salz aufgrund seiner Hygroskopizität im Wasserdampf der Umgebungsluft auflöst. Der Deliquescenzpunkt von NH_4HSO_4 liegt bei etwa 40% rF, derjenige von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei etwa 80% rF, bei jeweils nur geringer Temperaturabhängigkeit.

Auf Blattoberflächen befinden sich die Salze (und solche, die erst dort entstehen, z.B. durch SO₂-Oxidation) häufig in einer Umgebung erhöhter relativer Luftfeuchte. Sie entsteht durch die pflanzliche Transpiration und die dadurch verursachte lokale Anreicherung des Wasserdampfes in der Grenzschicht des Blattes. Auf die Beteiligung deliqueszenter Partikel bei der Bildung dünner Wasserfilme wurde bereits hingewiesen.

Die nachfolgende Tabelle 1 gibt ein Beispiel für die Veränderung von Sättigungsdefizit und relativer Luftfeuchte bei Temperaturänderung und konstantem Absolutwassergehalt der Luft. Es lässt sich erkennen, dass auch noch bei erheblichem Sättigungsdefizit mit deliqueszenten Salzen auf der Blattoberfläche zu rechnen ist. Im Falle einer transpirierenden Blattoberfläche kommt es in der Grenzschicht lokal zur Erhöhung der Luftfeuchte, so dass der flüssige Zustand auch bei niedrigeren Umgebungsluftfeuchten noch möglich ist. Die Benetzungsdauer erhöht sich zusätzlich noch durch die Möglichkeit metastabiler Zustände, die durch eine Hysterese zwischen Deliqueszenz und Effloreszenz (Auskristallisation) zustande kommen können.

Tabelle 1 *Wasserdampfdruckdefizit w_s und Lösungszustand zweier Salze (flüssig, wenn $DQ < rF$) bei unterschiedlicher Blatt- und Lufttemperatur, ausgehend von 10°C und 80% rF und bei Beibehaltung der absoluten Luftfeuchte (aus BURKHARDT et al., 1999).*

	Blatt- und Lufttemperatur (°C)		
	10	20	30
Relative Luftfeuchte (%)	80	43	30
w_s , Wasserdampfdruckdefizit innerhalb der laminaren Grenzschicht (mmol mol ⁻¹)	2.5	13.2	32.0
Deliqueszenzpunkt von NaNO ₃ (% r.h.)	78	75	73
<i>Gleichgewichtszustand von NaNO₃</i>	<i>flüssig</i>	<i>fest</i>	<i>fest</i>
Deliqueszenzpunkt von NH ₄ HSO ₄ (% r.h.)	40	38	36
<i>Gleichgewichtszustand von NH₄HSO₄</i>	<i>flüssig</i>	<i>flüssig</i>	<i>fest</i>

Obwohl deliqueszente Partikel auf Blattoberflächen häufig vorkommen müssten, sucht man Angaben hierzu in Publikationen mit rasterelektronischen Aufnahmen fast vergebens. Beschrieben wurden entweder die gut erkennbaren Staub- und Flugascheablagerungen oder größere Kristalle. EDX-Untersuchungen, die anhand der charakteristischen Röntgenstrahlung Elementanalysen mit dem Rasterelektronenmikroskop ermöglichen, lassen auf Blättern erst ab

Schichtdicken von etwa 1 μm einen sicheren Nachweis zu. Es ist daher denkbar, dass deliqueszente Aerosole häufig nicht als solche erkannt wurden.

3.2 Transpirierter Wasserdampf kondensiert auf der Blattoberfläche

BURKHARDT J., KAISER H., GOLDBACH H., KAPPEN L. (1999): Measurements of electrical leaf surface conductance reveal re-condensation of transpired water vapour on leaf surfaces. *Plant, Cell and Environment*, 22, 189-196. [ANHANG 4]

Auf Blattoberflächen von Ackerbohne (*Vicia faba*) und Giersch (*Aegopodium podagraria*) wurde kontinuierlich der elektrische Leitwert λ gemessen. λ stieg und fiel gleichsinnig mit Änderungen der Luftfeuchte, wobei bei Kreisführung der relativen Luftfeuchte (90%-20%-90% rF) eine Hysterese auftrat. Nach Behandlung mit NaNO_3 Aerosolen kam es zu einem spontanen Anstieg von λ bei 73 % rF, was dem Deliqueszenzpunkt des Salzes entspricht.

Bei konstanter rF wurden Transpiration und elektrischer Leitwert unbehandelter Blätter gleichzeitig bestimmt, während photosynthetisch wirksame Photonenflussdichte und CO_2 -Konzentration der Umgebungsluft verändert wurden, um Änderungen der stomatären Öffnung herbeizuführen. Bei 35% rF führten Licht- und CO_2 -Veränderungen für *Vicia faba* Blätter zu einer starken Korrelation zwischen stomatärem Leitwert (g_s) und λ . Dies war auf der Blattunterseite ebenfalls der Fall bei 90%, 75%, 60%, 45% und 25% rF, jedoch nicht auf der astomatären Oberseite der Blätter von *Aegopodium podagraria*.

Die Korrelation zwischen g_s und λ für stomatäre Blattoberflächen zeigt die Existenz eines Gleichgewichts zwischen Wasserdampf der Umgebungsluft und Flüssigwasserphase auf bzw. in der Cuticula. Dieses Gleichgewicht wird durch transpirierten Wasserdampf beeinflusst, der die Luftfeuchte innerhalb der Grenzschicht beeinflusst. Aus unseren Ergebnissen lässt sich ableiten, dass es zur Kondensation transpirierten Wasserdampfs an Salzen auf der Blattoberfläche bzw. Sorption an der Cuticula kommt.

Der Nachweis dünner Wasserfilme auf Fichtennadeln war eine Folgerung aus der schnellen Reaktion des elektrischen Leitwerts auf Veränderungen der Umgebungsluftfeuchte. Dieser Reaktion des elektrischen Leitwerts war bisweilen ein langsames Signal überlagert, dessen Verlauf auf einen stomatären Einfluss hindeutete (BURKHARDT, 1995). Diese Vermutung wurde nun in einer Küvette zur Messung des Gaswechsels an Blättern von Ackerbohnen untersucht. Dabei wurde parallel zur Transpiration der elektrische Leitwert auf der Blattoberfläche gemessen. Bei Gaswechsellmessungen in der Küvette wird die relative Luftfeuchte konstant gehalten, die Transpiration des Blattes wird über die zur Konstanthaltung der Feuchte benötigte Zufuhr getrockneter Luft bestimmt. Bei alleiniger Abhängigkeit des elektrischen Leitwerts von der Umgebungsluftfeuchte hätte also mit den Benetzungssensoren ein konstanter Leitwert gemessen werden müssen.

Die Messungen zeigten dagegen eine sehr enge Korrelation zwischen Blattbenetzung (elektrischer Leitwert λ) und stomatärer Leitfähigkeit (g_s). Dies geschah sowohl dann, wenn die stomatäre Leitfähigkeit durch Licht als auch wenn sie durch die CO_2 -Konzentration der Küvettenluft beeinflusst wurde (der CO_2 -Gehalt lag dabei immer über dem Kompensationspunkt, um das Einsetzen von Atmung bei der Pflanze zu vermeiden).

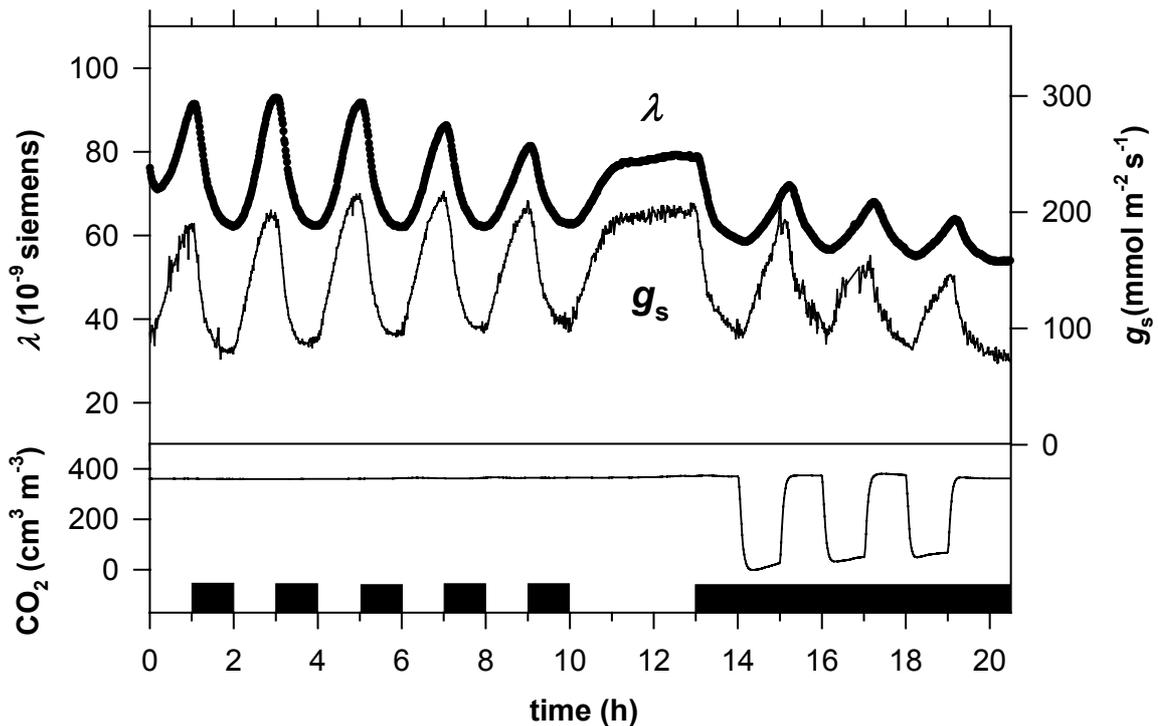


Abbildung 4 Parallele Änderungen des elektrischen Leitwerts λ mit der stomatären Leitfähigkeit g_s bei Licht- und CO_2 -Veränderung (schwarze Balken = Dunkelheit) (Aus: BURKHARDT et al., 1999).

Dieser Prozess wurde bereits bei ca. 25% rF beobachtet. Ein sehr unterschiedlicher Verlauf des elektrischen Leitwerts bei paralleler Messung auf Unterseite und astomatärer Oberseite von Gierschblättern belegte zusätzlich den stomatären Einfluss und die Re-Kondensation transpirierten Wassers auf der Blattoberfläche.

Ein kausaler Zusammenhang kann aus dieser Korrelation deshalb abgeleitet werden, weil es sich um zwei völlig unabhängige Messprinzipien handelte: Die Messapparatur für den elektrischen Leitwert reagiert nur auf flüssiges Wasser. Die stomatäre Leitfähigkeit wird indirekt über die Messung des transpirierten Wasserdampfs berechnet. Dies kann nur bedeuten, dass in Abhängigkeit von der Spaltöffnungsweite flüssiges Wasser auf der Blattoberfläche (evtl. auch in deren oberster Schicht) kondensiert und bei nur geringen zeitlichen Verzögerungen wieder verdunstet.

Unter Freilandbedingungen ist die Wassersorption an Salzen der wahrscheinlichste Grund für das Phänomen der Wasserfilme. Wie eine solche Salzbrücke aussehen und wie sie entstehen kann, zeigte sich bei Behandlung eines Bohnenblattes mit diskreten, fluoreszenten sub- μm -Aerosolen (Uranin = Natrium-Fluorescein; Deliqueszenz bei ca. 75% rF). Die Besprühung fand unter windstillen Bedingungen statt, die Ursprungspartikel hatten ihr Verteilungsmaximum bei ca. 0,8 μm Durchmesser. Der Vergleich zwischen fluoreszenzmikroskopischem (FM) und rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen belegt, dass aus diskreten Einzelpartikeln kontinuierliche Salzkrusten auf der Blattoberfläche entstanden sind, ohne dass die Blätter zu irgendeinem Zeitpunkt sichtbar benetzt gewesen wären. Diese Krusten, die hier linienförmige Strukturen aufweisen, geben eine genauere Vorstellung des Aussehens von Wasser"filmen" – kontinuierliche Salzkrustenverbindungen zwischen den Elektroden, die nicht die gesamte Oberfläche bedecken müssen, sondern wie hier linienförmige „filamentöse“ Strukturen von fraktaler Dimension aufweisen können. Dabei hätte eine Betrachtung der REM-Aufnahme alleine eine

sichere Detektion des Partikelmaterials nicht ermöglicht, da die Kruste ein weitgehend amorphes Erscheinungsbild aufweist.

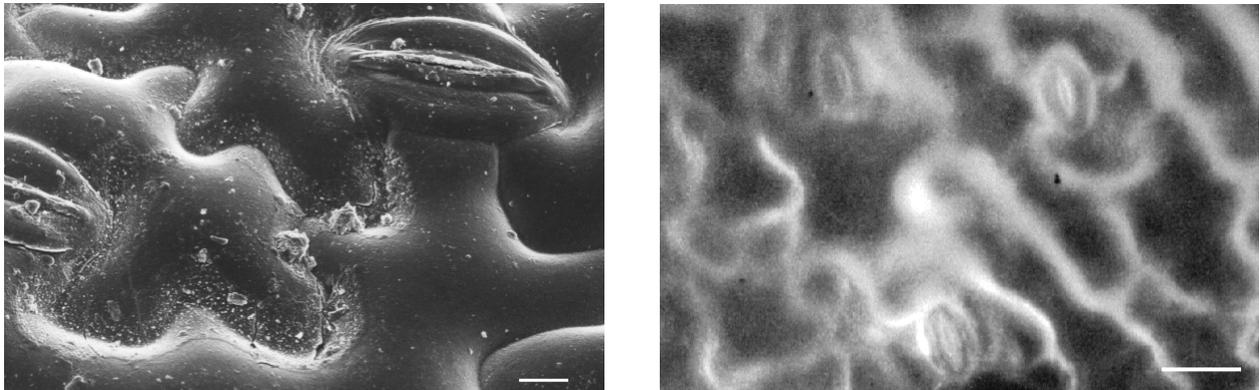


Abbildung 5 links: (Kryo-)REM-Aufnahme eines Bohnenblattes nach Behandlung mit Sub- μm Uranin Aerosol. Maßstab $10\mu\text{m}$.
rechts: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme eines anderen, auf die gleiche Weise behandelten Blattes. Maßstab $50\mu\text{m}$.

Bei „Wasserfilmen“ muss es sich also nicht um flächig deckende Filme handeln, sondern es können auch Salzkrusten- „Filamente“ aus zunächst einzelnen Salzpartikeln entstehen und kontinuierliche Verbindungen im makroskopischen Maßstab zwischen den Elektroden herstellen. Das Leitwertsignal reagiert dann empfindlich auf Kondensation an diesen Salzkrusten, wobei der kondensierende Wasserdampf das aus der Transpiration oder der Umgebungsluftfeuchte stammen kann. Bei Anwesenheit von Salz werden lokal die hydrophoben Eigenschaften der ursprünglichen Blattoberfläche in ihrer Wirksamkeit abgeschwächt. Auch bei den Messungen auf Fichtennadeln (BURKHARDT & EIDEN, 1994), wo die Aerosole aus trockener Deposition bzw. Resten eintrocknender Regen- und Nebeltropfen stammten, dürfte dies nicht anders gewesen sein.

3.3 Deliqueszente Partikel auf Blattoberflächen

BURKHARDT J., KOCH K., KAISER H. (2001): Deliquescence of deposited atmospheric particles on leaf surfaces. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 1, 313-321. [ANHANG 5]

Ein großer Teil der auf Blattoberflächen abgelagerten Aerosole besteht aus hygroskopischem Material. Da es sich in einer Umgebung mit hoher Luftfeuchte befindet, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass es sich in dem vom Blatt transpirierten Wasserdampf auflöst. Es werden mikroskopische Beobachtungen an Buchen-, Kohlrabi- und Holunderblättern dargestellt, die in partikelfreier Umgebung aufgewachsen und/oder mit einer definierten Partikelbelastung behandelt worden waren. Die Ausbreitung deliqueszenter Partikel, die Bildung von Salzkrusten und das Umhüllen von und durch Wachse wurde beobachtet. Deliquescenz von NaNO_3 -Partikeln (Deliquescenzpunkt 74% rF bei 25°C) wurde bei 35% rF der Umgebungsluft beobachtet, was den Einfluss der Grenzschicht deutlich macht.

Aerosole auf Blattoberflächen sind schwierig zu identifizieren, da durch deliqueszente Partikel und „Salzkriechen“ ähnliche Muster entstehen können. Diese Schwierigkeit ist besonders wichtig für Blätter aus natürlicher Umgebung, wenn ausschließlich Rasterelektronenmikroskopie benutzt wird. Die beobachteten Muster könnten denen ähnlich erscheinen, die in der Waldschadensforschung als Wachsverschmelzungen beschrieben wurden. Zwischen deliqueszenten Partikeln und der Apoplastenlösung bilden sich starke Gradienten aus und fördern cuticuläre und stomatäre Aufnahme.

Auf den hier betrachteten Blattoberflächen war die Art der Kontamination bekannt, sie ließ sich also auch bei geringer Auffälligkeit im REM-Bild noch relativ sicher detektieren, zumal bei den Buchen- und Kohlrabi-Blättern ein partikelfreier Standard vorlag.

Auf *Sambucus* wurde der Partikeleinfluss durch die Tropfenentstehung deutlich: Die Beobachtung eines flüssigen Tropfens auf der Oberfläche eines mit NaNO_3 -Aerosol besprühten *Sambucus*-Blattes bei konstanter Küvettenfeuchte von 35% rF zeigt deutlich die Unterschiede zwischen Umgebungsluft- und Grenzschichtfeuchte. Abgesehen von einigen klar erkennbaren großen Partikeln werden die vermutlich ebenfalls aus der atmosphärischen Deposition stammenden Krusten auf Buchenblättern erst im Vergleich zu völlig partikelfreien Blättern als solche identifizierbar. Bei den Kohlrabi-Blättern ist ebenfalls die Kenntnis der Kontaminationsquelle nötig, um die deliqueszenten NH_4HSO_4 -Partikel zuordnen zu können. Die Ausbreitung dieses Salzes durch Verlaufen auf ausgesprochen hydrophoben Oberflächen (Kontaktwinkel $> 160^\circ$) zeigt die Schwierigkeit, eine solche Kontamination unter normalen Bedingungen zuzuordnen, und die Möglichkeit der Mikrogenetzung auf äußerst hydrophoben Oberflächen. Es stellt sich die Frage, wieweit solche Kontaminationen in der Vergangenheit immer richtig erkannt wurden.

Natürlich ist es geradezu vermessen, die seit etwa 30 Jahren als „Wachsverschmelzungen“ beschriebenen und untersuchten amorphen Strukturen auf Nadeloberflächen als solche in Frage zu stellen und als Ursprung deliqueszente Salze aus der trockenen Deposition zu vermuten. Dennoch fanden sich auch bei längerem Literaturstudium keine zwingenden Gründe gegen diese Sichtweise. Jede der beschriebenen Strukturen: Verkürzung, Verdickung, Verschmelzung, Krustenbildung (CROSSLEY & FOWLER, 1986), Risse (BYTNEROWICZ et al., 1987), verschmälerte Stomata, bedeckte Stomata (TURUNEN & HUTTUNEN, 1990a), das Versinken von Wackskristallen und die unspezifische amorphe Form könnten durch deliqueszente Salze entstanden sein. Dies gilt um so mehr, wenn sich das Salz im Bereich mikrostrukturierter Wachse besonders stark ablagert (BURKHARDT et al., 1995). In fast allen Fällen, in denen Wachsverschmelzungen künstlich erzeugt wurden (mit Ausnahme reiner Ozonbehandlungen, doch hier sind die Angaben über ein Auftreten von Wachsverschmelzungen sehr widersprüchlich; TURUNEN & HUTTUNEN, 1990b) hätte diese auch durch Salz entstehen können, das beispielsweise bei Eintrocknen saurer Nebeltropfen zurückblieb oder sich erst auf der Oberfläche bildete (z.B. mit NH_3 aus Laborluft). Besonders eindeutig wird diese Sichtweise in den Fällen unterstützt, wo eine gemeinsame NH_3/SO_2 -Begasung Wachsverschmelzungen erzeugte (DUECK et al., 1990) oder diese bei Kontamination mit NaCl entstanden (KRAUSE, 1982; TURUNEN & HUTTUNEN, 1990). Auch die Abnahme der Kontaktwinkel mit zunehmendem Alter und Wachsverschmelzung (CAPE, 1983; CAPE, 1986; TURUNEN & HUTTUNEN, 1990b) könnte durch deliqueszente Salze auf der Oberfläche hervorgerufen sein.

Dagegen wurde trotz vieler Ansätze keine verantwortliche chemische Reaktion gefunden welche die Verschmelzungen erklären könnte. Die Wachsmenge und –zusammensetzung waren trotz der veränderten Struktur meist nicht betroffen, auch nicht die Menge des sekundären Alkohols Nonacosan-10-ol, der die Wachsröhren aufbaut (JEFFREE et al., 1975;

JETTER & RIEDERER, 1994). Es wurde daher spekuliert, dass die durch natürliche Alterung oder Verschmutzung verursachte Erosion der epicuticulären Wachsstruktur nicht unbedingt chemische Veränderungen bedeutet, sondern eher einen Wechsel darstellen könnte von einer thermodynamisch labilen Röhrenform des Wachses zur stabileren Plattenform (RIEDERER et al., 1994).

3.4 Fazit: Wasserfilme und Salzkrusten

Blattoberflächen verändern sich unter dem Einfluss der trockenen Deposition. Dabei handelt es sich vermutlich um einen kontinuierlichen und lang andauernden Prozess, der sich allein aus den physikochemischen Bedingungen auf der Blattoberfläche ableiten lässt: Die erhöhte Luftfeuchte, die durch die Transpiration an der Blattoberfläche entsteht, übersteigt die Deliqueszenzpunkte der meisten Salzpartikel, zumindest in der näheren Stomataumgebung. Daher kann auf eine fast kontinuierliche Mikrobenetzung geschlossen werden. Die gelösten Ionen breiten sich aus und die konzentrierten Salzlösungen „benetzen“ mikroskopisch auch die Wachse eines makroskopisch völlig unbenetzbaren Kohlrabiblatts. Die Ausbreitung ursprünglich isolierter Salzpartikel führt so zu größeren, zusammenhängenden, hydrophilen und hygroskopischen Bereichen, die in der Summe und auf längere Sicht die makroskopisch zu messenden Wasserfilme erklären können.

Große, makroskopisch gemessene Kontaktwinkel müssen dem nicht widersprechen, da sie eine Momentaufnahme darstellen und über einen größeren Bereich „mitteln“. Auf stark von Partikeldeposition betroffenen Nadeln gehen sie allerdings auch zurück (NEINHUIS & BARTHLOTT, 1998). Häufig wird dagegen die Materialmenge für solche Änderungen zu gering sein oder andere Prozesse wie Wachsneubildung oder Abwaschung verhindern, dass die Oberfläche messbar hydrophiler wird.

Die Bedeutung von Wachsverschmelzungen auf Koniferennadeln ergibt sich aus dem letztendlich unerklärten Zusammenhang mit dem Auftreten der „neuartigen Waldschäden“. Es besteht eine erhebliche Diskrepanz zwischen der detaillierten und ausführlichen Beschreibung ihres Aussehens und dem, was über ihr Zustandekommen bekannt ist. Alleine die Vielzahl der für dasselbe Phänomen verwendeten Worte (*fusion, melting, erosion, weathering, degradation, reduced quality*) macht dies deutlich. Es ist denkbar, dass zwischen dem nicht erklärten Fehlen kleiner deponierter Aerosolpartikel auf den rasterelektronen-mikroskopischen Bildern und der unerklärten Entstehung der sogenannten Wachsverschmelzungen ein funktionaler Zusammenhang besteht.

4

Die Blattoberfläche und der statische Tropfen – stomatärer Transport

Flüssiges Wasser und die darin gelösten Stoffe können entgegen bisherigen Annahmen von der Blattoberfläche über die Spaltöffnungen in die Pflanze gelangen. Der experimentelle Beweis hierfür wurde im Rahmen einer Promotion erbracht (EICHERT, 2001) und ist Thema der zwei Arbeiten dieses Kapitels.

Originalarbeiten

ANHANG 6 EICHERT T., GOLDBACH H.E., BURKHARDT J. (1998): Evidence for the uptake of large anions through stomatal pores. *Botanica Acta*, **111**, 461-466.

ANHANG 7 EICHERT T., BURKHARDT J. (2001): Quantification of stomatal uptake of ionic solutes using a new model system. *Journal of Experimental Botany*, **52**, 771-781.

4.1 Übersicht: Stomatäre Aufnahme ausgeschlossen?

„Entry of liquids into open stomata would require a zero contact angle on the walls of the stomatal aperture“ (SCHÖNHERR & BUKOVAC, 1978).

In der Zeit vor 1970 existierten mehrere Jahrzehnte lang stark differierende Meinungen über die Frage der Aufnahme von Stoffen in das Blatt, die sich etwa an der Frage der Existenz und Bedeutung von cuticulären Poren, den Ektodesmata, entzündeten (FRANKE, 1967). Die Ektodesmata stellten sich Ende der 60er Jahre als Artefakt heraus. Anfang der 70er Jahre wurde eine Aufnahme über die Spaltöffnungen aufgrund theoretischer Überlegungen ausgeschlossen (SCHÖNHERR & BUKOVAC, 1972) und in der Folge allein cuticulärer Transport vermutet. Experimentelle Untersuchungen zur Aufnahme ins Blatt wurden seitdem oft auf die Arbeit mit weit reduzierten Systemen (isolierte Cuticeln) beschränkt.

Eine neue Situation ergab sich durch den Nachweis von Wasserfilmen auf Fichtennadeln (BURKHARDT & EIDEN, 1994). Hierdurch wurde die Frage nach der stomatären Aufnahme erneut aktuell. Eine offenbar deutliche Unterschreitung des makroskopischen Kontaktwinkels und die seitliche Ausbreitung von Salz auch auf hydrophobem Untergrund ließen eine stomatäre Penetration möglich erscheinen.

Eine ganze Reihe gut dokumentierter Experimente schien die stomatäre Aufnahme auch zu belegen (s. BURKHARDT, 1994), doch wurde die Frage entweder nicht thematisiert oder mit Verweis auf die bereits negativ gefallene Entscheidung wurde eine alternative Erklärung gesucht. Eine experimentelle Überprüfung musste sich an der vorangegangenen Diskussion und damit vor allem an der Vorhersage der Unmöglichkeit stomatärer Aufnahme orientieren.

Der Beleg, auf dem diese Vorhersage basiert, wurde des öfteren als (physikalischer) „Beweis“ bezeichnet und folgt folgender Argumentation (SCHÖNHERR & BUKOVAC, 1972):

Wassertropfen können aufgrund der Oberflächenspannung des Wassers und bei der allgemeinen Hydrophobizität der Blattoberflächen (beide zusammen definieren den Kontaktwinkel) nicht in den Bereich der Spaltöffnungen eindringen, wo sich nach der engsten Stelle (Schließzellen) die Pore wieder weitet (Kapillarwirkung). Für ein Eindringen müssten Kontaktwinkel von $< 25^\circ$ auf Blattoberflächen gemessen werden, was praktisch nie auftritt.

Formal wird von SCHÖNHERR & BUKOVAC (1972) der Transportprozess also auf der Basis des statischen Kontaktwinkels und der Geometrie der Spaltöffnung als physikalisch unmöglich ausgeschlossen. In der Physik bedeutet „physikalisch unmöglich“, dass eine mathematische Formulierung des untersuchten Problems eine Singularität (negative Quadratwurzel, verschwindender Nenner o.ä.) aufweist. Beispiel ist etwa die relativistische Massenzunahme bei Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit – es ist unmöglich die Masse eines Körpers bei Lichtgeschwindigkeit anzugeben, da er unendlich schwer wird. Im vorliegenden Fall werden zwei physikalische Gesetzmäßigkeiten miteinander kombiniert (Zusammenhang Oberflächenenergien und Benetzung, sowie Kapillarität), die dann mit den zugehörigen zwei Annahmen (Kontaktwinkel von Wassertropfen auf Blättern und deren zeitliche Konstanz, stomatäre Geometrie) eine „physikalische Unmöglichkeit“ ergeben. Eine mathematisch eindeutige und zwingende Formulierung fehlt allerdings, so dass man nicht von einem Beweis sprechen kann. Vielmehr handelt es sich um eine Hypothese die nicht bewiesen, sondern nur experimentell widerlegt werden kann. Diese Hypothese fußt entscheidend auf einigen Annahmen, insbesondere der Unveränderbarkeit des Kontaktwinkels.

Die impliziten Bedingungen des Idealsystems, das der Kontaktwinkeldefinition zugrunde liegt (glatte ungestörte Unterlage und ein statischer Tropfen reinen Wassers) wurden in den auf die Publikation (SCHÖNHERR & BUKOVAC, 1972) folgenden Jahren häufig nicht mehr bedacht, die Gültigkeit auf allen Pflanzenoberflächen und zu jeder Zeit wurde in Erweiterung der ursprünglichen Überlegung postuliert (z.B. RIEDERER, 2001). In der Realität entstehen dagegen außer mikroskopischen Abweichungen vom makroskopischen mittleren Kontaktwinkel noch Unterschiede durch Rauigkeit, Hysterese und Festhalten der Kontaktlinie (*pinning*) beim Eintrocknen. Speziell der letzte Effekt, der ein Abflachen der Kontaktwinkel beim Eintrocknen bewirkt, kann alltäglich beobachtet werden (z.B. eintrocknende Kaffeetropfen).

Während die Hypothese von der Unmöglichkeit stomatärer Aufnahme unbeweisbar bleibt, bedurfte es zu ihrer Widerlegung prinzipiell nur eines einzigen zweifelsfreien Nachweises. Dieser allerdings musste in jedem Falle in einem bildgebenden Verfahren den stomatären Durchtritt von Wasser oder einer Tracersubstanz belegen. Für jede indirekte Bestätigung stomatären Durchtritts hätte sich eine andere Lesart gefunden, wofür es in der Literatur eine ganze Reihe Beispiele gibt. So fanden SCHÖNHERR & BUKOVAC (1978) eine mit der Anzahl der Spaltöffnungen korrelierte Aufnahme in Blätter, die auch vom Spaltöffnungszustand abhängig war. Da sie eine stomatäre Aufnahme ausschlossen, erklärten sie die Ergebnisse mit einer erhöhten Durchlässigkeit der die Schließzellen bedeckenden beziehungsweise umgebenden „peristomatären“ Region verglichen mit der restlichen Cuticula. Die so bereits generell erhöhte Durchlässigkeit in der peristomatären Region erfahre eine weitere Erhöhung der Durchlässigkeit bei geöffneten Spaltöffnungen. Ein direkter Nachweis peristomatärer Aufnahme existiert allerdings nicht.

Die Frage der stomatären Aufnahme von Wasser bzw. wässrigen Lösungen hat große Bedeutung für eine ganze Reihe von Fragen der Pflanzenernährung und des Wasserhaushalts (Kapitel 5). Beispielsweise ist Blattdüngung als Weg der effizienten Pflanzenernährung und schnell wirkenden Behebung von Mangelsymptomen schon seit langem bekannt. Gleichwohl

existieren über den Wirkungsmechanismus der Aufnahme ins Blatt unterschiedliche Darstellungen in unterschiedlichen Lehrbüchern.

4.2 Nachweis der stomatären Aufnahme

EICHERT T., GOLDBACH H.E., BURKHARDT J. (1998): Evidence for the uptake of large anions through stomatal pores. *Botanica Acta*, 111, 461-466. [ANHANG 6]

Es wurden Experimente mit Blättern von Lauch (*Allium porrum* L.) durchgeführt, um zu untersuchen ob die Aufnahme flüssiger Lösungen über die Spaltöffnungen möglich ist. Zur Bestimmung der Transportraten wurden Epidermisstreifen verwendet. Stomata wurden durch Fusicoccin geöffnet, oder durch Dunkelheit bzw. Abszissinsäure geschlossen. Ein Tropfen mit dem anionischen Fluoreszenzfarbstoff Uranin wurde auf die physiologische Außenseite der Epidermis aufgebracht und trocknete dort ein. Bei offenen Stomata drang 30mal mehr Uranin durch die Epidermisstreifen als bei geschlossenen Spaltöffnungen (Vergleich der Mediane). In einem anderen Experiment wurden Uranintropfen auf Blattsegmente aufgebracht, und die Epidermisstreifen wurden von diesen erst nach dem Eintrocknen der Tropfen abgezogen. Der Durchtritt des Uranins war unter dem Mikroskop sowohl bei den Epidermisstreifen aus den Transportexperimenten erkennbar, als auch bei den Streifen, die erst nach dem Eintrocknen der Tropfen abgezogen worden waren. Da die maximalen Aufnahmeraten während des Eintrocknungsprozesses auftraten, schließen wir, dass das Eindringen über Wasserfilme erfolgte. Diese Ergebnisse zeigen, dass die physikalischen Einschränkungen, die das Eindringen statischer (Wasser-) Tropfen verhindern, nicht entscheidend sind für eintrocknende Tropfen, und dass es zu stomatärer Aufnahme gelöster ionischer Substanzen unter natürlichen Bedingungen kommt, d.h. ohne Netzmittel oder Anwendung von Druck.

Die Cuticula ist aufgrund negativer Ladungen im Inneren des Suberingerüstes (Donnan-Ausschluss) deutlich weniger für Anionen als für Kationen durchgängig. Daher wurde als Tracer ein anionischer Fluoreszenz-Farbstoff gewählt, der sich unter dem Fluoreszenzmikroskop nachweisen lässt. Uranin (Na-Fluorescein) als Anion mit guter Wasserlöslichkeit bot sich an, cuticuläre Aufnahme war also weitestgehend ausgeschlossen. Später wurde der Versuch auch noch mit einem dreifach negativ geladenen Anion mit prinzipiell gleichem Ergebnis wiederholt. *Allium porrum* wurde wegen der guten Isolierbarkeit der Epidermis und der guten Verfügbarkeit gewählt. Die Versuchsdurchführung mit isolierten Epidermen (für den qualitativen Nachweis) war, verglichen mit isolierten Cuticeln, realitätsnah. Eine Kontrolle der Spaltöffnungen wurde über die Lichtverhältnisse und mit Fusicoccin, einem Pilzgift, erreicht, das zu starker Öffnung der Stomata führt.

Es konnte auf verschiedene Weise ein klarer Nachweis für stomatäre Aufnahme erbracht werden: ein Eindringen der Uraninflüssigkeit durch die Stomata war durch Durchfokussieren des Mikroskops erkennbar. Es zeigte sich, dass mehrfach die gesamte stomatäre Öffnung durchdrungen war, die Konzentration des Farbstoffs war dort am höchsten. Der mengenmäßige Durchtritt durch offene Spaltöffnungen war deutlich höher als bei geschlossenen. Auffällig war die in allen Fällen außerordentlich hohe Variabilität.

4.3 Quantitative Bedeutung der stomatären Aufnahme

EICHERT T., BURKHARDT J. (2001): Quantification of stomatal uptake of ionic solutes using a new model system. *Journal of Experimental Botany*, (im Druck). [ANHANG 7]

Der kürzlich prinzipiell erbrachte experimentelle Nachweis der stomatären Aufnahme gelöster Stoffe in Blätter (EICHERT et al., 1998) wird in der vorliegenden Untersuchung experimentell weiter verfeinert. Durch Verwendung einer keramischen Platte oder das Mesophyll selbst wurde das Wasserpotential auf der physiologischen Innenseite der Epidermis < 0 gehalten und durchtretende Substanzen wurden durch Ionenaustauschermembranen festgehalten. Der Einfluß von Feuchte, Licht, Stomatadichte und Wiederbefeuchtung auf die Aufnahme von Anionen (Fluorescein) und Kationen (Fe^{3+}) wurde untersucht, wobei Blätter von *Allium porrum*, *Commelina communis* und *Sedum telephium* verwendet wurden.

Die Aufnahme stieg mit der Luftfeuchte, mit stomatärer Öffnung und stomatärer Dichte an. Sie war auf das Gebiet der Stomata beschränkt und war unterhalb von Tropfenrändern besonders hoch. Wieder wurde stomatärer Durchtritt beobachtet. Die Anzahl der Stomata, durch die ein solcher Durchtritt stattfand und die Gesamtaufnahme ins Blatt waren stark korreliert, obwohl meist weniger als 10% der Stomata zur Aufnahme beitrugen. Die Anzahl der aufnehmenden Stomata variierte stark, stieg aber mit der Anzahl von Wiederbefeuchtungs-/Austrocknungszyklen stark an.

Die Ergebnisse zeigen, dass stomatäre Aufnahme ein Hauptweg für die Aufnahme von Ionen ins Blatt sein kann. Es handelt sich um einen dynamischen Prozess, der von den Umweltbedingungen und der Vorgeschichte an Verunreinigungen auf dem Blatt abhängt. Diese Gesichtspunkte wurden in früheren Konzepten nicht berücksichtigt.

In diesen Untersuchungen bestätigte sich der Befund der stomatären Aufnahme bei weiteren Pflanzenarten und anderen Ionen; auch der für die Blattdüngung relevante Durchtritt von Kationen wurde nachgewiesen. Die Ionenaustauschermembranen ermöglichten eine Fixierung der Ionen direkt nach dem Durchtritt, so dass anhand der Durchtrittsmuster und -formen (*A.porrum*-Stomata) auf stomatären Durchtritt geschlossen werden konnte. Der erhöhte Durchtritt unter den Rändern eingetrockneter Tropfen belegt den Einfluss der Konzentration auf den Durchtritt. Möglicherweise ist hierfür die hohe Salzkonzentration unter diesen Rändern verantwortlich.

Allgemein ergibt sich durch die ebenfalls wieder auftretende starke Variabilität sowie den zeitlichen Verlauf vor allem in den Versuchen mit Wiederbenetzung der Eindruck einer einzelnen „Aktivierung“ von Spaltöffnungen für den stomatären Durchtritt, der, einmal erfolgt, den Austausch zwischen substomatärem Hohlraum und der Blattoberfläche dauerhaft ermöglicht, zumindest solange die Spaltöffnungen nicht vollständig geschlossen sind. Die genauen Hintergründe dieser Aktivierung sind noch nicht geklärt, doch könnte als Beispiel ein aufsitzender Tropfen auf einer Spaltöffnung betrachtet werden. Zwischen diesem und der substomatären Höhle dürften 100% Luftfeuchte herrschen, so dass eine Benetzung der Seitenwände der Spaltöffnung denkbar ist. Entlang dieser Benetzung könnte dann die Diffusion von Ionen eine erste Salzverbindung schaffen.

4.4 Fazit: Ein Paradigmenwechsel

Die vorgestellten Arbeiten belegen, dass Spaltöffnungen ohne weitere Hilfsmaßnahmen (erhöhter Druck oder Netzmittel) für Wasser und damit auch für den Austausch von Ionen oder sonstigen gelösten Stoffe durchlässig sind. Auch quantitativ zeigte sich, dass der stomatäre Austausch gegenüber dem cuticulären in vielen Fällen überwiegen kann. Voraussetzung hierfür scheint die Etablierung einer Verbindung durch die Spaltöffnung zu sein, über die diffusiver Transport ablaufen kann - dann setzt diese dem Transport ins Blatt einen erheblich geringeren Widerstand als die Cuticula entgegen. Umgekehrt ist nicht nur die Aufnahme, sondern auch der Export von Ionen über die Spaltöffnungen möglich. Das nicht kontinuierliche Ereignis der Etablierung solcher Verbindungen (oder „Aktivierung“ der Stomata für den flüssigen Transport) stellt vermutlich die Ursache für die beobachteten Variabilitäten bei den Aufnahmeexperimenten dar.

Der Nachweis des stomatären Durchtritts zeigt, dass nicht der statische, sondern der eintrocknende Tropfen betrachtet werden muss, um ein realistisches Bild für den Stoffaustausch zwischen Blattoberfläche und Pflanze zu erhalten. Die dabei entstehende hohe Konzentration, ggf. auch die Wiederholung des Vorgangs, erhöhen die Wahrscheinlichkeit eines stomatären Durchtritts.

In manchen Fällen, etwa in Trockengebieten, dürfte auch die Möglichkeit des stomatären Durchtritts von flüssigem Wasser im Hinblick auf den Wasserhaushalt bedeutsam sein.

5

Die dynamische Blattoberfläche - Reaktionsraum, Docht und „Kondensator“

Der Zustand akkumulierter Salze auf der Blattoberfläche und die dort ablaufenden physikalisch/chemischen Umsetzungsprozesse werden durch die pflanzliche Transpiration bestimmt, aber umgekehrt besteht auch ein Einfluss der Salze auf die pflanzliche Transpiration. Dies ist Inhalt der fünf Arbeiten dieses Kapitels.

Originalarbeiten

- ANHANG 8** CLEMENS J., BURKHARDT J., GOLDBACH H. (1997): Abiogenic nitrous oxide formation on aerosols. *Atmospheric Environment*, **31**, 2961-2964.
- ANHANG 9** SUTTON M.A., FOWLER D., BURKHARDT J.K., MILFORD C. (1995): Canopy cycling and the impacts of elevated nitrogen inputs. *Water, Air and Soil Pollution*, **85**, 2057-2063.
- ANHANG 10** SUTTON M.A., BURKHARDT J.K., GUERIN D., NEMITZ E., FOWLER D. (1998): Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmosphere exchange. *Atmospheric Environment*, **32**, 473-480.
- ANHANG 11** BURKHARDT J., KAISER H., KAPPEN L., GOLDBACH H.E. (2001) The possible role of aerosols on stomatal conductivity for water vapour. *Basic and Applied Ecology*, **2**, 351-364.
- ANHANG 12** BURKHARDT J. (1995): Hygroscopic salts on the leaf surface as a possible cause of forest decline symptoms. *Water, Air and Soil Pollution*, **85**, 1245-1250.
-

5.1 Übersicht: Luftfeuchteänderungen in der Blattgrenzschicht

Die bislang dargestellten Untersuchungen umfassten eher langsam ablaufende Prozesse. In dem Maß, in dem die Kopplung zwischen Blatt und Atmosphäre zunimmt, ist mit schnell ablaufenden Veränderungen zu rechnen. Hierzu zählen speziell Veränderungen der Luftfeuchte auf der Blattoberfläche. Sie ziehen Änderungen der kondensierten Wassermenge nach sich und beeinflussen dann Lösungs- und Reaktionsgleichgewichte.

5.2 Die Blattoberfläche als Spurengasquelle

CLEMENS J., BURKHARDT J., GOLDBACH H. (1997): Abiogenic nitrous oxide formation on aerosols. *Atmospheric Environment*, 31, 2961-2964. [ANHANG 8]

An Aerosolen, die mit einem High volume-Sammler gesammelt worden waren, wurde die abiogene N₂O Produktion gemessen. Während jeweils 48 Stunden Inkubationszeit entstanden zwischen 0.03-0.085 nmol N₂O pro mg Aerosol (Trockengewicht), abhängig von der relativen Feuchte. Verglichen hiermit war die N₂O-Produktion verschiedener Ammonium- bzw. Nitrat-haltiger Salze geringer. Die Gründe hierfür können in der Gesamtzusammensetzung von Aerosolen und Salzpartikeln, in Unterschieden von Größe und Oberfläche, oder unterschiedlichen Deliqueszenzpunkten zwischen Salzen und Salzpartikeln liegen.

Aerosole spielen als Reaktionsoberfläche in der Atmosphäre eine wichtige Rolle (KNIPPING, 2000). Nach ihrer Deposition unterliegen Aerosole auf Blattoberflächen teilweise ähnlichen Prozessen, die in Abhängigkeit von der Feuchte zu chemischen Umsetzungen und Reaktionen führen können. Ein in der technischen Chemie verwendetes Verfahren zur Herstellung von Lachgas könnte auch auf den Aerosolbestandteilen Nitrat und Ammonium wirksam sein. Dies wurde hier überprüft. Die Probenahme des Aerosols erfolgte mit einem High-volume Sammler. Die Situation der Aerosole entspricht daher nicht ganz derjenigen auf dem Blatt, da eine deutlich stärkere Kapillarkondensation bei der Aerosolprobe zu erwarten ist (BURKHARDT & GERCHAU, 1994). Unter Ausschluss biologischer Ursachen wurde Emission des N₂O-Gases in Abhängigkeit von der Luftfeuchte nachgewiesen. Dies macht eine Lachgasentstehung auch auf Blattoberflächen wahrscheinlich.

SUTTON M.A., FOWLER D., BURKHARDT J.K., MILFORD C. (1995): Canopy cycling and the impacts of elevated nitrogen inputs. *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2057-2063. [ANHANG 9]

Mikrometeorologische Messungen des atmosphärischen Ammoniak-(NH₃)-Austauschs wurden in naturnahen und landwirtschaftlich genutzten Beständen durchgeführt. Hierzu wurden neuartige Analysegeräte verwendet mit einer Auflösung der Ammoniakflüsse < 0,1 µg m⁻³. Die Ergebnisse werden verwendet um Hypothesen über den bestandes-internen Umsatz reduzierten Stickstoffs (NH_x) zu überprüfen, sowie die Existenz potenzieller Rückkopplungsprozesse zwischen den Gesamt-Stickstoffeinträgen (aus landwirtschaftlichen Quellen und atmosphärischer Deposition) und dem Netto-NH₃-Fluß. Die Messungen über Getreidefeldern, wie auch ein Modell, das den Bestandeskompensationspunkt berechnet, zeigen die Bedeutung stomatärer NH₃-Emission und das Wiedereinfangen von Ammoniak durch die Pflanzencuticeln und Wasserbenetzung. Dagegen legen Messungen an einem extrem sauberen Hochmoorstandort nahe, dass cuticuläre Desorption von NH₃ auch bei niedrigen Konzentrationen möglich ist. Die Interpretation von Taumessungen legt nahe, dass die Aufnahme von NH₄⁺ ins Blatt als Ergebnis des pH-Gradienten zwischen Blattoberfläche und Apoplast auftritt. Das kombinierte konzeptionelle Modell des NH₃-Austauschs stellt eine nützliche Grundlage zur Entwicklung quantitativer Widerstandsmodelle zur Vorhersage von NH₃-Flüssen dar.

Die empfindlichen und zeitlich hoch aufgelösten Messungen von Ammoniak-Flüssen bildeten die Datengrundlage und Möglichkeit zur Validierung von Deposition-/Emissionsmodellen von NH_3 . Gegenüber dem Widerstandsmodell, das ein reines Depositionsmodell ist, ist hier ein stomatärer Kompensationspunkt mit eingebaut, der Emission von NH_3 aus den Spaltöffnungen ermöglicht. Die Wasserfilmdeposition von NH_3 ist ebenfalls mit aufgenommen, und zwar für solche Moleküle, die aus der Atmosphäre wie für solche, die aus der Spaltöffnung kommen (interner Kreislauf). Der entsprechende Widerstand nimmt im Modell bei sinkender Luftfeuchte exponentiell zu.

SUTTON M.A., BURKHARDT J.K., GUERIN D., NEMITZ E., FOWLER D. (1998): Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmosphere exchange. *Atmospheric Environment*, 32, 473-480. [ANHANG 10]

Ammoniakflüsse über bewachsenen Landoberflächen sind bidirektional, wobei Unterschiede zwischen Emission und Deposition auftreten in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen (Temperatur und Benetzung), dem Bewuchs (Ackerland, ungedüngte Ökosysteme), oder weiteren Faktoren wie der Phänologie der Pflanzen. In der vorliegenden Arbeit wird über Messungen im Bereich -40 bis $+50 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ berichtet. Sie werden als Beispiel herangezogen um die den Austausch beeinflussenden Faktoren zu identifizieren. Die Nettoflüsse hängen ab von den konkurrierenden Prozessen der Deposition zu den Blattoberflächen und dem bidirektionalen Austausch mit einem „stomatären Kompensationspunkt“ χ_s für Blattgewebe. Bisherige Modelle beschreiben diesen Prozess nur unbefriedigend, daher werden hier zwei neue Widerstandsmodelle beschrieben. Sie berechnen einen „Bestandeskompensationspunkt“ χ_c als Nettopotenzial der NH_3 -Emission aus dem Bestand. Im einfacheren der zwei Modelle wird die Aufnahme der Blattoberfläche als Widerstand (R_w) beschrieben. Diese Modell kann bidirektionale Flüsse wiedergeben, obwohl ebenso deutlich wird, dass, abhängig von vorherigen Flüssen, sowohl cuticuläre NH_3 - Adsorption wie auch –Desorption auftreten können. Daher wird ein komplexeres dynamisches Modell entwickelt, in dem die cuticuläre Aufnahme als Kondensator (c-d) beschrieben wird. Mit dem dynamischen Modell ist es möglich die Desorption richtig zu beschreiben, doch ist eine Weiterentwicklung beider Modelle notwendig für eine zutreffende Beschreibung längerer Zeiträume und eine Reihe verschiedener Ökosysteme.

Hier wurde der Gedanke weitergeführt: die Blattoberfläche wird nun im Modell als „Kondensator“ beschrieben. Das Wort „Kondensator“ bekommt hier sogar einen doppelten Wortsinn – einerseits stellt es in Erweiterung des Widerstandskonzepts ein passives elektrisches Schaltelement mit Speicherwirkung dar, zum anderen beinhaltet es die Wasserdampfkondensation auf der Blattoberfläche.

Zusätzlich zu dem oben vorgestellten Modell, in dem ein interner NH_3 -Kreislauf bereits stattfindet, und bei dem der Widerstand der Blattoberfläche als luftfeuchtenabhängige Speichergröße angegeben wird, kann das neue Modell auch cuticuläre Desorption wiedergeben, die ebenfalls luftfeuchteabhängig gestartet wird und noch den Blattflächenindex mit beinhaltet. Nicht enthalten sind chemische Randbedingungen, doch ist eine Kopplung an ein solches Modell (FLECHARD et al., 1999) vorgesehen.

Beide Modelle dienen dazu, den internen Stoffkreislauf des NH_3 im Bestand zu beschreiben. Ihre Errungenschaft ist eine Möglichkeit zur Beschreibung der immer wieder gemessenen Emissionen von NH_3 , bei Umgebungskonzentrationen unterhalb des Kompensationspunktes.

Ein messbarer Nettofluss wird allerdings erst dann gefunden, wenn Desorption von den Blattoberflächen und stomatäre Emission gleichzeitig auftreten.

5.3 Die Dochtwirkung von Salz auf Blattoberflächen

BURKHARDT J., KAISER H., KAPPEN L., GOLDBACH H.E. (2001) The possible role of aerosols on stomatal conductivity for water vapour. *Basic and Applied Ecology*, 2, 351-364. [ANHANG 11]

Wasserdampf- und CO₂-Austausch von Blättern werden durch die stomatäre Leitfähigkeit reguliert, welche bislang als eine Funktion alleine der Spaltöffnungsweite gesehen wurde. Hygroskopische Salze auf der Blattoberfläche könnten diese eindeutige Beziehung aufgrund ihrer Wechselwirkung mit Wasser(dampf) beeinflussen. Aus diesem Grund wurden gleichzeitig Gasaustausch und Spaltöffnungsweiten an Blättern von Holunder (*Sambucus nigra*) gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen vor und nach Besprühung der Blätter mit NaNO₃-Aerosol wurden verglichen.

Nach der Aerosolbehandlung war die Transpiration signifikant erhöht. Die relative Zunahme war bei kleinen Öffnungsweiten besonders stark und die minimale Leitfähigkeit erhöhte sich um 45-90%. Dagegen stieg die CO₂-Aufnahme der *Sambucus*-Blätter durch die Aerosolbehandlung nicht an, wodurch sich bei kleinen Spaltöffnungsweiten eine geringere Wassernutzungseffizienz ergab. Auch für Modellblätter (kleine mit Membranfiltern verschlossene Wassergefäße) wurde nach Aerosolbehandlung ein Verdunstungsanstieg gemessen, was auf eine überwiegend physikalische Ursache der Ergebnisse an *Sambucus* hindeutet.

Die Ursache könnte in der wiederholten Ab- und Desorption von Wasser an den Salzablagerungen liegen und auf Veränderungen der Grenzschichtdicke und das Eindringen von Turbulenzelementen ("bursts") in die Grenzschicht zurückgehen. Der elementare Zyklus, Kondensation und Evaporation von Wasser auf der Blattoberfläche bei sich ändernder Grenzschichtleitfähigkeit, wurde bei 50% relativer Feuchte mikroskopisch beobachtet. Analog könnten hygroskopische Partikel als kurzzeitige Zwischenspeicher fungieren oder, nach dem Transport flüssigen Wassers entlang von Filmen aus Salzlösung durch die Spaltöffnungen, als primäre Verdunstungsorte wirken. Ein dynamisches Modell beschreibt die Wirkung wiederholter kurzzeitiger Speicherung durch das Salz. Die mögliche Bedeutung der Ergebnisse für den pflanzlichen Wasserhaushalt wird diskutiert.

Eine Dochtwirkung von Salzen auf der Blattoberfläche würde die theoretisch bestehende Eindeutigkeit der Beziehung zwischen Spaltöffnungsweite und Transpiration aufbrechen: Unter Umgehung der stomatären Kontrolle würde Wasser verdunstet. Das Prinzip lässt sich an einem einfachen physikalischen Modell darstellen (s. Abbildung 6).



Abbildung 6 Modellversuch zum Dochteffekt

In den beiden Bechergläsern links und rechts fungiert Papier als Docht und zieht die gefärbte Flüssigkeit nach oben (die Flüssigkeit wurde vor dem eigentlichen Versuch mehrmals nachgefüllt, so dass das Matrixpotential des Papiers während des eigentlichen Versuchs keine Rolle spielte). Links und rechts sind die Bechergläser abgedeckt. Das Becherglas in der Mitte verdunstet nur über die freie Oberfläche. Unter dem Abzug verdampft die Flüssigkeit aus den zwei abgedeckten Bechergläsern mit Docht wesentlich schneller als aus dem mittleren Glas mit freier Oberfläche. Die Farbreste des zur Anfärbung verwendeten Uranin lassen außerdem erkennen, wo die Verdunstung des Wassers hauptsächlich stattfindet.

Wie lässt sich die Hypothese einer Dochtwirkung abgelagerter Aerosole experimentell an Pflanzen testen? Unser Ansatz war die gleichzeitige Bestimmung der Spaltöffnungsweite und der Transpiration, vor und nach Behandlung von Blättern mit Aerosol. Dies war möglich mit einer Gaswechselanlage, bei der in die Küvette ein Mikroskop eingebaut ist. Eine solche Anlage war in der Arbeitsgruppe von Prof. Kappen am Botanischen Institut der Universität Kiel vorhanden. Gemeinsam mit Dr. H. Kaiser wurden die Messungen dort an Blättern von *Sambucus nigra* durchgeführt.

Zwischen der Bestimmung der Spaltöffnungsweite und der des Gesamtblattes besteht ein Skalenunterschied, dem Rechnung zu tragen ist. Dies gilt vor allem wegen des Phänomens der *patchiness*, das den ungleichmäßigen Öffnungszustand von Spaltöffnungen (mit gebietsweise homogener Öffnungsweite) beschreibt (z.B. MOTT & BUCKLEY, 1998). Dies führt dazu, dass ein zu klein ausgewählter Bereich auf dem Blatt möglicherweise für das Gesamtblatt nicht repräsentativ ist. Eine Verteilung der beobachteten Spaltöffnungen auf einen Bereich von 250 mm² (etwa 15 % der Blattfläche) sollte die Repräsentativität der untersuchten Spaltöffnungen für den Öffnungszustand aller Stomata des Blattes sicherstellen. Die Beobachtung der selben 50 Stomata vor und nach der Aerosolbehandlung gab eine zusätzliche Sicherheit in dieser Hinsicht, zumal damit eine gleichartige Fixierung des Blattes und damit weitgehend vergleichbare Luftströmung in der Küvette sichergestellt wurde. Alle 50 Spaltöffnungen wurden innerhalb von etwa 3 Minuten fotografiert und anschließend mit einem Bildbearbeitungsprogramm ausgewertet.

Da es sich letztendlich um ein physikalisches Phänomen handelt, wurde der Versuch auch mit Modellblättern durchgeführt. Diese bestanden aus Wasserreservoirs, die mit Filtern abgedeckt waren. Die Porengröße war hier unveränderlich, allerdings mit ca. 8 µm Porendurchmesser bereits im Bereich voll geöffneter Stomata.

In allen Fällen, sowohl bei den *Sambucus*-Blättern als auch bei den Modellblättern, war nach der Aerosolbehandlung bei gleicher Spaltöffnungsweite eine höhere Transpiration festzustellen, und in allen Fällen gab es Bereiche wo dies statistisch abgesichert werden konnte (Abbildung 7).

Der stärkste Anstieg war bei kleinen Spaltöffnungen zu beobachten: hier betrug die prozentuale Zunahme bis zu 90%. Dies galt v.a. für die Minimumleitfähigkeit, also den Bereich, wo keine Öffnung der Stomata mehr erkennbar ist. Es wurde mehrfach vermutet, dass auch dann noch ein stomatärer Anteil zur Gesamttranspiration des Blattes beiträgt (CROSSLEY & FOWLER, 1986; KERSTIENS, 1996).

Dieses Ergebnis bestätigte sich bei gleichzeitiger Messung von Photosynthese und Blattleitfähigkeit, bei ansonsten gleichen Bedingungen, d.h. Einbau des Blattes in gleicher Position vor und nach der Aerosolbehandlung. Auch hier erwartet man eine feste Beziehung, die auf dem Verhältnis der Diffusivitäten des CO₂- und des Wassermoleküls basiert, und deren Konsistenz vor der Behandlung überprüft wurde.

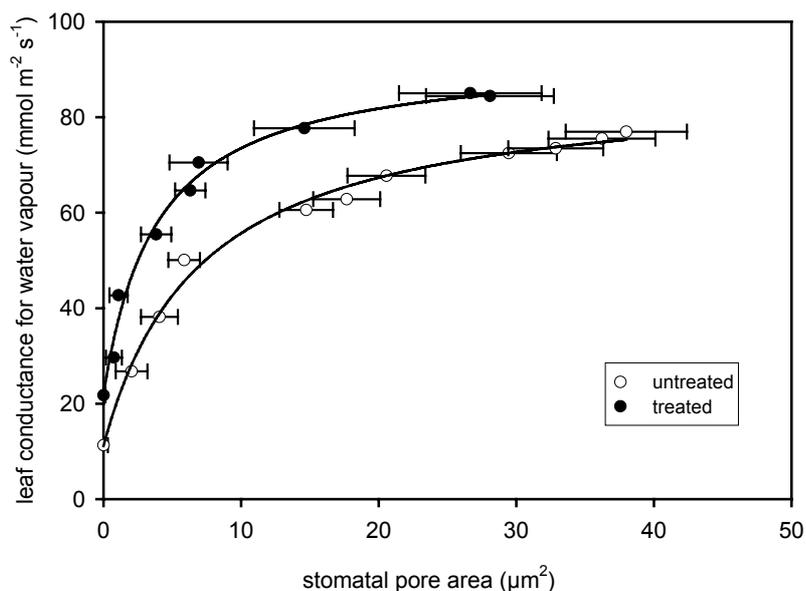


Abbildung 7 *Blattleitfähigkeit eines Sambucus nigra-Blattes vor und nach der Behandlung mit Aerosol in Abhängigkeit von der mittleren Spaltöffnungsweite*

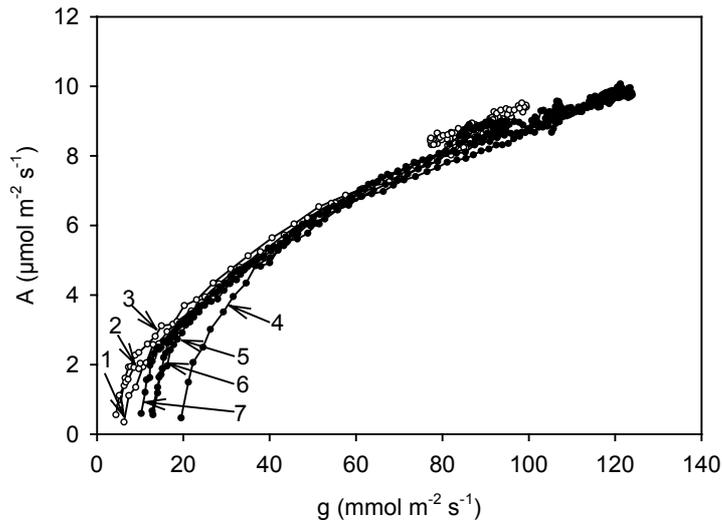


Abbildung 8 Photosynthese (A) in Abhängigkeit von der Blattleitfähigkeit vor und nach Behandlung mit NaNO_3 Aerosol. Sieben aufeinanderfolgende Öffnungsreaktionen, drei vor (Pfeile 1-3) und vier nach (Pfeile 4-7) der Aerosolbehandlung

Nach der Aerosolbehandlung zeigte sich bei gleicher Photosynthese eine erhöhte Transpiration, zunächst sogar eine Erhöhung um bis zu 500 % (Abbildung 8), ein Effekt, der allerdings im Wiederholungsexperiment nicht mehr beobachtet werden konnte. Dieser Effekt einer verringerten Wassernutzungseffizienz (WUE) war nur bei kleinen Spaltweiten vorhanden (die Spaltweite lässt sich in diesem Fall aus der CO_2 -Aufnahme erkennen), bei größeren Spaltweiten verlief die Kurve vor und nach Aerosol-Behandlung gleich. Bei viermaligem Durchfahren einer Lichtkurve mit Stomataöffnung und -schluß nahm der Effekt zwar kontinuierlich ab, war jedoch weiterhin deutlich zu erkennen. Es wurde sichergestellt, dass die Photosynthesekapazität (maximale Photosynthese des Blattes) vor und nach Aerosolbehandlung vergleichbar war. Die abnehmende Wirkung des Salzes auf die WUE ist evtl. mit der „Alterung“, dem Verbacken des Salzes (BOCQUET et al., 1998) („caking“) mit abnehmender Oberfläche und dadurch verminderter Wassersorption zu erklären.

Ogleich die Untersuchung aufgrund des hohen Mess- und Auswertungsaufwands bislang erst an insgesamt 4 Blättern durchgeführt wurde, zeigt das signifikante Ergebnis der Messung an den *Sambucus*-Blättern wie an den Modellblättern, dass abgelagerte Aerosole die Transpiration beeinflussen können.

In Anhang 11 wird ein Modell vorgestellt, wie der dazu verantwortliche Mechanismus im einzelnen aussehen könnte. Eine Dochtwirkung kann nur dann effektiv sein, wenn das durch den Docht nach außen transportierte Wasser dort von der Salzoberfläche weg stark genug verdunstet, das Salz also nur als Kurzzeitspeicher dient. Berechnungen zeigen, dass ein statischer Gradient alleine nicht ausreichen würde, um den gemessenen Transpirationszuwachs zu bewirken (ähnlich wie beim „Becherglasversuch“ allein durch den Docht, aber ohne Luftbewegung, kein Unterschied in der Verdunstung auftritt). Dabei müssen Feuchte-schwankungen an der Oberfläche stark und häufig genug sein, um eine der Partikelmasse etwa entsprechende Wassermenge anzulagern und wieder zu verdunsten. Turbulente Elemente

müssen bis nahe an die Blattoberfläche gelangen um dort entsprechende Fluktuationen der Luftfeuchte zu verursachen. Wie bei der Sporenbefreiung von Blattoberflächen ist auch hier die Böigkeit, die Fluktuation des Windes entscheidend. Da im Versuch die relative Luftfeuchte der Küvettenluft konstant war, war die Grenzschichtdickenänderung der bestimmende Faktor.

Der elementare Vorgang der Dochtwirkung, die Wasseraufnahme und -abgabe durch das Salz, könnte daher ähnlich abgelaufen sein wie auf der zugehörigen Videosequenz² zu erkennen. In dieser, etwa in Echtzeit animierten Sequenz von Fotografien ist der Verlauf der Kondensation und Evaporation auf einer mit NaNO₃ besprühten *Sambucus*-Blattoberfläche zu sehen. Die relative Luftfeuchte in der Küvette betrug dabei 35%. Geändert wurde die Grenzschicht des Blattes durch Ein- und Ausschalten der Ventilation. Innerhalb weniger Sekunden entsteht dabei von der Spaltöffnung ausgehend ein Wassertropfen, der so weit anwächst, bis er die Spaltöffnung ganz bedeckt. Nach dem erneuten Einschalten der Ventilation (Windgeschwindigkeit ca. 1 m s⁻¹) verschwindet der Tropfen schnell wieder.

Dieser Zyklus, der hier etwa 1 Minute dauert, läuft vom Prinzip her möglicherweise gleich, aber deutlich schneller auch unter „normalen“ Strömungsbedingungen ab: Wasser strömt aus dem Blattinneren nach und die Salzpartikel-/krusten auf der Blattoberfläche verflüssigen sich bzw. lagern Wasser an, das sie bei Absenkung der Luftfeuchte (an der Blattoberfläche) wieder an die Umgebung abgeben. Das Modell in Anhang 11 simuliert diesen Ablauf.

Die Konsequenzen des Dochteffekts betreffen den Zusammenhang zwischen Wasserhaushalt und Atmosphäre, besonders unter Bedingungen, wo die Stomata fast geschlossen sind. Das ist in Wasserstress-Situationen der Fall. Die Pflanze kann hierbei durch Schließen der Stomata die Transpiration nicht wie sonst reduzieren.

Burkhardt J. (1995): Hygroscopic salts on the leaf surface as a possible cause of forest decline symptoms. *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 1245-1250. [ANHANG 12]

Neuartige Waldschäden werden seit etwa 20 Jahren in Mitteleuropa und dem östlichen Nordamerika beobachtet. Während die direkten Wirkungen von saurem Regen, saurem Nebel und verschiedenen Spurengasen untersucht wurden, wurden atmosphärische Partikel, die auf Blattoberflächen abgelagert vorliegen, bislang als inert betrachtet. Mit Leitwertmessungen auf der Oberfläche von Koniferennadeln wurde eine lang andauernde Art unsichtbare Benetzung nachgewiesen. Abwaschexperimente zeigten, dass diese aufgrund hygroskopischer Salze auf der Blattoberfläche zustande kommt, welche Wasserdampf hauptsächlich aus der Transpiration des Blattes absorbieren. Der mögliche Einfluss der Salze auf die mikroklimatischen Bedingungen auf der Blattoberfläche wird beschrieben und es wird in Erwägung gezogen, dass diese sich wie ein Docht oder ein Trockenmittel verhalten. Hierdurch könnte es eine direkte Verbindung geben zwischen Luftverschmutzung und denjenigen Waldschadenssymptomen, die eine Beziehung zum Wasserhaushalt der Bäume aufweisen.

Der mittlerweile erbrachte Nachweis von Dochtwirkung und stomatären Durchtritt ist eine Teilbestätigung dieser Hypothese. Sollten die „Wachsverschmelzungen“ das Ergebnis von Salzablagerungen sein, so würde sich ein beinahe lückenloser Zusammenhang zwischen Schadenssymptomen und Aerosoleintrag ergeben.

² <http://www.uni-bonn.de/akci/film.html>

Ein Zusammenhang auch von „neuartigen Waldschäden“ mit Wasserstress ist erkennbar (ULRICH, 1990; CHAPPELKA & FREER-SMITH, 1995; UNECE/EC, 1997). Die Aerosoldeposition wurde im Gegensatz zu Gasen, Nebel und Regen hinsichtlich einer direkten Wirkung auf Blätter kaum untersucht. Die Aerosoldeposition dürfte in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen haben (LEGRAND & MAYEWSKI, 1997; DOSCHER et al., 1996). Salz als Ursache von Waldschadenssymptomen wurde in Mitteleuropa nicht diskutiert. Anders ist das in Italien, wo eine Verbindung gesehen wird zwischen Waldschadenssymptomen und der gemeinsamen Einwirkung von Meersalz, Detergentien und starkem Wind (BUSSOTTI & FERRETTI, 1998).

5.4 Fazit: Luftfeuchteschwankungen und Gastransport

Salze reagieren sehr schnell durch Sorption und Desorption von Wasserdampf auf Schwankungen der Umgebungsluftfeuchte. Dies führt zur Eingasung und Co-Evaporation von Spurengasen. Die Menge des auf der Blattoberfläche vorhandenen Salzes bestimmt die Wassermenge und damit auch die Kapazität für die Gaslösung. Eine interne Verlagerung über die Gasphase zwischen Stomata und Cuticula ist möglich.

Feuchteschwankungen an der Blattoberfläche sind auch der Antrieb für die Dochtwirkung von Salzen. Über die hydraulische Verbindung einer Salzbrücke zwischen Oberfläche und substomatärem Hohlraum wird Wasser nachgeliefert, das damit unbeeinflusst von der stomatären Öffnung transpiriert wird. Dies bewirkt eine Verringerung der Wassernutzungseffizienz und kann für die Pflanze bei Wasserstress eine zusätzliche Belastung darstellen.

6

Ausblick

Abgelagerte Salze aus der Atmosphäre sind entgegen der vorherrschenden Wahrnehmung nicht inert, sondern können durch Deliqueszenz und sekundäre Verlagerungsprozesse die Funktionalität der Blattoberfläche beeinflussen. Denkbar sind dabei Auswirkungen auf die Pathogenabwehr sowie den Nährstoff- und den Wasserhaushalt.

Das Vorhandensein mikroskopischer Benetzung verbessert potenziell die Lebensbedingungen für Mikroorganismen. Da die osmotischen Potenziale der bei Deliqueszenz entstehenden Lösungen relativ hoch sind, sind vermutlich nur wenige spezialisierte Lebewesen fähig, dieses Wasser zu nutzen. Möglicherweise gehört hierzu der Echte Mehltau, der bei niedrigen Luftfeuchten keimen kann (u.a. auch auf Lotus, BARTHLOTT & NEINHUIS, 1997), durch „tropfbares“ Wasser (makroskopische Tropfen) aber geschädigt wird.

Für die Wirkung auf Wasser- und Nährstoffhaushalt dürfte die Möglichkeit stomatärer Penetration entscheidend sein. Stomatäre Aufnahme von Wasser ermöglicht Pflanzen theoretisch die effektive Nutzung der auf der Blattoberfläche gelöst vorliegenden Nährstoffe, gleichzeitig ist ein Export nicht benötigter Ionen über die Spaltöffnung denkbar. In dieser Hinsicht dürfte ein deutlicher Anteil des bislang cuticulär vermuteten Transports tatsächlich über die Stomata ausgetauscht worden sein.

Mit dem Wasserhaushalt ergeben sich verschiedene Interaktionen: theoretisch kann eine Wasseraufnahme über die Spaltöffnungen, beispielsweise die Aufnahme von Tauwasser bei Wüstenpflanzen, eine Verbesserung des Wasserhaushalts bedeuten (MOONEY et al., 1980). Eine kontinuierliche Salzverbindung zwischen Apoplast und Blattoberfläche über die Stomata könnte einen Feuchtesensor darstellen, mit dem trotz weitgehend geschlossener Spaltöffnungen ein zur Luftfeuchte der Umgebungsluft korreliertes Signal nach innen übertragen würde. Außerdem kann die Dochtwirkung einer Salzverbindung in die Spaltöffnungen zu Wasserstress führen. Demnach könnten die epicuticulären mikrostrukturierten Wachse auf der Oberfläche von Koniferennadeln unter dem Gesichtspunkt der Nährstoffversorgung sinnvoll sein, vielleicht sogar eine diesbezügliche Anpassungsleistung darstellen, aber bei erhöhten Aerosolkonzentrationen der Luft zu einer Störung des Wasserhaushalts der Pflanze führen.

Literatur

- BAKER J.M. (2000): Conditional sampling revisited. *Agricultural and Forest Meteorology*, **104**, 59-65.
- BALL P. (1997): Fluid dynamics - How coffee leaves its mark. *Nature*, **38**, 788.
- BARTHLOTT W., NEINHUIS C. (1997): Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, **202**, 1-8.
- BELOT Y., GAUTHIER D. (1975): Transport of micronic particles from atmosphere to foliar surfaces. In: DEVRIES, D.A., AFGAN N.H. (Eds): Heat and mass transfer in the biosphere-part I. Scripta Book Company, 583-591.
- BOCQUET L., CHARLAIX E., CILIBERTO S., CRASSOUS J. (1998): Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation. *Nature*, **396**, 735-737.
- BOYCE S.G. (1954): The salt spray community. *Ecological Monographs*; Duke University Press, **24**, 29-67.
- BRUCKNER G. (1996): Deposition und oberirdische Aufnahme von gas- und partikelförmigem Stickstoff aus verschiedenen Emissionsquellen in ein Ökosystem. *Bayreuther Forum Ökologie*, **29**, 1-230.
- BURKHARDT, J. (1994): Dünne Wasserfilme auf Fichtennadeln und ihr Einfluß auf den Stoffaustausch zwischen Atmosphäre und Pflanze. *Bayreuther Forum Ökologie*, **9**, 1-135.
- BURKHARDT J., EIDEN R. (1990): The ion concentration of dew condensed on Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles. *Trees*, **4**, 22-26.
- BURKHARDT J., EIDEN, R. (1994): Thin water films on coniferous needles. *Atmospheric Environment*, **28**, 2001-2011.
- BURKHARDT J., PETERS K., CROSSLEY A. (1995): The presence of structural surface waxes on coniferous needles affects the pattern of dry deposition of fine particles. *Journal of Experimental Botany*, **46**, 823-831.
- BUSSOTTI F., FERRETTI M. (1998): Air pollution, forest condition and forest decline in Southern Europe: an overview. *Environmental Pollution*, **101**, 49-65.
- BYTNEROWICZ A., MILLER P., OLZYK D.M., DAWSON P.J., FOX C.A. (1987): Gaseous and particulate air pollution in the San Gabriel Mountains of Southern California. *Atmospheric Environment*, **21**, 1805-1814.
- CAPE J.N. (1983): Contact angles of water droplets on needles of scots pine (*Pinus sylvestris*) growing in polluted atmospheres. *New Phytologist*, **93**, 293-299.
- CAPE J.N. (1986): Effects of air pollution on the chemistry of surface waxes of scots pine. *Water, Air, and Soil Pollution*, **31**, 393-399.
- CAPE J.N., SHEPPARD L.J., BINNIE J., DICKINSON A.L. (1998): Enhancement of the dry deposition of sulphur dioxide to a forest in the presence of ammonia. *Atmospheric Environment*, **32**, 519-524.

- CAPE J.N. (1994): Evaluation of Pollutant Critical Levels from Leaf Surface Characteristics. In: PERCY K.E. CAPE J.N., JAGELS R. & SIMPSON C.D. (eds): Air Pollutants and the Leaf Cuticle. Springer-Verlag, Berlin, 123-138.
- CHADWICK O.A., DERRY L.A., VITOUSEK P.M., HUEBERT B.J., HEDIN L.O. (1999): Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature*, **397**, 491-497.
- CHAMBERLAIN A.C. (1967): Transport of *Lycopodium* spores and other small particles to rough surfaces. *Proceedings of the Royal Society A*, **296**, 45-70.
- CHAMEIDES W.L., STELSON A.W. (1992): Aqueous-Phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosols – a mechanism that couples the atmospheric cycles of S and sea salt. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, **97**, 20565-20580.
- CHAPPELKA, A.H., FREERSMITH, P.H. (1995): Predisposition of trees by Air-Pollutants to low-temperatures and moisture stress. *Environmental Pollution*, **87**, 105-117.
- CROSSLEY A., FOWLER D. (1986): The weathering of Scots pine epicuticular wax in polluted and clean air. *New Phytologist*, **103**, 207-218.
- DECKER E.L., FRANK B., SUO Y., GAROFF S. (1999): Physics of contact angle measurement. *Colloids and Surfaces A*, **156**, 177-189.
- DEEGAN R.D. (2000): Pattern formation in drying drops. *Physical Review E*, **61**, 475-485.
- DEEGAN R.D., BAKAJIN O., DUPONT T.F., HUBER G., NAGEL S.R., WITTEN T.A. (1997): Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, **389**, 827-829.
- DEEGAN R.D., BAKAJIN O., DUPONT T.F., HUBER G., NAGEL S.R., WITTEN T.A. (2000): Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical Review E*, **62**, 756-765.
- DOSCHER A., GAGGELER H.W., SCHOTTERER U., SCHWIKOWSKI M. (1996): A historical record of ammonium concentrations from a glacier in the Alps. *Geophysical Research Letters* **23**, 2741-2744.
- DUECK T.A., DOREL F.G., TER HORST R., VAN DER EERDEN L.J. (1990): Effects of ammonia, ammonium sulphate and sulphur dioxide on the frost sensitivity of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *Water, Air and Soil Pollution*, **54**, 35-49.
- EAMUS D., FOWLER D. (1990): Photosynthetic and stomatal conductance responses to acid mist of red spruce seedlings. *Plant, Cell and Environment*, **13**, 349-357.
- EICHERT T. (2001): Untersuchungen zur Aufnahme gelöster Stoffe durch Stomata. *Dissertation*, Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften, Universität Bayreuth, 1-182.
- EICHERT T., BURKHARDT J. (2001): Quantification of stomatal uptake of ionic solutes using a new model system. *Journal of Experimental Botany*, **52**, 771-781.
- EICHERT T., GOLDBACH H.E., BURKHARDT J. (1998): Evidence for the uptake of large anions through stomatal pores. *Botanica Acta*, **111**, 461-466.
- EIDEN R., BURKHARDT J., BURKHARDT O. (1994): Atmospheric aerosol particles and their role in the formation of dew on the surface of plant leaves. *Journal of Aerosol Science*, **25**, 367-376.
- EL-FOULY, M.M., ABDALLA, F.E., ABDEL-MGUID, A.A. (1998): Ed. Proc. Symp. Foliar Fertilization. A technique to improve production and decrease pollution. Ed. Proc. Symp. Foliar Fertilization. 10-14. Dec. 1995, Cairo, Egypt, National Research Centre, Cairo, Egypt, 1-200.

- ERISMAN J.W., DRAAIJERS G., DUYZER J., HOFSCHEUDEM P., VANLEEUWEN N., RÖMER F., RUIJGROK W., WYERS P., GALLAGHER M. (1997): Particle deposition to forests - Summary of results and application. *Atmospheric Environment*, **31**, 321-332.
- ERISMAN J.W., WYERS G.P. (1993): Continuous measurements of surface exchange of SO₂ and NH₃ – Implications for their possible interaction in the deposition process. *Atmospheric Environment A*, **27**, 1937-1949.
- ESCH A., MENGEL K. (1998): Combined effects of acid mist and frost drought on the water status of young spruce trees (*Picea abies*). *Environmental and Experimental Botany*, **39**, 57-65.
- EVELING D.W., BATAILLE A. (1984): The effect of deposits of small particles on the resistance of leaves and petals to water loss. *Environmental Pollution*, **36**, 229-238.
- FARQUHAR G.D., FIRTH P.M., WETSELAAR R., WIER B. (1980): On the gaseous exchange of ammonia between leaves and the environment: determination of the ammonia compensation point. *Plant Physiology*, **66**, 710-714.
- FLECHARD C.R., FOWLER D., SUTTON M.A., CAPE J.N. (1999): A dynamic chemical model of bi-directional ammonia exchange between semi-natural vegetation and the atmosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, **125**, 2611-2641.
- FOGG, G.E. (1944): Diurnal fluctuation in a physical property of the leaf cuticle. *Nature*, **154**, 515.
- FOWLER D., UNSWORTH M.H. (1974): Dry deposition of sulfur dioxide on wheat. *Nature*, **249**, 389-390.
- FRANKE W. (1967): Mechanism of foliar penetration of solutions. *Annual Review of Plant Physiology*, **18**, 281-301.
- FUENTES, J.D., HARTOG, G. DEN, NEUMANN, H.H., GILLESPIE, T.J. (1994): Measurements and Modelling of Ozone Deposition to Wet Foliage. In: PERCY K.E. CAPE J.N., JAGELS R. & SIMPSON C.D. (eds): *Air Pollutants and the Leaf Cuticle*. Springer-Verlag, Berlin, 239-254.
- GÄRTNER E.J., URFER W., EICHHORN J., GRABOWSKI H., HUSS H. (1990): Mangan - ein Bioindikator für den derzeitigen Schadzustand mittelalter Fichten in Hessen. *Forstarchiv*, **61**, 229-233.
- GENNES P.G. DE (1985): Wetting: Statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, **57**, 827-863.
- GRACE J. (1990): Cuticular water loss unlikely to explain tree-line in Scotland. *Oecologia*, **84**, 64-68.
- GRACE J., WILSON J. (1976): The boundary layer over a *Populus* leaf. *Journal of Experimental Botany*, **27**, 231-241.
- GRILL D., GOLOB P. (1983): SEM-investigations of different dust depositions on the surface of coniferous needles, and the effect on the needle-wax. *Aquilo, Ser. Botanica*, **19**, 255-261.
- GRILL D., PFEIFHOFER G., HALBWACHS G., WALTINGER H. (1987): Investigations on epicuticular waxes of differently damaged spruce needles. *European Journal of Forest Pathology*, **17**, 246-255.
- HEINTZENBERG J. (1989): Fine particles in the global troposphere - A review. *Tellus*, **41B**, 149-160.

- HERMINGHAUS S. (2000): Roughness-induced non-wetting. *Europhysics Letters*, **52**, 165-170.
- HOLLOWAY P.J. (1994): Physicochemical Characteristics and Biosynthesis. In: PERCY K.E. CAPE J.N., JAGELS R. & SIMPSON C.D. (eds): Air Pollutants and the Leaf Cuticle. Springer-Verlag, Berlin, 1-13.
- HOVE L.W.A. VAN, ADEMA, E.H. VREDENBERG, W.J., PIETERS, G.A. (1989): A study of the adsorption of NH₃ and SO₂ on leaf surfaces. *Atmospheric Environment*, **23**, 1479-1486.
- HOVE L.W.A. VAN, BOSSEN M.E., DE BOK F.A.M., HOOIJMAIJERS C.A.M. (1999): The uptake of O₃ by poplar leaves: the impact of a long-term exposure to low O₃-concentrations. *Atmospheric Environment*, **33**, 907-917.
- JACOBSON J.S., HELLER L.I., YAMADA K.E., OSMELOWSKI J.F., BETHARD T., LASSOIE J.P. (1990): Foliar injury and growth response of red spruce to sulphate and nitrate acidic mist. *Canadian Journal of Forest Research*, **20**, 58-65.
- JAGELS R. (1991): Biophysical aspects of fog deposition on the needles of three conifers. *Journal of Experimental Botany*, **42**, 757-763.
- JEFFREE C.E., BAKER E.A., HOLLOWAY P.J. (1975): Ultrastructure and recrystallization of plant epicuticular waxes. *New Phytologist*, **75**, 539-549.
- JETTER R., RIEDERER M. (1994): Epicuticular crystals of Nonacosan-10-ol – in-vitro reconstitution and factors influencing crystal habits. *Planta*, **195**, 257-270.
- JONES H.G. (1998): Stomatal control of photosynthesis and transpiration. *Journal of Experimental Botany*, **49**, 387-398.
- KERSTIENS G. (1996): Cuticular water permeability and its physiological significance. *Journal of Experimental Botany*, **47**, 1813-1832.
- KNIPPING E.M., LAKIN M.J., FOSTER K.L., JUNGWIRTH P., TOBIAS D.J., GERBER R.B., DABDUB D., FINLAYSON-PITTS B.J. (2000): Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols. *Science*, **288**, 301-306.
- KNOLL D., SCHREIBER L. (2000): Plant-microbe interactions: Wetting of ivy (*Hedera helix* L.) leaf surfaces in relation to colonization by epiphytic microorganisms. *Microbial Ecology*, **40**, 33-42.
- KÖRNER C. (1998): A re-assessment of high elevation treeline positions and their explanation. *Oecologia*, **115**, 445-459.
- KOERNER R.M., FISHER D.A., GOTO-AZUMA K. (1999): A 100 year record of ion chemistry from Agassiz Ice Cap Northern Ellesmere Island NWT, Canada. *Atmospheric Environment*, **33**, 347-357.
- KRAUSE C.R. (1982): Identification of salt spray injury to *Pinus* species with scanning electron microscopy. *Phytopathology*, **72**, 382-386.
- LECLERC M.Y., THURTELL G.W., GILLESPIE T.J. (1985): Laboratory simulation of evaporation of water droplets on artificial soybean leaves. *Agricultural and Forest Meteorology*, **36**, 105-111.
- LEGRAND M., MAYEWSKI P. (1997): Glaciochemistry of polar ice cores: A review. *Reviews of Geophysics*, **35**, 219-243.

- LÖBF: LANDESANSTALT FÜR ÖKOLOGIE, BODENORDNUNG UND FORSTEN DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN (2001): Bericht über den ökologischen Zustand des Waldes: <http://www.loebf.nrw.de/ubwald/index.htm>.
- MANSFIELD T.A. (1998): Stomata and plant water relations: does air pollution create problems? *Environmental Pollution*, **101**, 1-11.
- MARTIN, L.R. (1984): Kinetic studies of sulfite oxidation in aqueous solution. In: CALVERT, J.G. (ed): *SO₂, NO und NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations.*, Butterworth, Boston, 63-100.
- MCNAUGHTON, K.G., JARVIS, P.G. (1983): Predicting effects of vegetation changes on transpiration and evaporation. In: KOZLOWSKI, T.T. (ed): *Water deficits and plant growth*. Academic Press, New York, London, Vol. VII, 1-47.
- MCNAUGHTON K.G., LAUBACH J. (1998): Unsteadiness as a cause of non-equality of eddy diffusivities for heat and vapour at the base of an advective inversion. *Boundary Layer Meteorology*, **88**, 479-504.
- MONTEITH J.L. (1995): A reinterpretation of stomatal responses to humidity. *Plant, Cell and Environment*, **18**, 357-364.
- MONTEITH J.L., UNSWORTH M. (1990): *Principles of Environmental Physics*. 2nd edition, Arnold, London, 1-291.
- MOONEY H.A. (1980): *Science*, **209**, 693.
- MOTT K.A., BUCKLEY T.N. (1998): Stomatal heterogeneity. *Journal of Experimental Botany*, **49**, 407-417.
- NEINHUIS C., BARTHLOTT W. (1997): Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, **79**, 667-677.
- NEINHUIS C., BARTHLOTT W. (1998): Seasonal changes of leaf surface contamination in beech, oak, and ginkgo in relation to leaf micromorphology and wettability. *New Phytologist*, **138**, 91-98.
- PARLANGE J.Y., WAGGONER P.E. (1970): Stomatal dimensions and resistance to diffusion. *Plant Physiology*, **46**, 337-342.
- PARMON V.N. (1999): Abiogenic catalysis in Nature. *Colloid surface A*, **151**, 351-365.
- PERCY, K.E., MCQUATTIE, C.J., REBBECK, J.A. (1994): Effects of Air Pollutants on Epicuticular Wax Chemical Composition. In: PERCY K.E. CAPE J.N., JAGELS R. & SIMPSON C.D. (eds): *Air Pollutants and the Leaf Cuticle*. Springer-Verlag, Berlin, 67-79.
- PETERS K., EIDEN P. (1992): Modelling the dry deposition velocity of aerosol particles to a spruce forest. *Atmospheric Environment*, **26A**, 2555-2564.
- RENTSCHLER I. (1971): Die Wasserbenetzbarkeit von Blattoberflächen und ihre submikroskopische Wachsstruktur. *Planta* (Berl.), **96**, 119-135.
- RIEDERER M. (2001): Barriere, Filter, Lebensraum – Aspekte der Biologie pflanzlicher Oberflächen. *Akademie-Journal*, **1/2001**, 33-37.
- RIEDERER M., JETTER R., MARKSTÄDTER C., SCHREIBER L. (1994): Air pollutants and the cuticle – implications for plant physiology. In: PERCY K.E. CAPE J.N., JAGELS R. & SIMPSON C.D. (eds): *Air Pollutants and the Leaf Cuticle*. Springer-Verlag, Berlin, 107-111.
- SASE H., TAKAMATSU T., YOSHIDA T., INUBUSHI K. (1998): Changes in properties of epicuticular wax and the related water loss in Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) affected

- by anthropogenic environmental factors. *Canadian Journal of Forest Research*, **28**, 546-556.
- SCHÖNHERR J., BUKOVAC M.J. (1972): Penetration of stomata by liquids. Dependence on surface tension, wettability and stomatal morphology. *Plant Physiology*, **49**, 813-819.
- SCHÖNHERR J., BUKOVAC M.J. (1978). Foliar penetration of succinic acid-2,2-dimethylhydrazide: mechanism and rate limiting step. *Physiologia Plantarum*, **42**, 243-251.
- SCHUEPP P.H. (1993): Leaf boundary layers. *New Phytologist*, **125**, 477-507.
- SCHULZE E.-D., LANGE O.L., BUSCHBOM U., KAPPEN L., EVENARI M. (1972): Stomatal responses to changes in humidity in plants growing in the desert. *Planta (Berl.)*, **108**, 259-270.
- SHARIFI M.R., GIBSON A.C., RUNDEL P.W. (1997): Surface dust impacts on gas exchange in Mojave Desert shrubs. *Journal of Applied Ecology*, **34**, 837-846.
- SHARIFI M.R., GIBSON A.C., RUNDEL P.W. (1999): Phenological and physiological responses of heavily dusted creosote bush (*Larrea tridentata*) to summer irrigation in the Mojave Desert. *Flora*, **194**, 369-378.
- STASZEWSKI T., GODZIK, S., POBORSKI, P. (1994): Physico-chemical characteristics of Pine needle surfaces exposed to different Air Pollution sources. In: PERCY K.E., CAPE J.N., JAGELS R. & SIMPSON C.D. (eds): Air Pollutants and the Leaf Cuticle. Springer-Verlag, Berlin, 341-350.
- SWARTZ E., SHI Q., DAVIDOVITS P., JAYNE J.T., WORSNOP D.R., KOLB C.E. (1999): Uptake of gas-phase ammonia. 2. Uptake by sulfuric acid surfaces. *Journal of Physical Chemistry A*, **103**, 8824-8833.
- THOMAS J. (1992): Die "neuartigen Waldschäden" und die "Klimakatastrophe": eine Fallstudie über Struktur und Funktion der Umweltforschung. Wiss.-Verl. Marau, Frankfurt/M, 1-237.
- TRIMBACHER C., ECKMÜLLNER O. (1997): A method for quantifying changes in the epicuticular wax structure of Norway spruce needles. *European Journal of Forest Pathology*, **27**, 83-93.
- TRIMBACHER, C., ECKMÜLLNER, O., WEISS, P. (1995): Die Wachsqualität von Fichtennadeln österreichischer Hintergrundstandorte. M-057, Umweltbundesamt Wien, 1-119.
- TRIMBACHER C., WEISS P. (1999): Needle surface characteristics and element contents of Norway spruce in relation to the distance of emission sources. *Environmental Pollution*, **105**, 111-119.
- TURUNEN M., HUTTUNEN S. (1990a): Effect of simulated acid rain on the epicuticular wax of Scots pine needles under northerly conditions. *Canadian Journal of Botany*, **69**, 412-419.
- TURUNEN M., HUTTUNEN S. (1990b): A review of the response of epicuticular wax of conifer needles to air pollution. *Journal of Environmental Quality*, **19**, 35-45.
- TURUNEN M., HUTTUNEN S., BAÄCK J. (1994): Observations on the effects of acid rain treatment on needle surfaces of Scots pine and Norway spruce seedlings. In: PERCY K.E., CAPE J.N., JAGELS R. & SIMPSON C.D. (eds): Air Pollutants and the Leaf Cuticle. Springer-Verlag, Berlin, 315-320.
- ULRICH B. (1990): Waldsterben: Forest decline in West Germany. *Environmental Science and Technology*, **24**, 436-441.

- UNECE/EC (1997): Ten Years of Monitoring Forest Condition in Europe. Studies on temporal Development, Spatial Distribution and Impacts of Natural and Anthropogenic Stress Factors. In: MÜLLER-EDZARDS, C., VRIES, W. DE, ERISMAN, J.W. (eds.), 1-386.
- WOOD N.B. (1981): A simple method for the calculation of turbulent deposition to smooth and rough surfaces. *Journal of Aerosol Science*, **12**, 275–290.
- WYERS G.P., ERISMAN J.W. (1998): Ammonia exchange over coniferous forest. *Atmospheric Environment*, **32**, 441-451.
- WYERS G.P., OTJES R.P., SLANINA J. (1993): A continuous flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange of ammonia. *Atmospheric Environment*, **27A**, 2085-2090.
- WYTTENBACH A., TOBLER L. (1998): Effect of surface contamination on results of plant analysis. *Communications in soil science and plant analysis*, **29**, 809-823.

Anhang

(aus urheberrechtlichen Gründen sind die Publikationen nicht Teil der online-Veröffentlichung)

- ANHANG 1** BURKHARDT J., SUTTON M.A., MILFORD C., STORETON-WEST R.L., FOWLER D. (1998): Ammonia concentrations at a site in southern Scotland from 2 yr of continuous measurements. *Atmospheric Environment*, **32**, 325-331.
- ANHANG 2** BURKHARDT J., PETERS K., CROSSLEY A. (1995): The presence of structural surface waxes on coniferous needles affects the pattern of dry deposition of fine particles. *Journal of Experimental Botany*, **46**, 823-831.
- ANHANG 3** BURKHARDT J., DRECHSEL P. (1997): The synergism between SO₂ oxidation and manganese leaching on spruce needles - A chamber experiment. *Environmental Pollution*, **95**, 1-11.
- ANHANG 4** BURKHARDT J., KAISER H., GOLDBACH H., KAPPEN L. (1999): Measurements of electrical leaf surface conductance reveal re-condensation of transpired water vapour on leaf surfaces. *Plant, Cell and Environment*, **22**, 189-196.
- ANHANG 5** BURKHARDT J., KOCH K., KAISER H. (2001): Deliquescence of deposited atmospheric particles on leaf surfaces. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, **1**, 313-321.
- ANHANG 6** EICHERT T., GOLDBACH H.E., BURKHARDT J. (1998): Evidence for the uptake of large anions through stomatal pores. *Botanica Acta*, **111**, 461-466.
- ANHANG 7** EICHERT T., BURKHARDT J. (2001): Quantification of stomatal uptake of ionic solutes using a new model system. *Journal of Experimental Botany*, **52**, 771-781.
- ANHANG 8** CLEMENS J., BURKHARDT J., GOLDBACH H. (1997): Abiogenic nitrous oxide formation on aerosols. *Atmospheric Environment*, **31**, 2961-2964.
- ANHANG 9** SUTTON M.A., FOWLER D., BURKHARDT J.K., MILFORD C. (1995): Canopy cycling and the impacts of elevated nitrogen inputs. *Water, Air and Soil Pollution*, **85**, 2057-2063.
- ANHANG 10** SUTTON M.A., BURKHARDT J.K., GUERIN D., NEMITZ E., FOWLER D. (1998): Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmosphere exchange. *Atmospheric Environment*, **32**, 473-480.
- ANHANG 11** BURKHARDT J., KAISER H., KAPPEN L., GOLDBACH H.E. (2001): The possible role of aerosols on stomatal conductivity for water vapour. *Basic and Applied Ecology*, **2**, 351-364.
- ANHANG 12** BURKHARDT J. (1995): Hygroscopic salts on the leaf surface as a possible cause of forest decline symptoms. *Water, Air and Soil Pollution*, **85**, 1245-1250.