

DOKUMENTATION

Wirkungen von Luftschadstoffen auf Pflanzen unter besonderer Berücksichtigung von Waldbäumen

ST. SMIDT

Bundesforschungs- und
Ausbildungszentrum für Wald,
Naturgefahren und Landschaft

8

2008



BFW-DOKUMENTATION 8/2008
Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für
Wald, Naturgefahren und Landschaft

**Wirkungen von
Luftschadstoffen auf Pflanzen
unter besonderer
Berücksichtigung von Waldbäumen**

*Effects of Air Pollutants on Plants
under Especial Consideration of
Forest Trees*

ST. SMIDT

FDK 181.45--011.1:425.1

Empfohlene Zitierung:

Wirkungen von Luftschadstoffen auf Pflanzen unter besonderer Berücksichtigung von Waldbäumen / St. Smidt / BFW-Dokumentation; Schriftenreihe des Bundesforschungs- und Ausbildungszentrums für Wald, Naturgefahren und Landschaft, Wien, 2008, Nr. 8, 242 S.

ISSN 1811-3044

Copyright 2008 by

Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft

Für den Inhalt verantwortlich:

Leiter: Dipl.-Ing. Dr. Harald Mauser

Herstellung und Druck:

Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft

Seckendorff-Gudent-Weg 8

A-1131 Wien

URL: <http://bfw.ac.at>

Bestellungen und Tauschverkehr:

Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft

Bibliothek

Seckendorff-Gudent-Weg 8

A-1131 Wien

Tel. + 43-1-878 38 1216

Fax. + 43-1-878 38 1250

E-mail: bibliothek@bfw.gv.at

Online Bestellungen: http://bfw.ac.at/order_online

Nachdruck mit Quellenangabe gestattet

Wirkungen atmosphärischer Spurenstoffe auf Pflanzen

Einleitende Bemerkungen

Abschnitt A – Allgemeiner Teil	Seite
1. Luftschadstoffe erzeugen Stress an der Vegetation	13
2. Luftschadstoffe greifen an mehreren Ebenen von Ökosystemen an	41
3. Pflanzen wehren sich durch Vermeidung und Toleranz	70
4. Immissionseinwirkungen werden mit der Immissionsmessung und der Bioindikation nachgewiesen	74
5. Immissionsschutz kann durch Emissionsminderung und Immissionsgrenzwerte erreicht werden	89

Abschnitt B - Spezieller Teil	
6. Schwefeldioxid (SO ₂) – einst der Luftschadstoff Nr. 1	101
7. Schwefelwasserstoff (H ₂ S) – übel riechend und giftig	112
8. Stickstoffoxide (NO _x) – Radikale, Radikalbildner und „Überdünger“	116
9. Ammoniak (NH ₃) – in der Luft alkalisch, im Boden versauernd	123
10. Eutrophierung und Versauerung von Waldökosystemen	129
11. Fluorwasserstoff (HF) – ein Breitbandenzymhemmer	140
12. Chlorwasserstoff (HCl) und Chloride – Teil des Sauren Regens	147
13. Ozon (O ₃) – heute der Luftschadstoff Nr. 1	152
14. Organische Luftverunreinigungen – vor allem die indirekten Wirkungen sind relevant	167
15. Treibhausgase – Ursache des Klimawandels	177
16. Metalle und Stäube – Nährstoffe und Schadstoffe	190

Anhang

1 Einfache chemische Formeln	220
2 Eigenschaften von organischen Luftschadstoffen	221
3 Konzentrationen von Luftschadstoffen	222
4 Einige wichtige Einheiten	223
5 Grenzwerte	224
6 Weitere wichtige Rechtsnormen und Leitlinien	228
7 Umsetzungen des Sauerstoffs in der Zelle	229
8 Abkürzungen und Begriffe	231
9 Enzyme	236
10 Zitierte und weiterführende Literatur, Links	237

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit ist eine kurze Zusammenstellung des aktuellen Grundwissens über Luftverunreinigungen, ihre pflanzenschädigenden Wirkungen und Maßnahmen der Pflanzen zur Entgiftung derselben.

Im allgemeinen Teil (Abschnitt A) werden grundlegende Eigenschaften der Luftschadstoffe, Stress und andere einschlägige Begriffe erklärt sowie die Eintrittswege und die Angriffspunkte in der Zelle und physiologische Wirkungen auf unterschiedlichen Ebenen aufgezeigt. Weiters werden die wichtigsten Methoden der Feststellung von Immissionseinwirkungen aufgezählt. Das Kapitel Immissionsschutz zeigt die gesetzlichen und waldbaulichen Möglichkeiten zum Schutz der Vegetation auf.

Im speziellen Teil (Abschnitt B) werden die wichtigsten pflanzenrelevanten Luftschadstoffe, ihre Wirkungen und die Entgiftungswege in der Pflanze beschrieben. Dabei wird auch einigen Aspekten des Klimawandels Rechnung getragen.

Im Anhang finden sich zusätzliche Informationen über Luftschadstoffe, Grenzwerte, Links sowie Literaturzitate.

Schlüsselwörter: Luftschadstoffe, Stress, Wirkungen, Wirkungsebenen

Abstract

This is a short compilation of the current basic knowledge about air pollutants, their phytotoxic action and the ways of detoxification.

The general part (Part A) describes basic characteristics of air pollutants, stress and other important terms, the uptake and points of action at the concerning levels. Furthermore, some methods of detection of pollutant impact are described. The chapter "Immissionsschutz" (protection against air pollutants) gives a hint to legal and silvicultural measures.

The special part (Part B) comprises the most important air pollutants, their action in plants and ways of detoxification. Some aspects of Climate Change are included too.

The Appendix gives additional information about air pollutants, limit values, links and literature.

Keywords: Air pollutants, stress, effects, levels of action

Einleitende Bemerkungen

Sind Luftschadstoffe noch ein Problem für die Vegetation?

Luftschadstoffe wirken auf die Vegetation vor allem negativ. Einige Anmerkungen sollen zur Einstimmung auf das Thema dienen.

Negative Aspekte

Probleme des Global Change hängen mit Schadstoffemissionen zusammen

Die zunehmende Industrialisierung, die Zunahme der Weltbevölkerung, der parallel zur Weltbevölkerung zunehmende Einsatz von Stickstoffdüngern, jährliche Waldrodungen in einem Ausmaß der 4 -fachen Waldfläche Österreichs, Waldbrände und die damit verbundenen Schadstoffemissionen sowie andere Veränderungen von Naturlandschaften führen zu globalen Veränderungen, etwa zum Klimawandel, zum Abbau des stratosphärischen Ozons, zur Zunahme der bodennahen Ozonkonzentrationen und zur Versauerung der Atmosphäre. Die atmosphärischen Problemkreise Luftverunreinigung, Ozonabbau in der Stratosphäre und Treibhauseffekt sind miteinander verknüpft.

Mensch und Natur emittieren Luftschadstoffe

Von der Mehrzahl der Spurenstoffe emittiert die Natur mehr als der Mensch. Die emittierten Schadstoffe breiten sich nicht nur lokal oder regional, sondern – je nach Reaktivität mehr oder weniger verändert – überregional oder sogar global aus. Von den Auswirkungen der Spurenstoffe ist die gesamte Biosphäre direkt oder indirekt betroffen. Da die Angaben über globale jährliche Emissionen in der Literatur sehr stark differieren, sind die Daten der folgenden Tabelle als grobe Richtwerte zu verstehen.

Richtwerte für jährliche Emissionen von Spurenstoffen, angegeben auf Elementbasis mit Ausnahme der Nichtmethankohlenwasserstoffe (1 Tg = 1 Million Tonnen; die Angaben in der Literatur schwanken sehr stark).

Detaillierte globale Spurenstoffbilanzen geben Möller (2003) und Olivier et al. (1998; für N-Verbindungen) an. Grau unterlegt: Stickstoffverbindungen.

Spurenstoff	Formel / Bezeichnung	Menge	natürlich	anthropogen
Kohlendioxid	CO ₂	Tg C	210.000	6.000
Seesalz		Tg	10.000 - 30.000	
Biomasseverbrennung		Tg	2000 - 8000	
Ozon	O ₃	Tg	Stratosphärisch: 480 Photochemisch: 3940	
Kohlenmonoxid	CO	Tg C	650	500
Nichtmethan-kohlenwasserstoffe	NMHC	Tg	890	90
Bodenstaub		Tg	900	
Schwefeldioxid	SO ₂	Tg S	250	70
Stickstoffoxide	NO _x	Tg N	19	31
Ammoniak	NH ₃	Tg N	11	43
Lachgas	N ₂ O	Tg N	12	3

Die direkt relevanten Luftschadstoffe können bereits im ppb-Bereich schädigen

Schon wenige Schadstoffmoleküle auf eine Milliarde Luftmoleküle können nachteilige Wirkungen auf die Biosphäre ausüben, z. B. SO₂, NO_x und Ozon. In den bereits toxischen Konzentrationen sind sie bei weitem noch nicht geruchlich wahrnehmbar. Die indirekt wirksamen Spurenstoffe – „Klimagase“ wie CO₂, N₂O, CH₄ und auch Wasserdampf – treten in wesentlich höheren Konzentrationen auf.

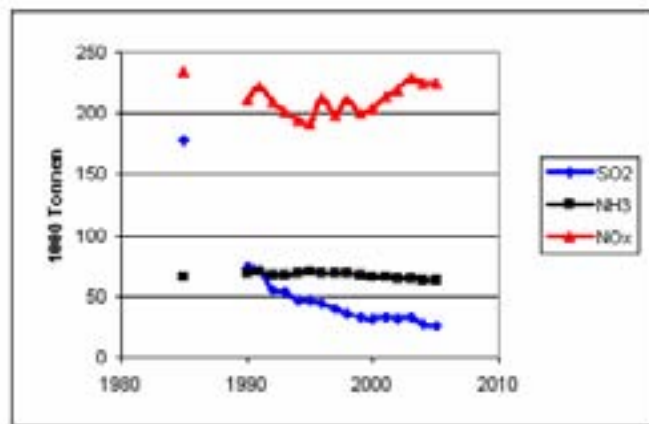
Nicht nur aggressive Spurenstoffe sind relevant

Nicht nur aggressive Komponenten beeinflussen die Biosphäre, sondern auch wenig reaktionsfähige und daher langlebige Komponenten, z. B. Treibhausgase und jene flüchtigen Komponenten, die die stratosphärische Ozonschicht angreifen (FCKWs). Gerade die wenig reaktiven Gase entwickeln sich zunehmend zu einem globalen Problem.

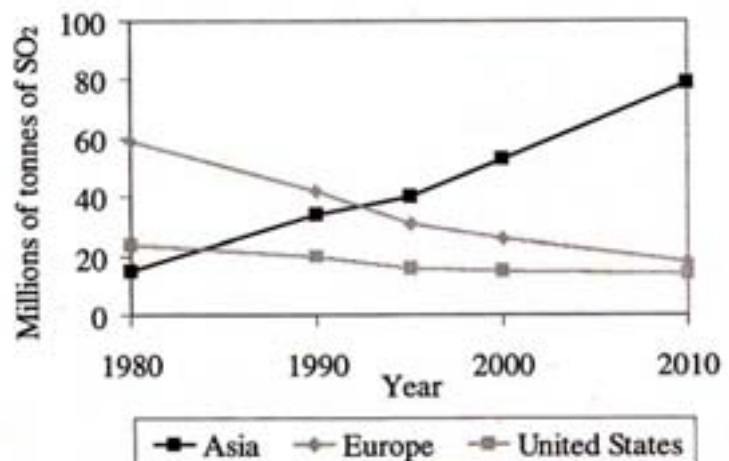
Die Konzentrationen mehrerer Komponenten nehmen zu

Während in Europa weit reichende Emissionsreduktionen v. a. von SO₂ und Schwermetallen stattgefunden haben, nehmen die Emissionen von SO₂ in sich entwickelnden Ländern wie China und Indien stark zu (siehe die folgenden Abbildungen).

SO₂-, NO_x- und NH₃-Emissionen in Österreich (Daten aus: Umweltbundesamt 2007).



SO₂-Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe (Emberson et al. 2003).



Auch die Emissionen von **Stickstoffverbindungen** (Stickstoffoxide [NO_x] bzw. Lachgas [N₂O]) sind global im Ansteigen begriffen. Global nehmen ferner die Konzentrationen der Treibhausgase CO₂, N₂O und CH₄ seit etwa 1800 exponentiell zu. Während die Konzentrationen des schädlichen bodennahen **Ozons** zunehmen - Ozon erzeugt global die größten Pflanzenschäden -, nehmen die Ozonkonzentrationen in der Stratosphäre ab („antarktisches Ozonloch“).

Die Atmosphäre ist sehr dünn

Da die Troposphäre nur 10–15 km dick ist, ist das Volumen, in dem sich Schadstoffe verteilen können, entsprechend gering. Die Tropopause fungiert weitgehend als Sperrschicht, die allerdings Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) bzw. reaktionsträge leicht flüchtige Gase in die Stratosphäre diffundieren lässt; dabei wird die stratosphärische Ozonschicht, die unter Normaldruck und im Reinzustand nur etwa 3 mm dick wäre, „korrodiert“. Die gesamte Atmosphäre wäre bei Normaldruck nur 8 km dick.

Positive Aspekte - mit Einschränkungen

Die Schadstoffemissionen wurden in Europa insgesamt verringert

Emissionsreduktionen seit dem Beginn der 1980er Jahre haben die Luftqualität in Europa insgesamt deutlich verbessert: SO₂-, NO_x-, Schwermetall- und Kohlenwasserstoffemissionen sind mehr oder weniger deutlich zurückgegangen. Anlass für tief greifende Maßnahmen war die Befürchtung eines immissionsbedingten „Waldsterbens“.

Einschränkung: Der „Schadstoffcocktail“ hat sich in Europa von einer überwiegend sauren Zusammensetzung hin zu einer überwiegend oxidativen entwickelt, was jedoch nicht als Vorteil zu bezeichnen ist; zudem nehmen die NO_x-Emissionen zumindest in Österreich wieder zu.

Pflanzen können sich gegen Luftschadstoffe wehren

Pflanzen können entweder die Aufnahme verweigern oder aufgenommene Schadstoffe entgiften.

Einschränkung: Die Entgiftung ist mit einem Energieaufwand verbunden. Die Toleranz kann sich bei fortwährender Einwirkung jedoch erschöpfen.

Die in der Luft verteilten Spurenstoffe können auch positive Wirkungen haben

Makro- und Mikronährstoffe werden auch über die Atmosphäre eingetragen bzw. re-suspendiert (d. h. nach Aufwirbelung wieder abgesetzt). Solange die Nährstoffverhältnisse nicht verschoben werden, ist dies zumindest kein negativer Aspekt. Der Eintrag von Partikeln (Aerosolen) bewirkt Lufttrübung („Global Dimming“) und mindert den Treibhauseffekt, hat aber seinerseits negative Konsequenzen.

Einschränkung: Der Eintrag essentieller Elemente ist eine unkontrollierte Düngung und kann auch zu einer Versauerung des Bodens führen, jener von nicht essentiellen Spurenstoffen ist „wertlos“ und bei Überschreitung von Wirkungsgrenzen negativ zu beurteilen. Auch der globale Anstieg von Partikelemissionen ist nicht positiv zu bewerten.

Detailinformationen zu Luftschadstoffen, globalen und nationalen Emissionen, wirkungsbezogenen Grenzwerten, Messmethoden, Immissionsschutzgesetzen u. a.m. sind im **Lexikon „Waldschädigende Luftverunreinigungen“** unter der Webpage <http://bfw.ac.at/rz/wlv.lexikon> zu finden.

Abschnitt A – Allgemeiner Teil



1. Luftschadstoffe erzeugen Stress an der Vegetation

Pflanzen sind während ihrer Entwicklung vielfachen biotischen und abiotischen Stresseinwirkungen ausgesetzt. Zu diesen tragen zahlreiche Spurenstoffe in der Luft bei. Sie sind bedeutsame Mitverursacher des vom Menschen verursachten „Global Change“. Eine wesentliche Ursache ist die Zunahme der Weltbevölkerung und damit der industriellen Produktion. Während seit 1850 die Bevölkerung um ein 5-faches stieg, nahm der Verbrauch an Primärenergie – gegenwärtig (2000) zu 75 % durch fossile Energieträger gedeckt - auf das 30-fache zu. Heute beträgt die Bevölkerung fast 6,8 Mrd. Menschen und jedes Jahr kommen 75 Mio. hinzu.

Luftschadstoffe erzeugen Stress auf direktem und indirektem Wege. Die unten stehende Aufstellung zeigt die Zusammenhänge zwischen den Verursachern, den Emissionen und den daraus folgenden Konsequenzen für die Vegetation.

Zunehmende Weltbevölkerung, Zunahme des Pro-Kopf-Verbrauchs an Ressourcen



Zunehmender Energieverbrauch und industrielle Produktion



Zunehmender Düngereinsatz	→ Eutrophierung von N-limitierten Ökosystemen, Grundwasserbelastung
Zunehmende Emission von Treibhausgasen (CH ₄ , FCKWs, N ₂ O)	→ Klimaerwärmung
Zunehmende Emission von sauren Gasen (SO ₂ , NO _x)	→ Versauerung der Atmosphäre und des Bodens
Zunehmende Emission von Ozonvorläufern (CO, VOCs, CH ₄ , NMHC)	→ Zunahme der bodennahen Ozonkonzentrationen
Zunehmende Emission von Ozon abbauenden Substanzen (FCKWs, N ₂ O)	→ Antarktisches Ozonloch, Zunahme der UV-Strahlung
Zunehmende Emission von weiteren toxischen Stoffen (Schwermetalle, POPs)	→ Belastung der Biosphäre allgemein
Waldrodungen (veränderte Landnutzung)	→ Anstieg der CO ₂ - und N ₂ O-Emissionen

1.1. Luftverunreinigungen

1.1.1. Definitionen

Natürliche Luft ist Luft, die im Unterschied zu reiner Luft mit Komponenten natürlichen Ursprungs (Kapitel 1.1.2) verunreinigt sein kann. Die Hauptbestandteile der Luft sind Stickstoff und Sauerstoff (Box 1-1). Die Konzentrationen der Luftbestandteile sind in Tabelle 1-1 enthalten.

Tabelle 1-1: Konzentrationen der Hauptkomponenten und der umweltrelevanten, gasförmigen Spurenstoffe bzw. Aerosole (Richtwerte, ppm). Aus Becker und Löbel (1985) und Möller (2003). Die wichtigsten direkt wirkenden Spurengase sind grau unterlegt.

Gas	Formel	ppm	Kategorie
Stickstoff	N ₂	780 840	***
Sauerstoff	O ₂	209 460	***
Argon	Ar	9 340	***
Kohlendioxid	CO ₂	335	*
Neon	Ne	18	***
Helium	He	5	***
Methan	CH ₄	1,50	*
Wasserstoff	H ₂	0,55	**
Lachgas	N ₂ O	0,30	**
Kohlenmonoxid	CO	0,10	*
Ozon	O ₃	0,070	*
Nichtmethankohlenwasserstoffe	NMHC	0,015	*
Ammoniak	NH ₃	0,010	*
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	0,007	*
Stickstoffoxide	NO _x	0,002	*
Schwefeldioxid	SO ₂	0,001	*
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	0,00015	**
Peroxyacetylnitrat (PAN)	CH ₃ C(O)OONO ₂	0,00002	*
Aerosolpartikel < 1 µm		<10 (maritim) – 50 µg m ⁻³ (kontinental)	variabel
Radikale (OH*, HO ₂ *, NO ₃ *)		10 ⁻¹³ % (n < 10 ⁷ Partikel cm ⁻³)	*
Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) CFC-11 CFC-12		< 0,1 ppb 0,26 ppb 0,53 ppb	**
Wasserdampf	H ₂ O	max. ca. 1000 ppm (20°C)	**

*** Quasi-Permanentgase (Verweilzeit > 1000 Jahre)

** Variable Gase (Verweilzeit einige Jahre)

* Hochvariable Gase (Verweilzeit < 1 Jahr)

Chemische Formeln weiterer Komponenten sind im Anhang 1 angeführt, Eigenschaften von anorganischen und organischen Luftverunreinigungen im Anhang 2 und 3 sowie Masse- und Konzentrationseinheiten im Anhang 4.

Box 1-1: Sauerstoff.

Die heutige Atmosphäre mit rund 20 % Sauerstoff (O_2) hat sich im Laufe von hunderten Millionen Jahren entwickelt. Die Begründung des Lebens auf der Erde liegt etwa 4000 Mio. Jahre zurück. Erst die Photosynthese, die vor ca. 3700 Mio. Jahren begann, führte zu einer Anreicherung von Sauerstoff in der Atmosphäre in den letzten 2000 Mio. Jahren (nur etwa 1/1000 des Sauerstoffs der Luft stammt von photochemischen Reaktionen). Diese wurden zunächst von photosynthetischen Bakterien, später von Cyanobakterien und schließlich - seit etwa 500 Mio. Jahren - von Höheren Pflanzen bewerkstelligt. Erst die Entstehung von Ozon aus Sauerstoff ermöglichte es den Pflanzen, das vor UV-Strahlung schützende Wasser zu verlassen. Der heutige Sauerstoffgehalt der Luft, der vor rund 350 Mio. Jahren erreicht wurde, kann nicht mehr wesentlich fortgesetzt werden: Bereits bei einem Gehalt von 25 % würde die gesamte Landvegetation durch Feuer zerstört werden.

Sauerstoff ist als Vorstufe von reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) in der Pflanze (Kapitel 1 und 13).

Luftverunreinigungen

Definition des VDI (= Verein Deutscher Ingenieure): Luftverunreinigungen (luftverunreinigende Stoffe) sind Stoffe bzw. Stoffgemische in bestimmten Zuständen, die infolge menschlicher Tätigkeit oder natürlicher Vorgänge in die Atmosphäre gelangen bzw. dort entstehen und nachteilige Wirkungen auf den Menschen und seine Umwelt haben können. Sie ändern die natürliche Zusammensetzung der Atmosphäre. Der Begriff wird auch häufig mit der Bezeichnung „Luftschadstoff“ gleich gesetzt.

1.1.2. Quellen und Senken

Luftschadstoffe können von Punktquellen (Vulkane, Kraftwerke), Flächenquellen (Böden, Stadtgebiete) und Linienquellen (Straßen, Fluglinien) ausgehen.

Natürliche Quellen von Luftverunreinigungen sind:

- **Böden:** Bodenausgasungen aufgrund mikrobieller Tätigkeit (z. B. N_2 , NO, NO_2 , N_2O , H_2S und CO_2 , niedere Kohlenwasserstoffe wie CH_4 in feuchten Böden) etwa infolge der Düngung, und Bodenabrieb (Schwermetalle). Bei höheren pH-Werten Emissionen von NH_3 sowie verschiedener Schwefelverbindungen, etwa Carbonylsulfid (COS) und H_2S .

Grundsätzlich emittieren feuchtere und wärmere Böden mehr Treibhausgase als trockenere und kältere Böden, z. B. N_2O und CH_4 . Für Ethen (C_2H_4) und NH_3 ist der Boden vorwiegend eine Senke. Im atmosphärischen Budget von N_2O sind Böden, und zwar hauptsächlich landwirtschaftlich genutzte Böden, die Hauptquelle (80 - 90 %). Waldböden hingegen sind grundsätzlich N_2O -neutral (dort wird Stickstoff hauptsächlich als N_2 emittiert). Bei hohem N-Eintrag kann der Waldboden aber zu einer N_2O -Quelle werden.

- **Meere:** Seesalzaerosol, N_2O , Dimethylsulfid (DMS), H_2S , CS_2
- **Vegetation:** VOCs, DMS, H_2S
- **Natürliche Brände:** Aerosole, CO, CO_2 , NH_3 , N_2O
- **Gewitter:** NO-Bildung aus N_2 , O_3

- **Tiere:** NH_3 , CH_4
- **Vulkane:** U. a. H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S , N_2 , CO , Fluorverbindungen, Schwermetalle u. v. a. Gegenwärtig sind weltweit etwas weniger als 500 Vulkane aktiv. In den vergangenen 15 Jahren gab es durchschnittlich 50 Ausbrüche pro Jahr.

Anthropogene Quellen sind

- **Chemische Industrien, Metallurgie und Bergbau:** CO , CO_2 , SO_2 , NO_x , Stäube, HF , HCl , CS_2
- **Verbrennungsvorgänge:** CO_2 , SO_2 , NO_x , VOCs, Ruß, Stäube
- **Landwirtschaft:** NH_3 , CH_4
- **Haushalte:** CO_2 , SO_2 , NO_x , Aerosole
- **Motorisierung:** CO_2 , NO_x , VOCs, Ruß
- **Energiewirtschaft:** CO_2 , SO_2 , NO_x , Stäube

Die meisten Komponenten (SO_2 , NO_x , O_3 , sogar Dioxine und niedermolekulare Chlorkohlenwasserstoffe wie CH_3Cl) können anthropogenen *und* natürlichen Ursprungs sein. Nur wenige Komponenten sind ausschließlich natürlichen Ursprungs: N_2 aus dem Boden, O_2 , Isopren und Terpenoide aus Pflanzen. Ausschließlich anthropogenen Ursprungs sind FCKWs, das Antiklopfmittel Tetra-ethylblei und Pestizide.

Einige Spurenstoffe können über die Atmosphäre in bestimmten „Dosierungen“ als Nährstoff fungieren. Es sind dies die Makronährstoffe Stickstoff, Schwefel, Calcium und Magnesium und Mikronährstoffe („Spurenelemente“) wie Kupfer (Cu) und Zink (Zn). Flechten sind auf die Zufuhr von Nährstoffen aus der Luft sogar angewiesen.

Senken sind alle Prozesse, Aktivitäten und Mechanismen, die ein Spurengas, Aerosol oder den Vorläufer eines Spurengases oder eines Aerosoles aus der Atmosphäre entfernen:

- Chemische Reaktionen, z. B. mit dem OH^* -Radikal (Kapitel 1.1.4)
- Trockene Deposition auf unbelebten Oberflächen (Gestein, Schnee) sowie auf Gewässern und Böden (durch Mikroben)
- Trockene Deposition auf stoffwechselaktiven Oberflächen (Deposition und Aufnahme durch die Vegetation)
- Nasse und okkulte Deposition (Regen / Schnee bzw. Nebel)
- Diffusion in die Stratosphäre (FCKW, N_2O)

1.1.3. Emission – Transmission – Immission

Emission ist der Übertritt von Luftverunreinigungen in die Atmosphäre. Im Zuge der Verbrennung von Kohle entstehen im Rohabgas - neben CO_2 und CO - Konzentrationen etwa bis zu 35.000 mg m^{-3} Staub, 6000 mg m^{-3} SO_2 , 2500 mg m^{-3} NO_x und 60 mg m^{-3} Fluorverbindungen. Bei der Verbrennung von Heizöl sind die Abgaskonzentrationen geringer (Richtwerte aus dem Jahr 1981).

Im Zuge der **Transmission** werden Luftschadstoffe umgewandelt, durch Luftdruckunterschiede verfrachtet und verdünnt. Die Komponenten werden je nach ihrer

Reaktivität mehr oder weniger schnell chemisch umgewandelt. Dabei können weniger pflanzenschädliche Komponenten (z. B. Ammoniumsulfat aus NH_3 und SO_2) oder auch stärker pflanzentoxische Komponenten (Ozon u. a. aus CO und anderen Vorläufersubstanzen) entstehen. „Inerte“ – besser: reaktionsträge - Komponenten wie Pb oder FCKW bleiben unverändert. Umwandlungen können auch durch biotische Transformation (Alkylierung, Dechlorierung) vonstatten gehen.

Immission ist der Übertritt von Luftverunreinigungen von der offenen Atmosphäre auf einen Akzeptor (Abbildung 1-1).



Abbildung 1-1: Emission, Transmission und Immission.

Verschmutzung und Selbstreinigung der Atmosphäre: Zwei Prozesse, die ständig ablaufen. Das OH*-Radikal spielt dabei eine wichtige Rolle.

Luftschadstoffe werden auf drei Arten abgelagert

Deposition ist die Ablagerung bzw. der Austrag von Substanzen aus der Atmosphäre. Luftverunreinigungen werden auf Pflanzenoberflächen mittels unterschiedlicher Mechanismen abgelagert:

- **Trockene Deposition von Absetzstäuben:** Deposition durch Sedimentation von Partikeln zwischen 10 und $>100\ \mu\text{m}$.
- **Trockene Deposition von Feinstäuben:** Deposition durch turbulente Diffusion in der Atmosphäre bei Teilchengrößen zwischen 0,1 bis $10\ \mu\text{m}$ (Feinstäube) und durch Impaktion am Rezeptor (Impaktion = Auftreffen eines Partikels, das aufgrund seiner Größe nicht der Strömung um das Hindernis folgt, auf ein Hindernis; „Trägheitsabscheidung“). Die Depositionsgeschwindigkeit hängt bei feinen Partikeln von der Teilchengröße und vom Grenzschichtwiderstand ab.
- **Trockene Deposition von Gasen (durch Sorption).** Deposition durch turbulente Diffusion in der Atmosphäre und sich anschließende molekulare Diffusion in der Grenzschicht am Rezeptor.

Die Gasdeposition (D) hängt von der Immissionskonzentration (c) und der Depositionsgeschwindigkeit (v_d , m s^{-1}) ab. Meteorologische Bedingungen (Temperatur, Windgeschwindigkeit, Luftfeuchte), Eigenschaften der Gase (Konzentration, Löslichkeit, Reaktionsfähigkeit) und die Beschaffenheit der Oberfläche spielen hierbei eine Rolle. Im Wald betragen die Depositionsgeschwindigkeiten je nach Komponente $< 1\ \text{cm}$ bis etwa $5\ \text{cm}$ pro Sekunde.

$$D = c \cdot v_d$$

Die okkulte Deposition durch Nebel bzw. Rauheis durch Impaktion: In nebelreichen Lagen werden bedeutsame Anteile an Schadstoffen mit dem Nebel- bzw. Wolkenwasser durch Impaktion eingetragen. Der Nebel kann gegenüber Regen bis über das 10-fache mit Spurenstoffen angereichert sein. Der Eintrag ist ebenfalls von der mengengewichteten Konzentration abhängig. Die Gesamtd deposition in einem Pflanzenbestand kann nicht direkt gemessen, sondern muss mit Modellen berechnet werden.

- **Nasse Deposition von Regen und Schnee (durch Sedimentation nach der Sorption im Niederschlagswasser).** Mit ihr werden meist die größten Schadstoffmengen eingetragen: Bei Schwefel und Stickstoff in Österreich z. B. bis über 20 kg Element $\text{ha}^{-1} \text{a}^{-1}$, bei Schwermetallen in der Größenordnung von wenigen Gramm bis wenige kg $\text{ha}^{-1} \text{a}^{-1}$.

Der Jahreseintrag (E) wird aus der mengengewichteten Konzentration c des betreffenden Elementes und der Niederschlagshöhe (mm) berechnet:

$$E [\text{kg Element ha}^{-1} \text{a}^{-1}] = c [\text{mg Element L}^{-1}] * \text{mm} * 0,01$$

Die Gesamtd deposition ist die Summe aus trockener, nasser und okkultur Deposition.

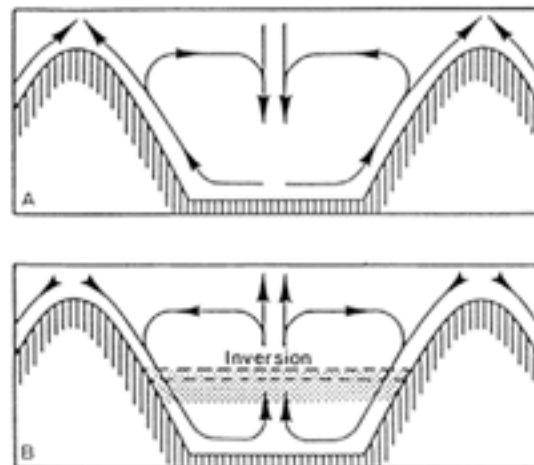
Die aktuelle Konzentration eines Schadstoffes hängt von der „Luftchemie“ und von An- und Abtransporten von Luftmassen zusammen

Die an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Tages- und Jahreszeit herrschende Konzentration eines bestimmten Luftschadstoffes wird von mehreren Faktoren beeinflusst: Von der emittierten Menge des Schadstoffes bzw. seiner Vorstufe im Einflussbereich und von meteorologischen Größen wie Strahlung, Temperatur, Niederschlag, Windgeschwindigkeit und Windrichtung. Abbildung 1-2 skizziert die Hangwindssysteme als Ursache der Tagesgänge der Schadstoffkonzentrationen in einem Tal.

Abbildung 1-2: Hangwindssysteme tagsüber (A) und nachts (B).

Hangwindssysteme in einem Tal bestimmen die aktuellen Spurenstoffkonzentrationen an einem bestimmten Ort eines Tales, wenn Luftmassen mit bestimmten Konzentrationen ab- oder antransportiert werden. Nächtliche und morgendliche Inversionen hemmen die Ausbreitung von Schadstoffen, die im Talboden produziert werden.

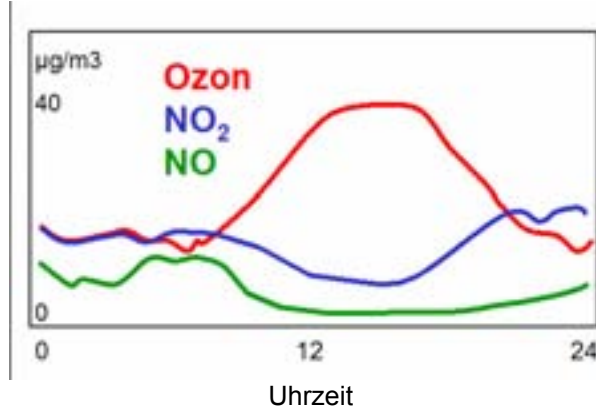
Einen weiteren Einfluss auf die Spurenstoffkonzentration haben luftchemische Prozesse.



Nach Auflösung der morgendlichen Inversion, die eine Deckelwirkung ausübt und die vertikale Ausbreitung verhindert, gelangt in einem alpinen Tal ozonreichere Luft aus höheren Lagen zum Talboden, sodass hier die Ozonkonzentration steigt; die photochemische Bildung trägt mit der Erhöhung der Konzentration an Vorläufern und der steigenden Sonneneinstrahlung ebenfalls zum Anstieg bei. Allgemein sind die Ozonkonzentrationen in Berglagen höher, weil ozonreiche Luftmassen aus der unteren Troposphäre eingemischt werden und in diesen Lagen Ozonsenken wie Stickstoffmonoxid sowie die im Vergleich zum Talboden geringe Bodenoberfläche, an der Ozondeposition stattfinden kann, weniger zum Tragen kommen (Abbildung 1-3; Kapitel 13).

Abbildung 1-3: Tagesgang von Ozon und NO_x.

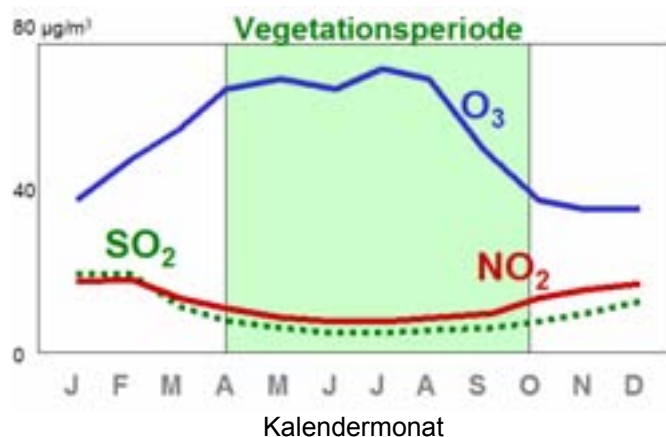
Der ausgeprägte Tagesgang der Ozonkonzentration mit einem nächtlichen Minimum und einem Maximum zu Mittag, wie er z. B. in einem alpinen Tal registriert wird, ergibt sich aus der photochemischen Bildung vor Ort und aus dem An- und Abtransport von Luftmassen.



Jahresgänge von Schadstoffkonzentrationen: Ozonkonzentrationen in Europa haben ein Frühjahrs- und ein Sommermaximum. Die Konzentrationen von NO_x und SO₂ sind hingegen im Winter am höchsten (Abbildung 1-4).

Abbildung 1-4: Jahresgang der SO₂-, NO₂- und Ozonkonzentrationen an Waldmess-Stationen in Österreich.

Während der Vegetationszeit sind es v. a. photochemische Reaktionen, die die hohen Ozonkonzentrationen erzeugen. Während der Vegetationsruhe sind Emissionen von Heizungen, aber auch vermehrte Inversionen für die relativ hohen SO₂- und NO_x-Konzentrationen verantwortlich.



Emittierte Luftschadstoffe haben unterschiedliche Wirkungsradien

Reaktionsfähigkeit, Absetzgeschwindigkeit sowie meteorologische Voraussetzungen (Niederschläge, Temperatur, Windverhältnisse) bestimmen den Wirkungsradius – etwa im Hinblick auf eine Pflanzenschädigung - von emittierten Schadstoffen. SO₂ und HF spielen im Umkreis von Kraftwerken und chemischen Industrien, Schwermetalle rund um Metallhütten oder NO_x und Streusalz neben Hauptverkehrswegen eine dominierende Rolle. Die Wirkungsradien sind sehr unterschiedlich:

Wirkungsradius geringer als 10 km: NH₃, HCl, HF

Wirkungsradius 10 bis über 50 km: Grob- und Feinaerosole, SO₂, NO_x, Flugasche

Mit zunehmender Entfernung von Emittenten werden die primären Luftschadstoffe umgewandelt, z. B. SO₂ zu Sulfat, was einer „Entschärfung“ des SO₂ gleich kommt. Ozon wird nicht emittiert, sondern entsteht aus Vorläufersubstanzen. Die Verbreitung von Aerosolen geschieht überregional in Extremfällen sogar global. Letztere entweder bei sehr stabilen Komponenten (CO₂) bzw. solchen, die aufgrund ihrer geringen Teilchengröße und hohen Flüchtigkeit leicht transportierbar sind (Aerosole und FCKW), oder nach Vulkanausbrüchen, wenn die Emissionen wie z. B. Schwefelsäure-Aerosol bis in die Stratosphäre geschleudert und dort leichter verbreitet werden.

Der „Luftschadstoff-Cocktail“ hat sich in den letzten 25 Jahren deutlich verändert
Die „Philosophie der hohen Schornsteine“ gegen Ende des vorigen Jahrhunderts hat zu einer Entlastung der unmittelbaren Umgebung eines „klassischen Emittenten“ geführt. Gleichzeitig wurden die Schadstoffe aber auf wesentlich größere Flächen verteilt. Die Emissionsreduktionen seit dem Beginn der 1980er-Jahre – v. a. jene des SO_2 durch Abgasreinigung - haben die Immissionssituation in Europa und Österreich insgesamt stark verbessert. Der „Schadstoffcocktail“ wurde dabei verdünnt und qualitativ verändert. Während bis in die 1990er Jahre saure Gase (SO_2 , NO_x) und Stäube dominiert haben, ist in den letzten Jahren Ozon das größte Luftschadstoffrisiko für die Vegetation.

1.1.4. Radikale

Radikale sind aggressive Molekülbruchstücke, die in der Luft und in Pflanzen vorkommen

In der Atmosphäre und in der Pflanzenzelle, etwa in den Chloroplasten, werden auch ohne toxische Luftschadstoffkonzentrationen ständig Radikale gebildet.

Radikale sind Atome oder Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Elektron. Aufgrund ihrer Reaktionsfreudigkeit haben sie meist eine sehr kurze Lebensdauer (< 1 Sekunde).

Aufgrund ihrer nicht aufgefüllten Elektronenschalen sind sie meist sehr reaktionsfreudig. Sie sind bestrebt, diese „auf Kosten anderer Moleküle“ aufzufüllen. Das führt zu Kettenreaktionen. Entzieht ein Radikal einem Molekül Elektronen, dann wird dieses Molekül oxidiert.

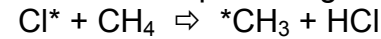
Kettenstart, Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch bei Radikalreaktionen (stark vereinfacht): In der Luft wird Die Radikalbildung durch energiereiche Strahlung gefördert. In der Pflanzenzelle ist Sauerstoff oder Ozon Ausgangssubstanz von Radikalen. Die komplexen Kettenreaktionen kommen zum Stillstand, wenn zwei Radikale zusammentreffen. Auch in Pflanzenzellen laufen radikalische Kettenreaktionen ab.

Radikalische Kettenreaktionen (*: Radikal)

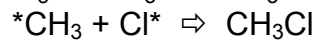
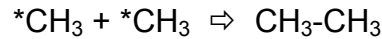
Kettenstart



Kettenfortpflanzung



Kettenabbruch



NO, NO₂ und Sauerstoff sind selbst Radikale, die jedoch im Vergleich zu anderen Radikalen langlebig sind.

In der Atmosphäre spielen Radikale bei der photochemischen Ozonbildung und bei Umsetzungen mit dem OH*-Radikal eine Rolle. Radikale werden in der Luft durch energiereiche Strahlung (UV-Strahlung) aus Sauerstoff, Ozon, Stickstoffoxiden und flüchtigen organischen Verbindungen gebildet.

Das **Hydroxylradikal** (= OH-Radikal; nicht zu verwechseln mit dem OH⁻ Ion, welches in der wässrigen Lösung durch die aufgefüllte Achterschale des Sauerstoffs stabil ist), entsteht aus Wasserdampf und atomarem Sauerstoff.



Das OH*-Radikal wird auch das „Waschmittel der Atmosphäre“ bezeichnet, weil es bei einer Konzentration von nur etwa 0,0001 ppb verschiedene Spurenstoffe, z. B. FCKWs, sehr effizient in leichter lösliche und damit leichter auswaschbare Komponenten umwandelt. Auch die Bildung des stratosphärischen Ozonlochs geht auf radikalische Reaktionen zurück, an denen neben dem OH*-Radikal Chloratome und NO beteiligt sind.

In der Pflanzenzelle entstehen Radikale in den Chloroplasten im Zuge der Photosynthese auch z. B. unter dem Einfluss von Starklicht. Mehrere Luftschadstoffe, nicht nur Ozon, bilden Radikale, auch SO₂ und NO_x. Niedermolekulare Radikalfänger (Antioxidantien) sind Teil des antioxidativen Systems und in der Lage, reaktive oxidierende Substanzen (ROS; Tabelle 1-2) zu entgiften (Tabelle 13-1).

Reaktive Sauerstoffspezies erzeugen oxidativen Stress

Der Sauerstoff in der Atmosphäre bildet die Grundlage des oxidativen Energiestoffwechsels der autotrophen und heterotrophen Organismen. Diese nutzen Sauerstoff als Elektronenakzeptor für die Energie liefernden Redoxreaktionen in der Atmungskette. Dieser Sauerstoff kann jedoch auch toxisch wirken: Anaerobe Organismen werden schnell abgetötet, aerobe Organismen sind lediglich „relativ unempfindlich“. Nur die Schutzmechanismen machen ein Überleben möglich.

Radikale und andere reaktive Sauerstoffspezies entstehen bei oxidativem Stress in der Pflanzenzelle in verstärktem Ausmaß. Dieser kann durch Luftschadstoffe, aber auch durch andere Stressfaktoren hervorgerufen werden (siehe hierzu Kapitel 13).

Reaktive Sauerstoffspezies (ROS) sind neben den sauerstoffhaltigen Radikalen (Superoxidanionradikal $O_2^{\cdot-}$, Hydroxylradikal $OH^{\cdot}$) die Peroxide (H_2O_2 und organische Peroxide) und Ozon (Tabelle 1-2).

Sie entstehen durch die Einwirkung von Oxidantien, Schwermetallen, Herbiziden, Hitze, Kälte, Trockenheit, Pathogenen, im Zuge der Alterung sowie bei Verwundung und Starklicht.

Tabelle 1-2: Reaktive Sauerstoffspezies (reactive oxygen species; ROS), die in der Zelle destruktiv wirken können. Sie entstehen mit Ausnahme von Ozon im Zuge der Photosynthese in den Chloroplasten. Die direkt wirksamen Komponenten sind vor allem der Singulett-Sauerstoff und das $OH^{\cdot}$ -Radikal, welche wesentlich reaktiver sind als das Superoxidanionradikal und Wasserstoffperoxid. *: Radikal.

Komponente	Formel	Reaktionsfähigkeit
Sauerstoff	O_2	„Triplett-Grundzustand“ mit zwei ungepaarten Elektronen; relativ reaktionsträge.
Superoxidanionradikal	$O_2^{\cdot-}$	Äußerst reaktiv. Entsteht u. a. photochemisch und enzymatisch. Kann Reduktionsmittel (für H_2O_2) und Oxidationsmittel (für die reduzierte Form von Glutathion und Ascorbat) sein. Vorstufe von H_2O_2 , $OH^{\cdot}$ und 1O_2 . Lebensdauer Nano- bzw. Mikrosekunden.
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	Relativ stabil, kann sich in der Zelle anreichern.
$OH^{\cdot}$ -Radikal	$OH^{\cdot}$	Äußerst reaktiv, Lebensdauer Nano- bzw. Mikrosekunden. Abstrahiert H-Atome von C-Atomen, wobei wieder Radikale entstehen.
Singulett-Sauerstoff	1O_2	Biologisch relevante physikalisch angeregte Form des Sauerstoffmoleküls. Im Gegensatz zum Sauerstoff im Grundzustand hat es Elektronen mit antiparallelem Spin. Es wird im Zuge der Photosynthese gebildet. Er ist sehr instabil (Lebensdauer Nano- bzw. Mikrosekunden), oxidiert gesättigte Kohlenwasserstoffe und Alkene, wobei R-OOH-Verbindungen (Hydroperoxide) entstehen, ferner Aminosäuren, Methionin, Histidin, Tryptophan und Chlorophyll.
Ozon	O_3	Wird im Blatt schnell in andere ROS umgewandelt.

Negative Folgen der Einwirkung von ROS auf Pflanzen, die letztlich zum Zelltod führen können, sind:

- Peroxidation von ungesättigten Lipiden und damit Schädigung von Membranen (Peroxidation: Einführung einer O-O-Gruppe in ein Molekül; Kapitel 2)
- Peroxidation von Pigmenten
- Störung von Redoxprozessen und
- Oxidation der SH-Gruppen von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen bzw. Enzymen

Reaktive Sauerstoffspezies entstehen auch bei der Einwirkung von UV-Strahlung, die ihrerseits als Folge des Abbaues der stratosphärischen Ozonschicht die Erdoberfläche verstärkt erreicht (Box 1-2).

Box 1-2: UV-Strahlung.

UV-Strahlung hat einerseits dazu beigetragen, dass aus der Uratmosphäre Aminosäuren, Zucker und Purinbasen gebildet wurden und dass eine vor UV-Strahlung schützende Ozonschicht in der Stratosphäre entstand, die ein pflanzliches Leben außerhalb des Wassers ermöglichte. UV-Strahlung wirkt aber auch zerstörend auf organische Verbindungen.

Man unterscheidet UV-A (315 - 400 nm), UV-B (280 - 315 nm) und UV-C (100 - 280 nm) -Strahlung.

Eine intakte Ozonschicht absorbiert UV-C vollständig und UV-B teilweise. Die Gesamtozonsäule wird in Dobson-Einheiten angegeben: 100 Dobson-Einheiten (DU) = 1 mm Ozonschichtdicke komprimiert bei 1 hPa und 22°C. FCKWs zerstören die stratosphärische Ozonschicht v.a. über dem Nord- und Südpol und lassen damit vermehrt UV-Strahlung durch.

Wirkungen: Die Absorption von UV-Strahlung führt zu molekularen Veränderungen der Nukleinsäuren (starke Absorption bei 260 nm; Veränderungen stören die genetische Informationsübertragung), Proteine (Absorptionsmaximum: 280 nm) und Phytohormone (Abscisinsäure). Lipide absorbieren UV-Strahlung ebenfalls, wobei Lipidperoxide entstehen, wodurch die Funktion von Biomembranen beeinträchtigt wird. Weiters kommt es zu Veränderungen am Photosystem II. Die Folgen überhöhter Einstrahlung sind z. B. Chlorosen, eine Reduktion der Keimungsrate und ein verringertes Wachstum. Auch das Konkurrenzverhalten in Pflanzengemeinschaften kann beeinflusst werden.

Schutzmechanismen sind die Verringerung der Blattfläche, die Synthese von UV-absorbierenden Substanzen in der Epidermis (z. B. von Flavonoiden), die Bildung von Kutikularwachsen sowie Repair-Mechanismen zur Beseitigung von DNA-Schäden (mittels Photolyasen) sowie die Entgiftung des gebildeten H_2O_2 mittels Superoxiddismutase.

1.2. Stress

Die meisten Definitionen fassen Stress als Belastungszustand oder als eine **außergewöhnliche Abweichung vom Lebensoptimum** auf, die zunächst reversible Veränderungen und Reaktionen auf allen Funktionsebenen des Organismus bewirkt, dann aber auch bleibende negative Folgen verursachen kann. Weiters beinhaltet der Begriff alles, was mit Belastungssituationen einhergeht, also sowohl das Ereignis als auch den sich im Organismus einstellenden Zustand.

Um Missverständnisse zu vermeiden, sollte der Begriffsinhalt stets klar zum Ausdruck kommen: Der **Stressfaktor** (oder Stressor) bezeichnet den Störreiz. Die **Stressreaktion** und der Stresszustand bezeichnen die Reizantwort bzw. den Anpassungszustand.

Stress enthält sowohl konstruktive (Eustress) als auch destruktive Elemente (Distress). Stress ist ein Selektionsfaktor und auch die treibende Kraft für eine verbesserte Toleranz und adaptive Evolution.

- **Eustress:** Aktivierender, stimulierender Stress und ein **positives Element** für die Pflanzenentwicklung. Je öfter eine Pflanze Stress ausgesetzt ist, desto höher ist der Abhärtungsfaktor und die Wahrscheinlichkeit, dass die Pflanze, wenn wieder eine Stress-Situation gegeben ist, eine neue Homöostase (Gleichgewichtszustand) erreicht. Das heißt, die Pflanze kommt gut mit der neuen Situation zurecht.
- **Distress** ist schwerer Stress, auf den Schäden folgen und daher ein **negatives Element** für die Pflanzenentwicklung.

Das Stressgeschehen wird durch die Konstitution der Pflanzen sowie innere und äußere Faktoren bestimmt; dabei gibt es unterschiedliche Phasen (Abbildung 1-5).

Phasenmodell des Stressgeschehens: Durch Einwirkung von Stressfaktoren werden lebenswichtige Strukturen und Funktionen destabilisiert, es kommt in der Alarmphase zu einer negativen Funktionsabweichung (Stressreaktion), die durch restabilisierende Gegenreaktionen aufgefangen (Restitution) und überkompensiert (Abhärtung) werden kann.

Bei gleich bleibender ausdauernder Belastung stellt sich eine erhöhte Stresstoleranz ein, die in eine Stabilisierung auf Normalniveau übergehen kann (Anpassung).

Wird der Organismus durch eine exzessive Störung akut oder durch lang dauernde Belastung chronisch überfordert (Erschöpfung), sind irreversible Schädigungen die Folge.

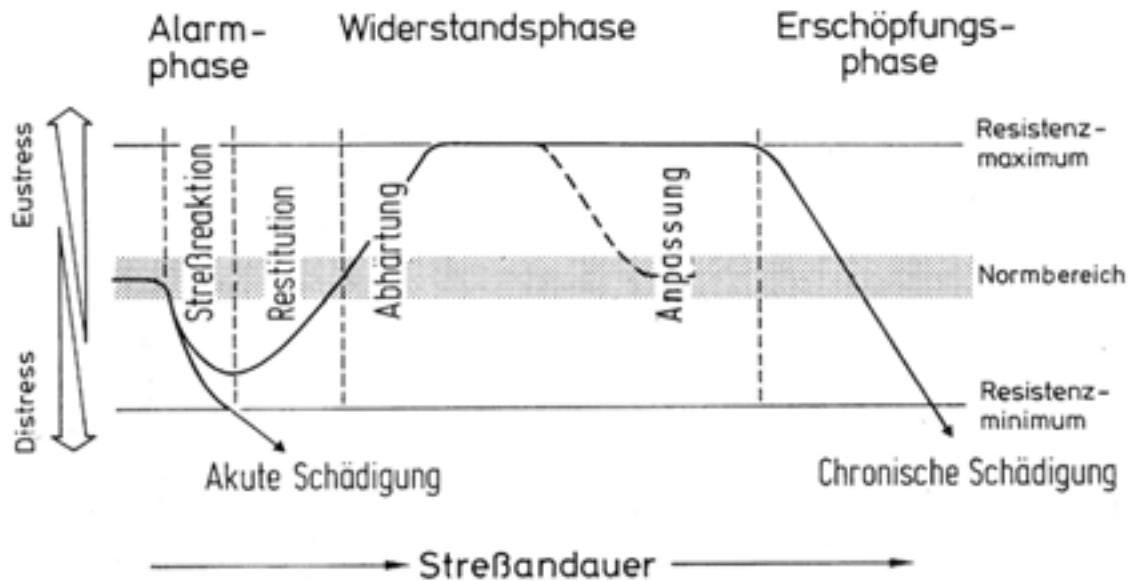


Abbildung 1-5: Stressgeschehen bei Pflanzen (Larcher 2001 und 2003).

Die Stressandauer führt je nach der Disposition der Pflanze zur Abhärtung oder zu Schädigungen.

Stress ist also der Beanspruchungszustand des Organismus, der zunächst Destabilisierung, dann Normalisierung und Toleranzsteigerung bewirkt oder bei Überschreitung der Anpassungsamplitude zu Funktionsausfällen und zum Tod führt.

Die Stressreaktion hängt von der Disposition (= Krankheitsbereitschaft) und vom momentanen Stressniveau der Pflanze ab

Pflanzen reagieren mehr oder weniger spezifisch auf Stress. Unspezifisch ist z. B. die Erhöhung der Aktivität der Peroxidasen. In jedem Fall ist zur Bewältigung von Stress Energie erforderlich.

Wenn das Stressniveau bereits sehr hoch ist, kann ein sehr geringer zusätzlicher Stress zu einer Schädigung führen. Andererseits kann bei einer Pflanze mit einem sehr geringen Stressniveau ein zusätzlicher Stressfaktor relativ hoch sein, ohne dass eine Schädigung nachweisbar ist.

Stressfaktoren

Man kann zwischen abiotischen und biotischen Faktoren unterscheiden. Mittelbar oder unmittelbar von menschlichen Aktivitäten ausgehend sind Faktoren wie Luftschadstoffe, Pestizide, Stickstoffeinträge, erhöhte UV-Strahlung durch Ozon zerstörende FCKWs („antarktisches Ozonloch“) und ein Temperaturanstieg durch einen erhöhten Ausstoß von Treibhausgasen (siehe Tabelle 1-3). Meist wirken mehrere Stressoren gleichzeitig; die Hintergrundbedingungen, etwa der tageszeitliche Lichtzyklus, variieren die Disposition bzw. die Reaktionen der Pflanzen.

Tabelle 1-3: Abiotische und biotische Umwelteinflüsse bzw. Stressoren (Hock und Elstner 1995).

Abiotisch		Biotisch
physikalisch	chemisch	
Klima		Ökologische Komponenten
• Temperatur • Strahlung • Luft (Turbulenz) • Trockenheit • Überschwemmung	• Sauerstoff • CO₂ • Stickstoff • Salze • Schwermetalle • <u>Immissionen</u> • Xenobiotica	• Pflanzen (Primärproduzenten) • Tiere (Konsumenten; Insekten, Wild) • Mikroorganismen (Reduzenten)
	Boden	Interaktionskomponenten
	• Struktur • Substrat • Nährstoffgehalt • Sorption • Azidität	• Konkurrenten • Symbionten • Saprophyten (Fäulnisbewohner) • Parasiten

Die Zusammenhänge zwischen den oben beschriebenen Stress auslösenden Umweltfaktoren sind vielfältig. Einige Beispiele:

Stressfaktor	Auswirkung
Immissionen (Agrochemikalien)	→ Mineralstoffüberschuss
Immissionen (Agrochemikalien)	→ Unausgewogenheit der Ernährung
Immissionen (Agrochemikalien)	→ Salinität
Immissionen (Agrochemikalien)	→ Schwermetallbelastung
Immissionen (Agrochemikalien)	→ Azidität
Strahlungsüberschuss	→ Luft- und Bodentrockenheit
Strahlungsmangel	→ Verdrängung durch andere Pflanzen

Oxidativer Stress wird nicht nur durch Photooxidantien aus der Luft hervorgerufen

Eine spezielle Form von Stress ist der oxidative Stress. Er wird durch reaktive Sauerstoffspezies (ROS) in der Pflanze hervorgerufen. Alle Stressoren führen letztendlich zu einer Veränderung des Redoxstatus und zu einer erhöhten Produktion von ROS.

Stressfrüherkennung

Stehen Pflanzen unter Stress, so ist das mit freiem Auge zunächst nicht erkennbar. Eine sich anbahnende Schädigung kann aber mit speziellen Methoden festgestellt werden. Zur Früherkennung von Immissionsstress müssen mehrere Methoden kombiniert werden, da die Methoden für sich meist wenig stress-spezifisch und noch weniger luftschadstoffspezifisch sind. Vor allem Blattorgane dienen der Stressfrüherkennung.

In allen Fällen ist die Kenntnis des tageszeitlichen und jahreszeitlichen Verlaufes der einzelnen Stressparameter notwendig, der für die meisten Pflanzeninhaltsstoffe charakteristisch ist: Alleine durch den Aufbau der Blattorgane während der Vegetationsmonate ändert sich die prozentuelle Zusammensetzung der anorganischen und organischen Anteile und natürlich auch der Anteil an Trockensubstanz (Bezugsgröße). Dies erfordert daher eine standardisierte Probenahme.

- **Akkumulation von Schadstoffen:** Die chemische Pflanzenanalyse, v. a. die Blattanalyse, gibt Auskunft darüber, ob akkumulierende Komponenten wie HF, HCl, N-Verbindungen oder Schwermetalle eingewirkt haben. Hierbei ist es notwendig, die natürlichen Gehalte der betreffenden Pflanzenart zu kennen, da diese von Spezies zu Spezies schwanken können.
- Die Interpretation der **Veränderung von Gehalten an Substanzen des antioxidativen Systems** (oder von veränderten Enzymaktivitäten) ist kompliziert und nicht immer eindeutig möglich. Höhere Gehalte an antioxidierenden Komponenten in Fichtennadeln aus größeren Seehöhen können z. B. als verstärkte Bereitschaft zur Entgiftung interpretiert werden, weil dort höhere Ozonlevels vorherrschen und auch andere Stressereignisse (z. B. Frost, Starklicht), die oxidativen Stress hervorrufen, häufiger sind. Auch eine differenzierte Bestimmung der Lipide kann Hinweise auf Stressbelastung geben.
- Die **Aktivität einer Reihe von Entgiftungsenzymen** wird verstärkt.
- Die **Beeinträchtigung der Photosynthese** kann anhand verschiedener Parameter, z. B. der Chlorophyllfluoreszenz, der Sauerstoffproduktion, der augenblicklichen photochemischen Kapazität oder der lichtgesättigten Elektronentransportrate aufgezeigt werden.
- Eine **Steigerung der Atmung** tritt ein, für die Bewältigung von Stress wenn zusätzliche Energie notwendig ist, z. B. zur Bereitstellung von Reduktionsäquivalenten oder zum Aufbau von Entgiftungsenzymen.
- Die **Erosion kutikulärer Wachse**, die mit (elektronen-)mikroskopischen Methoden nachgewiesen werden kann.
- Die **Pufferkapazität** wird nach der Einwirkung saurer oder alkalischer Schadstoffe **herabgesetzt**.
- **Stresshormone**, etwa Ethen, **werden gebildet**.
- **Weitere Kennzeichen** sind Analysen veränderter Nährstoffgehalte, Veränderungen des Wasserpotenzials, Chromosomenaberrationen in den Feinwurzeln und Schädigungen der Mykorrhizen.

1.3. Toxische Luftschadstoff-Konzentrationen

Vor allem der Mensch erzeugt phytotoxische Konzentrationen von Luftschadstoffen

Luftschadstoffe entstehen in großen Mengen aus natürlichen Prozessen - z. B. aus dem Boden - und durch menschliche Aktivitäten. Diejenigen Spurenstoffe, die auf der Erde relevante Auswirkungen auf die Vegetation haben, sind vor allem anthropogenen Ursprungs. Toxische Konzentrationen entstehen – abgesehen von Vulkanen – meist nur durch menschliche Aktivitäten. Sie verteilen sich je nach Lebensdauer regional bis global innerhalb der sehr dünnen Schicht der Troposphäre. In einem Erdmodell mit 1 m Durchmesser wäre die troposphärische Schicht (in natura ca. 10 - 15 km) nur 1,2 mm dick.

Schon minimale Konzentrationen schädigen

Luftschadstoffe wirken nicht nur im unmittelbaren Einflussbereich von Emittenten, sondern auch überregional und global. Markant ist, dass sie schon in geringsten Konzentrationen toxisch sind: Bei den meisten Schadstoffen genügen 10 – 100 ppb, um Pflanzen nachweislich – aber nicht unbedingt sichtbar - zu schädigen (Tabelle 1-4).

Tabelle 1-4: Konzentrationsniveaus der wichtigsten gasförmigen Verbindungen. Grau unterlegt: Schadstoffe, die vor allem auf direktem Wege wirken.

Konzentrationsniveau	Formel des Spurenstoffes	Relevanz
Prozent	N ₂ , O ₂ , Ar	N ₂ und O ₂ indirekt relevant
ppm	CO ₂ , CO, CH ₄ , (N ₂ O)	Indirekt relevant
ppb	SO₂, NO_x, Ozon, NH₃, VOC, H₂S	Direkt und indirekt relevant
Sub-ppb	OH* u. a. Radikale, VOC (FCKW)	Direkt und indirekt relevant

1 ppb = 1 Teil auf 1 Milliarde Teile Luft

Zur Umrechnung dieser volumetrischen Einheit in gravimetrische Einheiten siehe Anhang 2.

Zum Vergleich: Eine „Konzentration“ von 30 ppb entspricht 200 Personen bezogen auf die gesamte Weltbevölkerung (diese extrem niedrige Konzentration ist überdies eine Herausforderung an die Messtechnik!).

Zu Konzentrationsbereichen in unterschiedlich belasteten Gebieten siehe Anhang 3.

Mensch und Pflanze: Unterschiedliche Voraussetzungen für die Empfindlichkeit gegenüber Luftschadstoffen

Die Voraussetzungen für die Empfindlichkeit von Pflanzen gegenüber Luftschadstoffen unterscheiden sich von jenen beim Menschen vor allem im Hinblick auf die Mobilität und die Gesamtdauer der Exposition (Tabelle 1-5).

Tabelle 1-5: Voraussetzungen von Mensch und Pflanzen für die Empfindlichkeit gegenüber Luftschadstoffen.

	Mensch	Pflanze
Spezies	1	> 400.000
Mobilität	mobil	ortsgebunden
Vermeidung und Toleranz (Entgiftung)	Mechanismen vorhanden	Mechanismen vorhanden
Lebenserwartung	< 100 Jahre	Bis zu 4000 Jahre
Ernährung	heterotroph	photoautotroph

Der Wald ist in Bezug auf Immissionsbelastungen gegenüber landwirtschaftlichen Kulturen insofern im Nachteil, als er eine größere Oberfläche (Rauigkeit) hat und um ein Vielfaches länger exponiert ist (Umtriebszeiten bis über 200 Jahre).

Pflanzen sind gegenüber Luftschadstoffen meist empfindlicher

Die Pflanze reagiert im Allgemeinen empfindlicher gegenüber Luftschadstoffen als der Mensch (siehe Tabelle 1-6). Dies trifft für NO_x , SO_2 , H_2S , NH_3 , Ozon und HF zu. Man beachte ferner, dass die MAK-Werte für Ozon deutlich niedriger liegen als für das klassische Gift HCN (Blausäure).

Demgegenüber sind für die hoch humantoxischen Gase CO, CO_2 , Dioxine und andere persistente organische Verbindungen (POPs) sowie HCN keine negativen Wirkungen auf Pflanzen im ppb-Bereich bekannt.

Tabelle 1-6: Minimalkonzentrationen, bei denen Effekte an der Vegetation auftreten können und MAK-Werte (= maximale Arbeitsplatzkonzentration).

Gas	Chronische Effekte an Pflanzen (ppb) (Wellburn 1988)	Akute Effekte an Pflanzen (ppb) (Wellburn 1988)	Niedrigste Grenzkonzentrationen für Pflanzen (ppb) (diverse wirkungsbezogene Grenzwerte)	MAK-Wert *) (Mensch) Fett: Pflanze reagiert deutlich empfindlicher (ppb, umgerechnet von Origineleinheiten)
Schadstoffe, auf die Pflanzen empfindlicher reagieren als der Mensch				
HF	0,1	1	0,36 (2.FVO, TMW)	1.013
PAN		10	16 (8-Stundenmittel **)	-
Ethen		10	9,4 (ÖAW, JMW)	-
Ozon	10	20	30 (ÖAW, VZ)	102
SO ₂	10	30	19 (2.FVO, TMW)	1.900
Cl ₂		100	-	522
HCl	30	100	68 (2.FVO, TMW)	2.040
NH ₃	15	350	11,4 (WHO, JMW)	50.050
H ₂ S	30	300	-	-
NO	-	-	-	24.300
NO ₂	100	600	30 (EU; NO _x -JMW)	4.770
N ₂ O	-	-	-	99.740
Humantoxische Komponenten				
CO	keine negativen Wirkungen an Pflanzen beschrieben			28.730
CO ₂				2.770.450
HCN				1.800

Quellenangaben zu Tabelle 1-6 und Erklärung der Abkürzungen:

EU EU-Richtlinie
 2.FVO Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen (Tagesmittel-Grenzwert; 1984)
 JMW Jahresmittelwert

NO_x NO + NO₂. Berechnung von NO_x
 (Summe aus NO₂ und NO, addiert als ppb und ausgedrückt als µg NO₂ m⁻³):

$$\text{NO}_x (\mu\text{g m}^{-3}) = (\text{ppb NO}_2 + \text{ppb NO}) \cdot 1,89 = [(\mu\text{g NO}_2 \text{ m}^{-3}/1,89) + (\mu\text{g NO m}^{-3}/1,23)] \cdot 1,89$$

ÖAW Luftqualitätskriterien der Österreichischen Akademie der Wissenschaften
 VZ Vegetationszeit
 WHO World Health Organization (2000)

*) **MAK-Wert = Maximale Arbeitsplatzkonzentration:** Zulässige Konzentration eines Stoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz, bei der kein Gesundheitsschaden zu erwarten ist, auch nicht, wenn man einer Konzentration 8 Stunden pro Tag und 40 (42) Stunden in der Woche ausgesetzt ist.

**) Hock und Elstner (1995)

Das Produkt aus Konzentration und Einwirkungszeit ist die Dosis

Die Dosis als Produkt aus Konzentration und Einwirkungszeit (Stunden, h) hat die Dimension $\text{ppb} \cdot \text{h}$ oder $\mu\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$. Man kann den Begriff der Dosis - analog zu einem Glas Whisky – wie folgt veranschaulichen:

- **„Vorhandene (angebotene) Dosis“:** Die „Exposition“ ergibt sich aus der Stressorkonzentration und den Austauschereigenschaften in der bodennahen Atmosphäre und der Einwirkungszeit. Diese Dosis schadet solange nicht, als kein Kontakt mit bzw. keine Aufnahme durch die Pflanze stattfindet. (Der Whisky steht auf dem Tisch.)
- **Aufgenommene Dosis:** Jene Menge an Schadstoff, die von der Pflanze aufgenommen wird. Sie hängt von den Senkeneigenschaften der Pflanze und diese ihrerseits vom Boden, der Witterung, vom Genotyp und vom Entwicklungsstadium ab. Einfluss auf die Gasaufnahme über die Stomata haben unter anderem die Bodenfeuchte und die Luftfeuchte bzw. das Wasserdampfdefizit. (Der Whisky wird getrunken.)
- **Wirksame Dosis:** Jene Dosis, die in der Pflanze Wirkungen wie etwa die Beeinträchtigung der Photosynthese oder die Ausbildung sichtbarer Symptome auslöst. Diese kann entschärft werden, wenn die Pflanze in der Lage ist, Gegenmaßnahmen zu treffen (Toleranz). Einfluss haben u. a. Genotyp, Entwicklungsstadium und Boden. Ferner spielen Temperatur, Strahlung und vor allem der Gehalt an Entgiftungsenzymen und an Radikalfängern eine Rolle. (Der Whisky entfaltet seine Wirkung.)

Diese Begriffe weichen von den unten angegebenen Definitionen für Warmblüter ab (siehe Box 1-3).

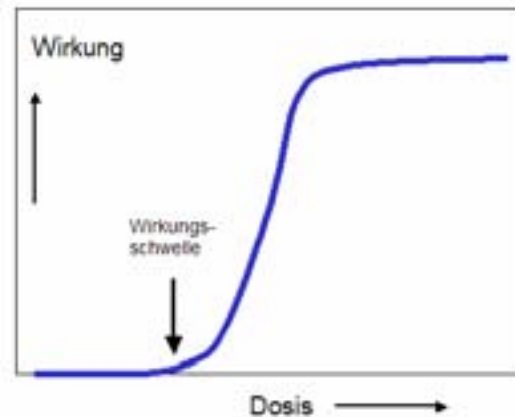
Box 1-3: Gifte (Termini der Warmblütertoxikologie).

Dosisgifte	Ihre Giftigkeit wird dadurch definiert, dass für ein bestimmtes Lebewesen (Spezies) die letale Dosis (oder häufiger die LD_{50} = mittlere letale Dosis bei einmaliger Aufnahme, welche 50 % der Versuchstiere tötet; Maß für die akute Warmblütergiftigkeit) angegeben wird. Die Angaben beziehen sich auf akute Vergiftungen. Bei Pflanzen kann man die akute Toxizität nicht auf das Körpergewicht beziehen, weshalb Grenzkonzentrationen angegeben werden.
Summationsgifte	Sie verursachen in einem Organismus oder Ökosystem eine bestimmte negative Wirkung, das Gift selbst verschwindet aber wieder. Bei mehrmaliger Gifteinwirkung summieren sich die Wirkungen.
Akkumulationsgifte	Umweltgifte, die sich aufgrund besonders schlechter Abbaubarkeit oder ungenügender Ausscheidung in (Warmblüter-) Organismen einlagern und anreichern können, z. B. DDT, PCB (polychlorierte Biphenyle), HCH (Hexachlorcyclohexan), Organo-Hg-Verbindungen und Pb. Akkumulationsgifte können oft in sub-effektiver Quantität auftreten; sie werden nicht ausreichend abgebaut und akkumulieren daher. Durch die allmähliche Anreicherung kann es plötzlich zu auffallenden Schadwirkungen kommen.

„**Sola dosis facit venenum**“ (Paracelsus, 1537)

Dosis-Wirkungsbeziehungen zeigen, dass eine Wirkung erst ab einer bestimmten Dosis („Wirkungsschwelle“) eintritt; sodann steigt die Wirkung bis zu einem Maximalwert sigmoid an (Abbildung 1-6). Der Kurvenverlauf variiert je nach Pflanzenart, Wirkungskriterium und Schadstoff.

Abbildung 1-6: Zusammenhang zwischen der Dosis (Produkt aus Konzentration und Einwirkungsdauer) und Wirkung eines Luftschadstoffes auf Pflanzen.



Gleich hohe Dosen müssen nicht gleich starke Wirkungen hervorrufen

Im Prinzip ist aufgrund des oben Gesagten nicht die Konzentration, sondern genau genommen die Dosis für die Pflanze entscheidend. Gleiche Dosen können aber - unter sonst gleichen Versuchsbedingungen - bei gleichen Pflanzen sehr unterschiedlich stark wirken. Meist ist die Wirkung gleicher Dosen am höchsten, wenn die Konzentration hoch ist: Eine Dosis von 36 ppb * h ist meist schädlicher, wenn die Konzentration von 36 ppb eine Stunde einwirkt als wenn die Konzentration von 1 ppb 36 Stunden lang einwirkt (Abbildung 1-7).

Das Reizmengengesetz – „Gleiche Dosen erzeugen gleiche Wirkungen“ – gilt nicht für Immissionswirkungen auf Pflanzen.

Auswirkungen gleicher Dosen ($c \cdot t = 36 \text{ ppm} \cdot \text{h}$)

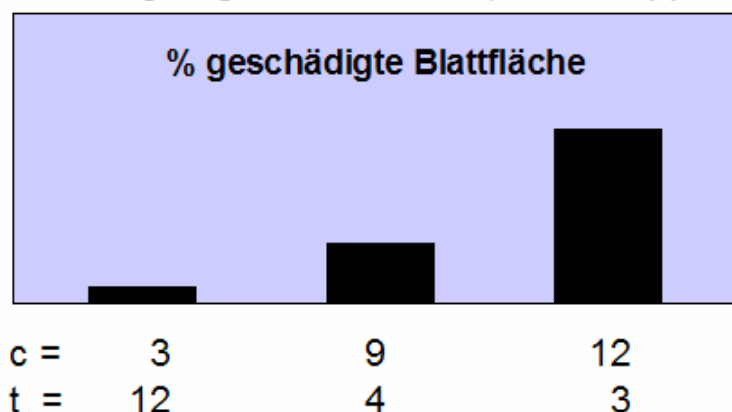


Abbildung 1-7: Gleiche Schadstoffdosen rufen an Pflanzen unterschiedliche Wirkungen hervor.

c = Konzentration, t = Einwirkungszeit.

Auch geringe Konzentrationen eines Luftschadstoffes können starke Wirkungen hervorrufen, wenn die Stomata geöffnet sind

Wenn die Stomata geöffnet sind, kann bei gleicher Einwirkungsdauer eine geringe Konzentration zu höheren Schadstoffaufnahmen führen als eine hohe Konzentration bei geschlossenen Stomata.

Während einer Trockenperiode werden hingegen weniger Schadstoffe über die Stomata aufgenommen als unter „normalen Bedingungen“.

Die Ausbildung von Symptomen ist vielgestaltig

Das Schädigungsbild ist bei Immissionen vielgestaltig, aber trotzdem zumeist unspezifisch. Derselbe Schadstoff kann bei gleichen und verschiedenen Pflanzen verschiedene Symptome hervorrufen (z. B. erzeugt Ozon verschiedenfärbige Punktierungen). Andererseits kann ein bestimmtes Symptom durch verschiedene Schadstoffe und auch durch andere Stressoren ausgelöst werden (nekrotische Veränderungen können durch saure Luftschadstoffe, aber auch durch Trockenstress entstehen).

1.4. „Rauchschäden“ und die „Neuartigen Waldschäden“ in den 1980er Jahren**1.4.1. Klassische Rauchschäden – Nahschäden nach dem Beginn der Industrialisierung**

Klassische „**Rauchschäden**“ wurden zwar schon von Plinius dem Älteren im Jahre 61 n.Chr. beschrieben, sie erlangten aber erst mit dem Einsetzen der Industrialisierung größere Bedeutung. Typisch für sie war (und ist), dass primäre Luftschadstoffe wie SO_2 , HF oder Schwermetalle im unmittelbaren Einflussbereich der Emittenten (Chemische Industrie, Kraftwerke) bis maximal 30 bis 50 km Entfernung auftreten. Hauptschadstoff ist das SO_2 (Abbildung 1-8).



Abbildung 1-8: Klassische Immissionsschäden durch SO_2 in einem Fichtenbestand (Erzgebirge).

Zwischen abgestorbenen Bäumen finden sich immissionsresistente („rauchharte“) Individuen, der Boden ist vergrast.

Charakteristisch für diese Schäden ist:

- Es ist ein klarer Zusammenhang zwischen dem Verursacher (Emittenten) und dem Schaden feststellbar.
- Das betroffene Gebiet ist deutlich abgegrenzt.
- Wirkungsbezogene Grenzwerte für Gehalte der Luft (v. a. SO_2) und der Gehalte von Blattorganen (Schwefel, Fluor) wurden deutlich überschritten.

Hohe Schadstoffkonzentrationen bei Smog (Smog = smoke und fog)

Besonders ab dem Beginn der Industrialisierung entstanden in Industriegebieten und Ballungsräumen extrem hohe Schadstoffkonzentrationen. Dabei werden zwei grundsätzliche Typen unterschieden: Der **Los Angeles Smog** (photochemischer Smog) entsteht bei relativ hohen Temperaturen, niedriger Luftfeuchte und starker Sonneneinstrahlung, also vor allem im Sommer; Hauptbestandteile sind Photooxidantien. Demgegenüber ist der **London-Smog** reduzierend und enthält SO_2 , Ruß und CO; er entsteht bei tieferen Temperaturen und hoher Luftfeuchte v. a. im Winter.

1.4.2. „Neuartige Waldschäden“ und die Sorge um ein großflächiges Waldsterben

Die Anfang der 1980er Jahre in Europa aufgetretenen „Neuartigen Waldschäden“ traten unter anderem als Kronenverlichtungen und Vergilbungen in Erscheinung. Dabei waren nicht die Schadbilder selbst, sondern das Ausmaß der Schäden neuartig. Diese Komplexkrankheit trat regional bis überregional verbreitet auf und wurde durch Ozon, relativ geringe Konzentrationen anderer Luftschadstoffe, aber auch durch Nährstoffmangel und eine Reihe anderer – z. B. klimatischer - Faktoren ausgelöst. Die Ursachen waren komplex und regional sehr verschieden (Abbildung 1-9). Da sie langfristig nicht zu einem europaweiten „Waldsterben“ geführt haben, nahm das Interesse der Öffentlichkeit und der Politik rasch ab.

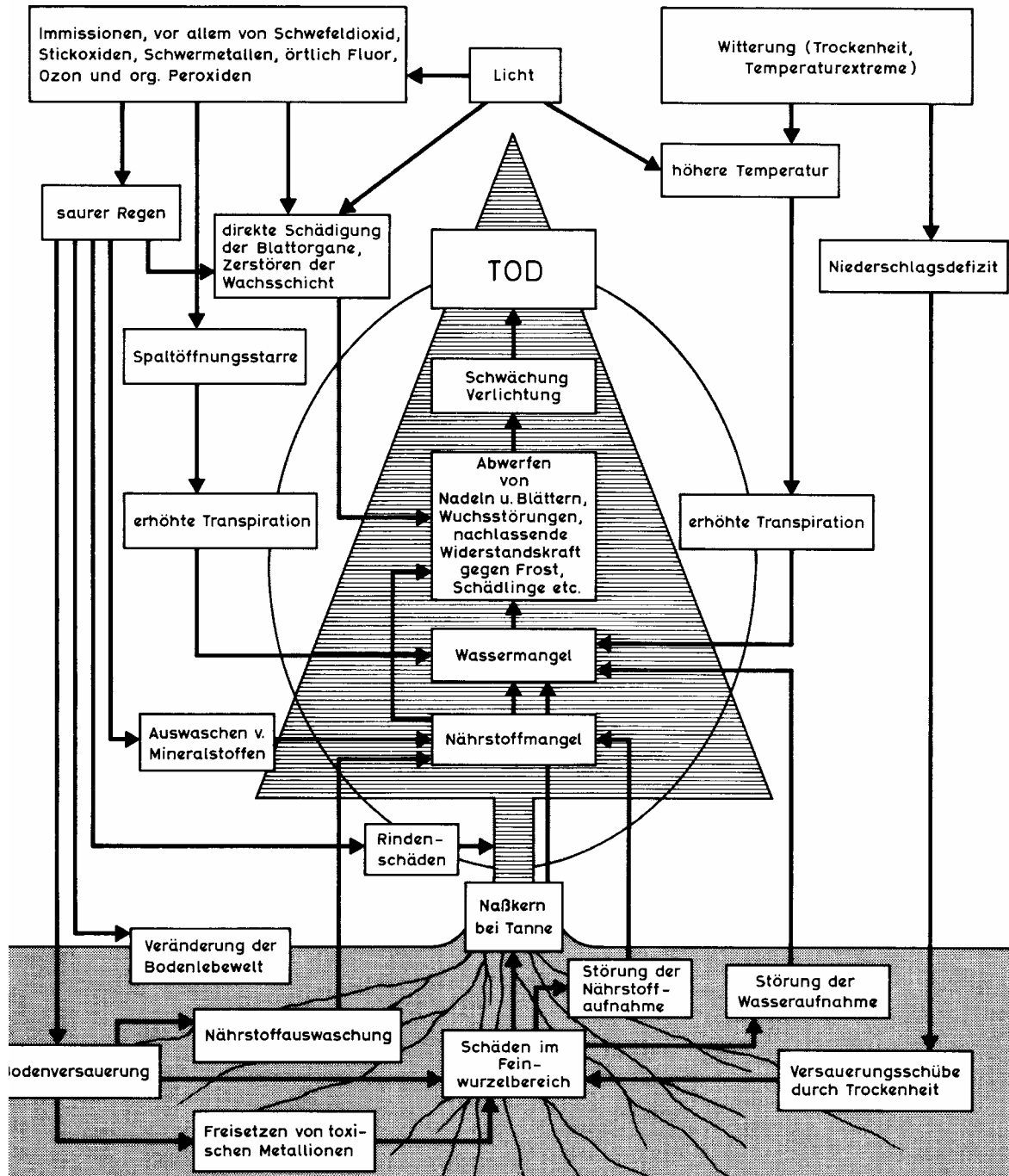


Abbildung 1-9: Ursachenkomplex der „Neuartigen Waldschäden“ (Hock und Elstner 1995).

Typisch für die „Neuartigen Waldschäden“ war:

- Es war **kein** klarer Zusammenhang zwischen einer bestimmten Ursache und dem Schaden feststellbar,
- Das betroffene Gebiet war nicht deutlich abgegrenzt,
- Wirkungsbezogene Grenzwerte wurden – mit Ausnahme von jenen des Ozons – meist nicht überschritten.

Mit den Begriffen „Neuartige Waldschäden“ und „Waldsterben“ sind weder die großflächigen Brandrodungen in den tropischen Regenwäldern (Ausmaß in der

Größenordnung von 17 Mio. Hektar pro Jahr) noch natürliche, durch Blitze hervorgerufene Brände in borealen Wäldern (über 1 Mio. Hektar pro Jahr) gemeint.

1.4.3. Verstärkte Waldschadensforschung und Verbesserung der Luftqualität nach der Befürchtung eines Waldsterbens

Die Sorge um den Weiterbestand der Wälder in Europa führte immerhin dazu, dass Anfang der 1980er Jahre unzählige interdisziplinäre, auch baumphysiologische Forschungsprojekte und Waldmonitoring-Programme in Europa gestartet wurden. Sie lieferten die wissenschaftliche Grundlage für gesetzliche Maßnahmen auf nationaler und später auf EU-Ebene, nämlich Luftreinhaltegesetze mit Immissionsgrenzwerten und Reduktionen der Emissionen.

Die Luftreinhalteprotokolle der EU (Göteborg-Protokoll 1999 mit dem Zieljahr 2010) wurden jedoch bis dato von Österreich nur für NH_3 und SO_2 erfüllt (Kapitel 5).

In den 1980er Jahren wurden mehrere **Hypothesen** aufgestellt, die im Zusammenhang mit Immissionseinwirkungen zu sehen sind:

- **Ozonhypothese:** Ozon bzw. photochemische Oxidantien als Hauptverursacher
- **Bodenversauerungshypothese:** Beschleunigung der Bodenversauerung durch saure Einträge; in der Folge Mobilisierung von toxischem Aluminium und von Schwermetallen
- **Stickstoffhypothese:** Überdüngung mit Stickstoff
- **Stresshypothese:** Verringerung der Photosyntheseleistung durch immissionsbedingten Stress
- **Leaching-Hypothese:** Auswaschung von Nährelementen aus Blattorganen bzw. aus dem Boden

Weitere Hypothesen zogen eine schlechte Wasserversorgung, pilzliche und bakterielle Epidemieschübe sowie Schädlingskalamitäten und eine Vernachlässigung der Waldpflege in Betracht. Sogar der Temperatursturz zwischen Silvester 1978 und Neujahr wurde als Mitursache in Betracht gezogen. Keine der Hypothesen konnte eine allgemein gültige Erklärung für die Waldschäden geben. Letztendlich stellte sich heraus, dass selten die Einwirkung eines einzigen Außenfaktors den Schaden verursacht hatte, sondern insgesamt alle Einflüsse aus der Umwelt, einschließlich vergangener und gegenwärtiger Bewirtschaftung der Wälder, für den Zustand der Wälder verantwortlich sind.

Box 1-4: Einige Angaben zum Wald.**Wald global**

Der Wald enthält über 80 % der globalen Pflanzenmasse

Globale Waldfläche (FAO 2001) *)	3.869 Mio. Hektar
Europa	1.039 Mio. Hektar
Südamerika	886 Mio. Hektar
Afrika	650 Mio. Hektar
Nordamerika	549 Mio. Hektar
Ozeanien	198 Mio. Hektar

*) davon 3.682 Mio. Hektar natürlicher Wald

Waldanteil global	ca. 31 %
Anteil vom Wald in Westeuropa am globalem Waldvorkommen	3,1 %

Waldverlust in den Tropen durch nicht nachhaltige Nutzung	17 Mio. Hektar pro Jahr
---	-------------------------

Wald in Österreich (Inventurperiode 2000/2002)

(1 Festmeter = 1 Kubikmeter)

Waldfläche	3,96 Mio. Hektar
Waldanteil	47,2 %
Hektar pro Kopf	0,5
Vorrat	1095 Mio. Festmeter
Vorrat pro Hektar	333 Mio. Festmeter
Jährlicher Holzzuwachs	über 30 Mio. Festmeter pro Jahr
Jährliche Holznutzung	weniger als 20 Mio. Festmeter pro Jahr
Holzzuwachs pro Sekunde	1 Festmeter
Jährliche Zunahme der Waldfläche	7.700 Hektar pro Jahr

Vorratsanteile

Fichte	60,9 %
Rotbuche	9,1 %
Weißkiefer	8,5 %
Lärche	6,9 %
Tanne	4,7 %
Eiche	2,3 %

Anteile in Bezug auf Hemerobie (= Maß für den menschlichen Kultureinfluss auf Ökosysteme)

Natürlich / einflussfrei	3 %
Naturnah, bewirtschaftet	22 %
Mäßig verändert	41 %
Stark verändert	27 %
Künstlich	7 %

Der in Europa in den letzten Jahren (Jahrzehnten) beobachtete Anstieg des Holzzuwachses ist wahrscheinlich zu erklären mit dem Zusammenwirken erhöhter Stickstoffeinträge, einer ansteigenden CO₂-Konzentration, mit klimatischen Faktoren (Temperaturanstieg und in weiterer Folge mit längeren Vegetationszeiten) und mit abnehmenden SO₂-Konzentrationen. Auch eine veränderte Waldbehandlung dürfte eine Rolle spielen. Der Zuwachs an Holzmasse ist aber nicht gleichbedeutend mit einer Verbesserung des Gesundheitszustandes.

Resümee: *Vegetationsschädigende Luftverunreinigungen treten als Stressor niemals alleine auf, sie wirken stets mit anderen biotischen und/oder abiotischen Stressoren zusammen. Wenngleich - global gesehen - die natürlichen Emissionen der meisten Spurenstoffe höher sind als die anthropogen verursachten (Ausnahmen: Stickstoffoxide und Ammoniak), erzeugen Emissionen durch den Mensch in den meisten Fällen phytotoxische Konzentrationen (Ausnahme: Vulkane). Die Gesamtbelastung der Vegetation in Europa durch Luftschadstoffe ist jedoch in den letzten 25 Jahren deutlich zurückgegangen.*



Elstner (1990), Hanisch und Kilz (1990), Grädel und Crutzen (1994), Hock und Elstner (1995), Lichtenthaler (1996), Guderian (2000 und 2001), Larcher (2001 und 2003), Emberson et al. (2003), Möller (2003), BFW (2004), Doralt (2007), Elling et al. (2007), Schopfer und Brennicke (2007).

Fragen zu Kapitel 1

- *Wozu soll man sich heute, nach teilweise tief greifenden Emissionsreduktionen, überhaupt noch mit Luftschadstoffen und ihren Wirkungen auf die Vegetation beschäftigen?*
- *Was ist Stress?*
- *Was war an den „Neuartigen Waldschäden“ in den 1980er Jahren wirklich neu und was nicht?*
- *Welche Schadstoffe werden nur durch den Menschen emittiert?*
- *Wie hat sich der „Schadstoff-Cocktail“ der Luft in den letzten 25 Jahren verändert?*
- *Wer ist gegenüber Luftschadstoffen empfindlicher: Der Mensch oder Pflanzen? Gibt es eine eindeutige Antwort? Anhand welcher Unterlagen könnte man das feststellen? Welches Problem haben Pflanzen im Vergleich zum Menschen im Hinblick auf Immissionseinwirkungen? Wer ist im Vorteil?*
- *Der Holzvorrat nimmt in Europa zu. Was könnten die Ursachen sein? Ist das nur positiv zu beurteilen?*
- *Hohe Schornsteine: Fluch oder Segen für die Vegetation?*

2. Luftschadstoffe greifen an mehreren Ebenen von Ökosystemen an

Der erste Angriffspunkt für Luftschadstoffe sind die Blattorgane. Gasförmige Schadstoffe werden fast ausschließlich über die Spaltöffnungen der Blattorgane aufgenommen. Aber auch die Aufnahme über Lentizellen und Wurzeln ist möglich.

2.1. Die Blattzelle, der wichtigste Angriffspunkt für Luftschadstoffe

Hauptort der Photosynthese ist der Protoplast, welcher von einer Plasma-Membran, dem Plasmalemma, und der Zellwand umgeben ist.

Der **Symplast** ist die Gesamtheit aller Protoplasten in einem Zellverband; er ist durch **Plasmodesmen** zwischen den einzelnen Zellen verbunden, durch die lösliche Zucker, jedoch keine Proteine transportiert werden können. Subzelluläre Kompartimente der Protoplasten sind **Organellen** (Abbildung 2-1 und Box 2-1), die bestimmte Funktionen erfüllen und die von Membranen umgeben sind. Das Gegenstück hierzu ist das zusammenhängende extrazelluläre Kompartiment, der **Apoplast**; es handelt sich hierbei um Zellwände, die den Symplast umgeben; er ist Diffusionsraum für Wasser und kleinere bis mittelgroße Moleküle.

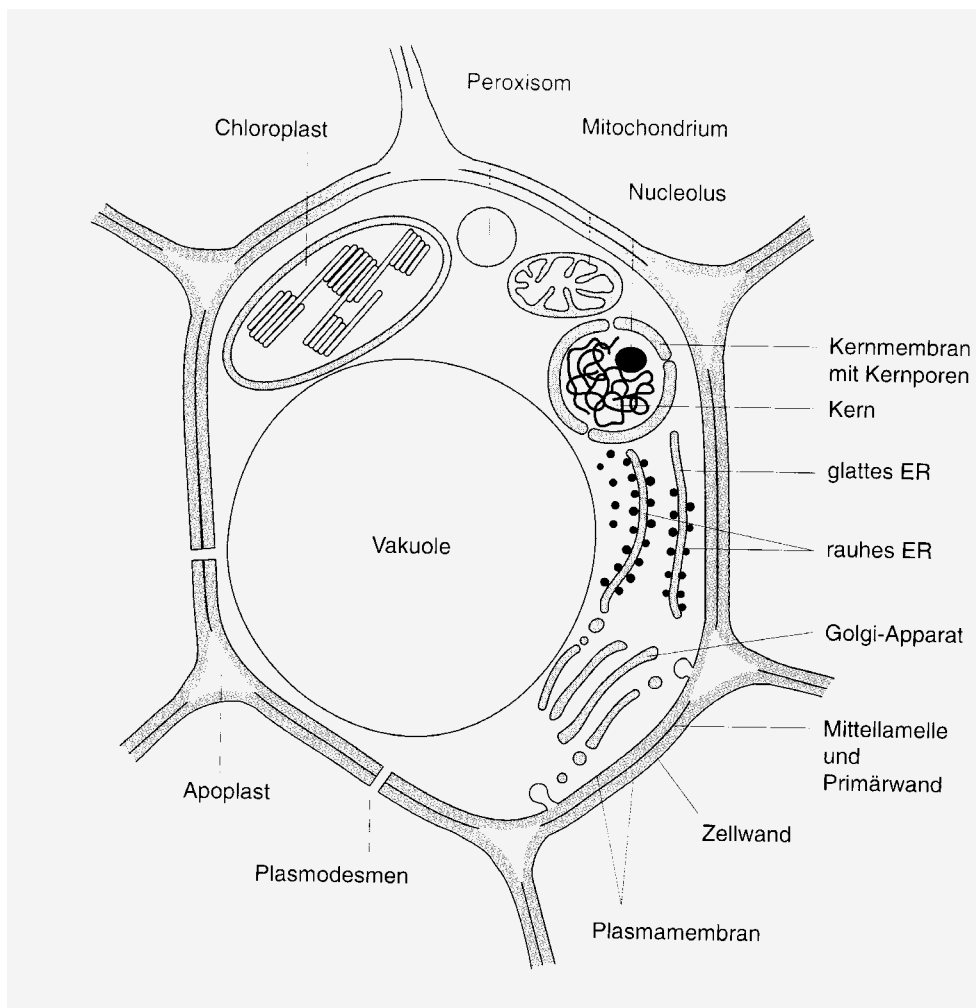


Abbildung 2-1: Blattzelle und Organellen (Heldt 1996).

Box 2-1: Zellbestandteile bzw. Organellen und Anmerkungen zur Entgiftung.

Bezeichnung	Funktion / Inhaltsstoffe
Chloroplasten	„Solarzellen“: Sind Plastiden und Ort der Photosynthese sowie der Stärkesynthese. Lichtenergie wird absorbiert und in chemische Energie umgewandelt. Der Elektronenfluss ermöglicht den Aufbau von Kohlenhydraten, initiiert durch den Calvin-Zyklus. Wichtiger Ort der Entgiftung von Luftschadstoffen (antioxidatives System). Chloroplasten enthalten ein Genom (DNA). Der pH-Wert im Chloroplastenstroma beträgt etwa 8, in den Thylakoiden 5.
Cytoplasma (Cytosol)	Grundplasma (Matrix): Enthält Organellen: Plastiden, Mitochondrien, Peroxisomen, Endoplasmatisches Retikulum, Golgi-Apparat, Ribosomen, ferner Vakuolen, Lipidtröpfchen, etc. Der pH-Wert beträgt etwa 7. Ort der Saccharose-Synthese und Glykolyse; es enthält auch Komponenten des antioxidativen Systems .
Endoplasmatisches Retikulum	Biomembransystem, u. a. verantwortlich für den Proteintransport aus der Zelle bzw. in die Vakuole. Ort der Synthese von Polypeptiden, Proteinen (unter ihnen Entgiftungsenzyme), Reservelipiden und Membranen.
Golgi-Apparat	Gesamtheit aller Dictyosomen (Membranstapel), Organelle zur Sekretion und Exkretion; Eiweißtransport und Verarbeitung von Glykoproteinen, Synthese und Sekretion nicht-zellulosischer Zellwand-Polysaccharide.
Microbodies	Peroxisomen: Photorespiration, Oxidasen, Katalasen . Glyoxysomen: Fettabbau (β -Oxidation, Glyoxylsäurezyklus).
Mitochondrien	Energieerzeugung („Kraftwerk“) : Ort der Zellatmung (Träger der Atmungs-enzyme), hier wird chemische Energie in Form von ATP (Adenosintriphosphat; wichtigster Energielieferant) etwa durch den energieliefernden Fettsäureabbau für andere Reaktionen bereit gestellt. Auch Ort des antioxidativen Systems . Mitochondrien enthalten ein Genom.
Peroxisomen	Ort der Photorespiration (lichtabhängiger Abbau von Kohlenhydraten), Mobilisierung von Fettreserven; auch Ort der Entstehung toxischer Komponenten; Entgiftung von H_2O_2 durch Katalase bzw. Peroxidase im Rahmen der Photorespiration.
Plasmalemma	Zellmembran zur Abgrenzung des Cytoplasmas.
Plasmodesmen	Reizsignalleitung. Das Plasmalemma verbindet das Cytoplasma benachbarter Zellen und ermöglicht einen interzellulären Transport.
Plastiden	Zellorganellen mit eigener DNA. Chloroplasten (Photosynthese), Chromoplasten (Synthesen z. B. von Blütenfarben) und Leukoplasten (Speicherung von Reservestoffen).
Proplastiden	Vorstufen der Plastiden.
Protoplast	Gesamtes Protoplasma innerh. der Zellwand (Cytoplasma + Vakuolen + Zellkern).
Ribosomen	Proteinsynthese .
Tonoplast	Membran, die Vakuolen abgrenzt.
Vakuole	Wasseraufnahme zur Aufrechterhaltung des Zellurgors, von Tonoplast umgeben. Zellsafträume im Cytoplasma, (Zwischen-)Speicher und Abfalldeponie ; Hauptanteil des Gesamtzellvolumens; Ort von Abbaureaktionen.
Zellkern	Enthält Genom der Zelle, begrenzt durch die Kernhülle.
Zellwand	Festigung, Turgor. Auch Ort des antioxidativen Systems . Der pH-Wert im Apoplasten beträgt etwa 5,5 bis 6,0.

Die Organellen als wesentliche Zellbestandteile dienen auch der Entgiftung

Organellen erfüllen spezifische Aufgaben in der Pflanzenzelle; etliche können auch Luftschadstoffe entgiften. Wesentlich für die Entgiftung von Luftschadstoffen ist unter anderem ein Mehraufwand an chemischer Energie zur Bildung von Entgiftungsenzymen (siehe Box 2-2); im Falle der Entgiftung von Oxidantien ist es der Bedarf an antioxidativen Verbindungen (z. B. Ascorbinsäure in der reduzierten Form).

Membranen erfüllen neben der Kompartimentierung noch weitere Aufgaben

Die Organellen sind von Doppelmembranen (bimolekulare Lipoidfilme) umgeben. Die Kompartimentierung ermöglicht geregelte Stoffwechselabläufe in den Organellen. Werden die Funktionen der Membranen gestört, gerät der Stoffwechsel außer Kontrolle. Membranen haben noch zwei wichtige Aufgaben:

- **Stofftransport:** Eine wichtige Funktion von Membranen ist der geregelte Transport von Ionen und anderen Molekülen in und aus Organellen mit Hilfe eingelagerter Proteine („Transmembranproteine“) bzw. Enzyme (z. B. ATPasen).
- **Komplexe Reaktionsabläufe.** Viele Reaktionen laufen an Membranen ab: photosynthetischen Reaktionen an den Thylakoidmembranen der Chloroplasten und die Atmung an den Membranen der Mitochondrien.

Abbildung 2-2 zeigt einen Ausschnitt aus dem komplexen Aufbau einer Doppelmembran.

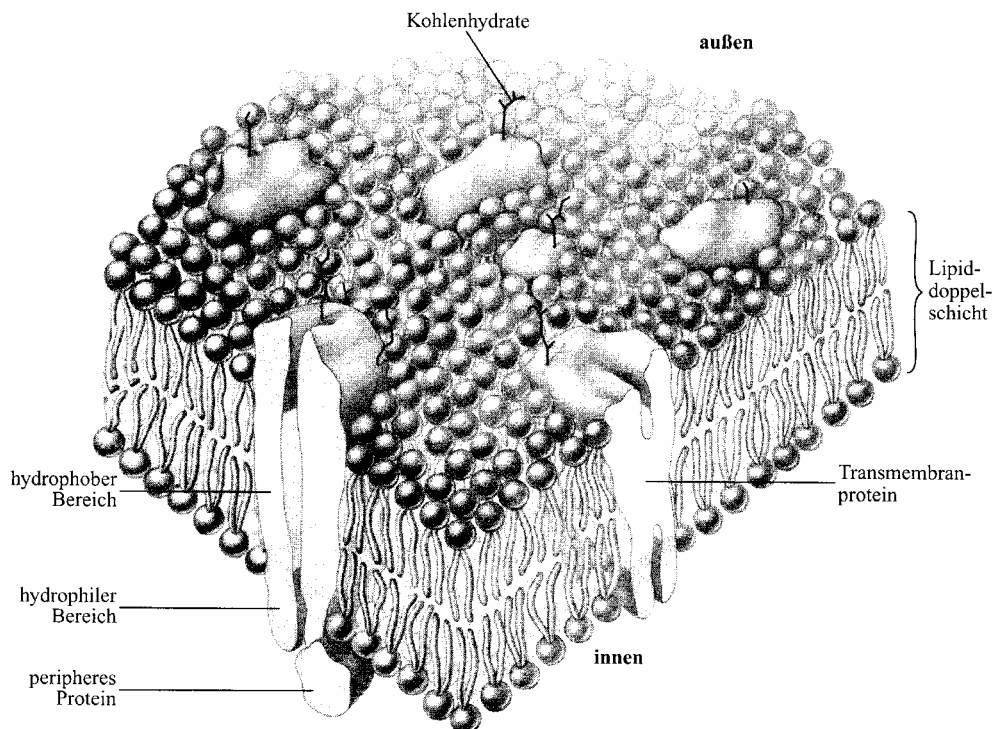


Abbildung 2-2: Struktur einer Doppelmembran (Raven et al. 2000).

Box 2-2: Enzyme.

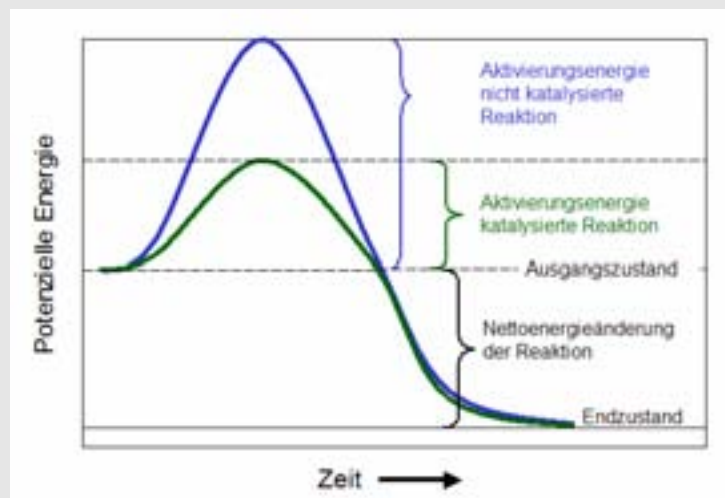
Enzyme sind Proteine (Eiweißstoffe), die chemische Reaktionen in der Pflanzenzelle katalysieren = beschleunigen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Herabsetzung der Aktivierungsenergie erhöht bzw. die Reaktion erst ermöglicht. Die Lage des Gleichgewichts wird durch ein Enzym jedoch nicht verschoben (Abbildung unten und Abbildung 2-3).

Man kann die Katalyse mit einem KFZ veranschaulichen, das auf einer bergab führenden Straße parkt. Die enzymatische Wirkung entspricht dem Lösen der Handbremse: Die zunächst unendlich geringe Geschwindigkeit wird erhöht und das Gleichgewicht stellt sich ein: der Wagen rollt bergab (und nicht bergauf).

Enzyme sind an allen Primär- und Sekundärstoffwechselreaktionen beteiligt (im Sekundärstoffwechsel werden u. a. Polyphenole, Alkaloide, Terpenoide und Carotinoide gebildet). **Aufbaureaktionen** wie z. B. die Eiweißsynthese erfordern Energie, während **Abbaureaktionen** (z. B. Kohlenhydrat- und Fettabbau) chemische Energie liefern. Energiereiche Verbindungen entstehen bei der Photosynthese durch Lichtabsorption, bei der Atmung durch „Verbrennung“ energiereicher Verbindungen.

Enzymaktivitäten werden durch Luftschadstoffe verändert

- Erhöhung der Aktivität eines bestimmten Enzyms - hierbei wird die Entgiftung des Schadstoffes forciert (etwa durch Peroxidasen), oder es kommt zu einer
- Absenkung der Aktivität eines bestimmten Enzyms: nämlich dann, wenn das Enzym geschädigt (inaktiviert) wurde.

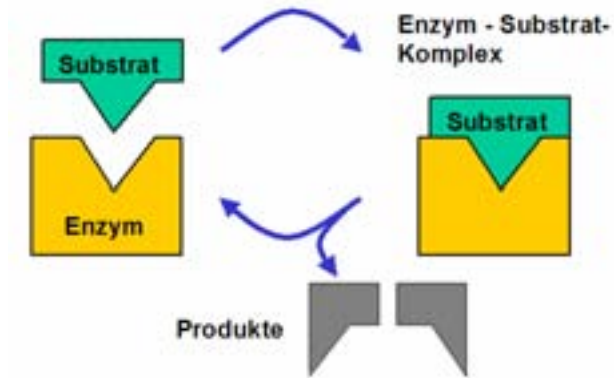


Absenkung der Aktivierungsenergie durch Enzyme (nach Raven et al. 2000).

Zur Systematik der Enzyme siehe Anhang 9.

Abbildung 2-3: Enzymwirkung.

Z. B. spaltet das Enzym Saccharase das Substrat Saccharose in Glucose und Fructose.



Eine wichtige Rolle im gesamten Stoffwechsel spielen Adenosintriphosphat (ATP) und Nicotinamid-adenin-dinukleotid (NADH; Box 2-3).

Box 2-3: Adenosintriphosphat (ATP) und Nicotinamid-adenin-dinukleotid (NADH).

Adenosintriphosphat

ATP ist eine Schlüsselverbindung im gesamten Stoffwechsel. Es besteht aus der Stickstoffbase Adenin, dem C₅-Zucker Ribose und drei Phosphatgruppen. ATP ist Energieträger („Zahlungsmittel“ für Energie in der Zelle); es überträgt Energie, die zum Antreiben verschiedenster Reaktionen erforderlich ist.

ATP entspricht dem Bargeld. Es ist Energie in schnell verfügbarer Form. Im Gegensatz dazu ist die in Stärke oder Zuckern gespeicherte Energie nicht schnell zugänglich (vergleichbar mit Geld auf einem gebundenen Sparsbuch).

Bildung: ATP wird bei der Photosynthese, bei der Atmung und beim Abbau von Glucose aus ADP (Adenosindiphosphat) gebildet (das entspricht dem Füllen der Geldbörse).

Verwendung von ATP: Bei unzähligen Auf- und Umbau-Prozessen, die Energie benötigen. Beispiele: Calvin-Zyklus (jener Zyklus, der die CO₂-Fixierung im Chloroplasten bewerkstelligt); zum energieabhängigen Transport von Verbindungen durch Membranen, wo zur Energiegewinnung durch Spaltung von ATP ATPasen (Enzyme) erforderlich sind.

Nicotinamid-adenin-dinukleotid

Eine weitere wichtige Verbindung im Zusammenhang mit Synthese- und Redoxreaktionen ist das Coenzym NADH + H⁺ bzw. das Redox-System NAD⁺ (oxidierte Form) / NADH + H⁺ (NADH + H⁺). In der reduzierten Form ist es Elektronendonator und „Energiequelle“ für zahlreiche energieverbrauchende Synthesen, z. B. bei der Photosynthese. Bei katabolischen (abbauenden, energieliefernden) Reaktionen reagiert die oxidierte Form.

Endergonische (energieverbrauchende) Reaktionen, z. B. Schritte zum Aufbau von Zuckern, laufen nicht von selbst ab. Da Enzyme solche Reaktionen nicht unmittelbar katalysieren können, ist eine **energetische Kopplung** notwendig: Hierbei werden endergonische Reaktionen mit exergonischen Reaktionen so gekoppelt, dass auch

endergonische Reaktionen ablaufen können. An solchen Reaktionen ist fast immer ATP beteiligt.

2.2. Aufnahme und Weitertransport von Luftschadstoffen (Abbildung 2-4)

Drei Orte, an denen Luftschadstoffe in das Pflanzeninnere eindringen können:

- **Blattorgane**, vor allem die Spaltöffnungen, zu einem geringen Teil auch die Kutikula (vor allem tagsüber und während der Vegetationszeit)
- **Lentizellen** (= Korkporen, Bereiche lockerer Zellmassen in der Korkoberfläche der Sprossachsen); sie erlauben auch im Winter einen Gasaustausch
- **Wurzeln**: Durch sie werden v. a. die im Bodenwasser gelösten Schadstoffe aufgenommen

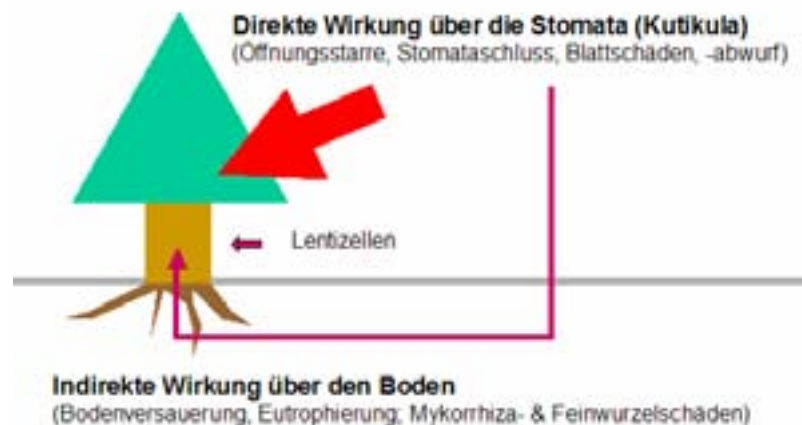


Abbildung 2-4: Eintrittswege für Luftschadstoffe in Pflanzen. Die Stomata sind die Haupteintrittspforte für gasförmige Schadstoffe.

In den Pflanzen kann es zu einer Anreicherung (Akkumulation), einer Translokation (z. B. der Transport von einem Nadeljahrgang in den anderen), einer Auswaschung bzw. Abwaschung (Desorption) und zu einer Metabolisierung (= Einschleusung von aufgenommenen Substanzen in den Stoffwechsel) kommen.

2.2.1. Das Blatt als Eintrittspforte für Luftschadstoffe

Ein Großteil der Schadgase wird oft zunächst trocken auf der **Blattoberfläche** deponiert, von wo der Schadstoff entweder mit dem Regen abgewaschen wird oder langsam in das Blattinnere wandert. Die Aufnahme der gasförmigen Schadstoffe erfolgt aber vor allem direkt über die **Stomata** der Blattorgane. Mit dem Öffnen der Stomata wird gleichzeitig die CO₂-Aufnahme, die Wasserdampfabgabe (Transpiration) und die Nährstoffaufnahme gesteuert (Abbildung 2-5). Lichtintensität, Luftfeuchte (Wasserdampfdefizit) und Windgeschwindigkeit fördern grundsätzlich die Öffnung der Stomata. Weiters beeinflusst der CO₂-Partialdruck und der Luftschadstoff selbst den stomatären Widerstand.

Das Schadgas (HF, SO₂, NO_x) löst sich nach der Aufnahme über das Blatt im Zellwandwasser und wird mit dem Transpirationsstrom zu den Blatträndern bzw. Blattspitzen weiter transportiert. In den parallelnervigen Blättern der einkeimblättrigen Pflanzen und in den Nadelblättern der Koniferen werden die Komponenten in Richtung Spitze verlagert, während in den netznervigen Blättern der meisten zweikeimblättrigen Pflanzen neben einer spitzenwärts gerichteten Verlagerung auch eine in Richtung Blattrand zu beobachten ist. Erst wenn eine - artspezifisch sehr unterschiedliche - Schwellenkonzentration erreicht wird, dringen die Komponenten in die Zellen.

Eine Schädigung der Stomata führt automatisch zu Schließbewegungen, wenn der Stoffwechsel geschädigt wird und die Versorgung mit Energie in Form von ATP zusammenbricht. Eine Störung des Zusammenspiels Licht - interzelluläres CO₂ und Abscisinsäure, das für die Stomatafunktion entscheidend ist, kann jedoch zu erhöhter stomatärer Öffnung führen.

Abbildung 2-5: Wasseraufnahme und Gaswechsel.

Die Wasseraufnahme über die Wurzeln und die Wasserabgabe über die Blätter werden durch den stomatären Widerstand gesteuert.

Die Öffnung der Stomata ermöglicht den Transpirationsstrom (Wasser- und Nährstoffaufnahme) und den Gasaustausch.



Treibende Kraft für die Gasaufnahme, die auf **Diffusion** und Massenfluss beruht, ist der Konzentrationsgradient (= Konzentrationsdifferenz pro Längeneinheit) zwischen der Atemhöhle und der Außenluft. Der Fluss (F) in das Blattinnere ist von der Außenkonzentration (C_a; Konzentration über dem Blatt) und der Innenkonzentration (C_i; Konzentration im Inneren des Blattes bzw. in der Atemhöhle) des betreffenden Gases abhängig:

$$F = k \cdot (C_a - C_i)$$

Die Konstante (k) beinhaltet die Blattleitfähigkeit oder die Depositionsgeschwindigkeit für das entsprechende Spurengas und hat die Dimension cm s⁻¹.

Die **Immissionsrate** ist die über die Spaltöffnungen pro Zeit- und Flächeneinheit aufgenommene Schadstoffmenge. Deren Integral über die Zeit ist die **Immissionsdosis**.

Die Stomata optimieren den photosynthetischen Stoffgewinn gegenüber dem Transpirationsverlust. Mit dem CO₂ werden auch gasförmige Schadstoffe aufgenommen, allerdings viel langsamer, da die Konzentrationsgradienten viel geringer sind (die CO₂-Konzentrationen liegen im ppm-Bereich, die Schadgaskonzentrationen hingegen im ppb-Bereich, also um drei Größenordnungen darunter). Gase mit einem

größeren Molekulargewicht diffundieren langsamer als solche mit einem geringen. Der Gasaustausch, den eine Pflanze bewerkstelligt, ist enorm: Zur Bildung von 1 Gramm Glucose benötigt die Pflanze 1,47 g CO₂ bzw. 2,5 m³ Luft.

Durch die intakte Kutikula kann nur wesentlich weniger als 1 % der durch die Stomata eindringenden Menge an Schadgas in das Blattinnere aufgenommen werden.

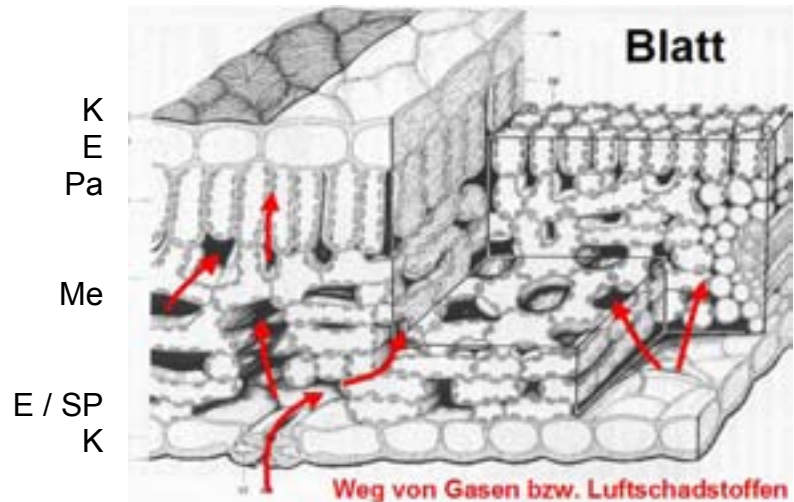
Flüssigkeiten haben in der Regel eine viel zu hohe Oberflächenspannung, um in die Stomata einzudringen.

Abbildung 2-6 zeigt einen Blatt- und einen Nadelquerschnitt, Abbildung 2-7 schematisch Bau und Funktion einer Spaltöffnung.

Querschnitt durch ein Buchenblatt (Nultsch 2001).

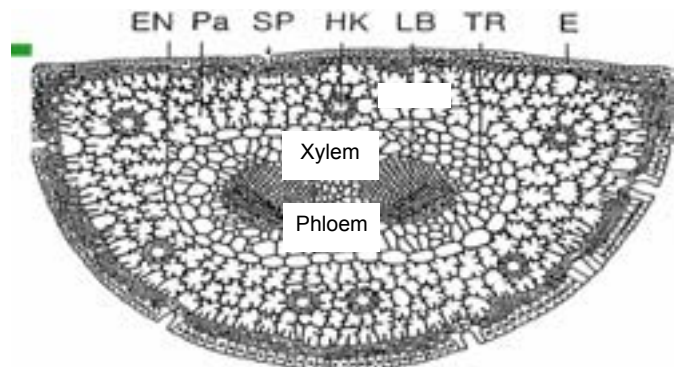
K: Kutikula
E: Epidermis
Pa: Palisadenzellen
Me: Mesophyll
SP: Spaltöffnungen

Der Weg von gasförmigen Luftschadstoffen führt über die Spaltöffnungen in das Blattinnere.



Querschnitt durch eine Kiefernadel.

E: Epidermis
EN: Endodermis
Pa: Palisadenzellen
HK: Harzkanal
LB: Leitbündel
SP: Spaltöffnungen
TR: Transfusionsgewebe



Die Stomata von Koniferennadeln sind weniger „gaswegig“ als jene der Laubblätter.

Abbildung 2-6: Blatt- und Nadelquerschnitt.

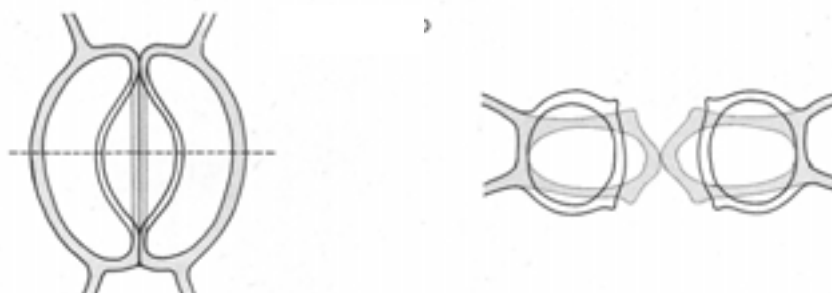


Abbildung 2-7: Spaltöffnung (Stoma) geschlossen (grau) und offen (Lüttge et al. 1988).

Ein hoher Turgor öffnet die Spaltöffnungen. Der CO_2 -Partialdruck und der Turgor der Nachbarzellen der Stomata wirken auf den Öffnungszustand der Stomata.

2.2.2. Die Kutikula als Eintrittspforte für Luftschadstoffe

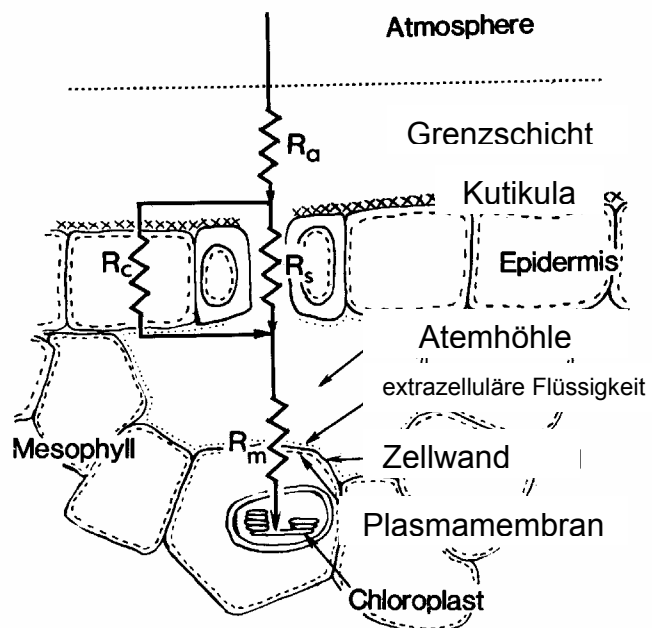
Die Kutikula besteht hauptsächlich aus dem lipophilen Cutin und weiters aus Zellulose, Proteinen und Fettsäuren. Mit Wasser kann die Kutikula bis zu einem gewissen Grad quellen. Schadstoffe wie SO_2 und Protonen können die Struktur und somit die Permeabilität beeinflussen. Lipophile Luftschadstoffe wie z. B. niedermolekulare Chlorkohlenwasserstoffe können sich in der Kutikula lösen und dort anreichern. Der Aufnahmeweg ist die Absorption an die Oberfläche, die Diffusion durch die Kutikula (bei hydrophilen, niedermolekularen Komponenten wie Metallionen oder Zuckern durch spezielle hydrophile Poren), der Übertritt in die Wand der Epidermiszelle und schließlich die Aufnahme durch das Plasmalemma der Epidermis- bzw. Mesophyllzellen in das Zellinnere.

Die Kutikula überzieht die Epidermis an der Blattober- und -unterseite und schützt sie gegen unkontrollierten Wasserverlust, da die Durchlässigkeit für Wasserdampf sehr gering ist. Um eine Größenordnung größer ist die Durchlässigkeit für CO_2 und um eine weitere für Sauerstoff und SO_2 . Letzteres löst sich in der Kutikula besser als Wasser und eine Diffusionsmöglichkeit in das Blattinnere gilt als wahrscheinlich. NO_x , für das die Kutikula wesentlich leichter durchlässig ist als für die anderen oben genannten Gase, kann z.T. kovalent an phenolische Komponenten der Kutikula gebunden werden. Werden die Wachse der Kutikula durch Umwelteinflüsse erodiert oder rissig, können Schadstoffe leichter eindringen.

Dem Luftschadstoff werden beim Eintritt in das Blattinnere Widerstände entgegengesetzt. Werden diese überwunden, dringt der Schadstoff bis in die Blattzellen und Organellen ein (Abbildung 2-8).

Abbildung 2-8: Widerstände gegen die Aufnahme von Luftschadstoffen (Wellburn 1988).

- R_a : Außenwiderstand
- R_c : Widerstand der Kutikula und Epidermis
- R_m : Widerstand des Mesophylls
- R_s : stomatärer Widerstand



Schadstoffe werden zunächst extrazellulär (im Apoplasten) über den Saftstrom in Richtung Blattrand transportiert. Dringen die Schadstoffe in die Zellen ein, können

Zellen geschädigt werden, was zum Absterben der betroffenen Pflanzenteile führen kann.

Die über die Stomata aufgenommenen Schadstoffe werden mit dem Transpirationsstrom im Apoplasten zum Rand und zu den Spitzen transportiert. Dort entstehen durch Überkonzentrierung der Schadstoffe **Rand- und Spitzennekrosen** (Abbildung 2-9). Um die Stomata können sich **nekrotische Zellbereiche** bilden.

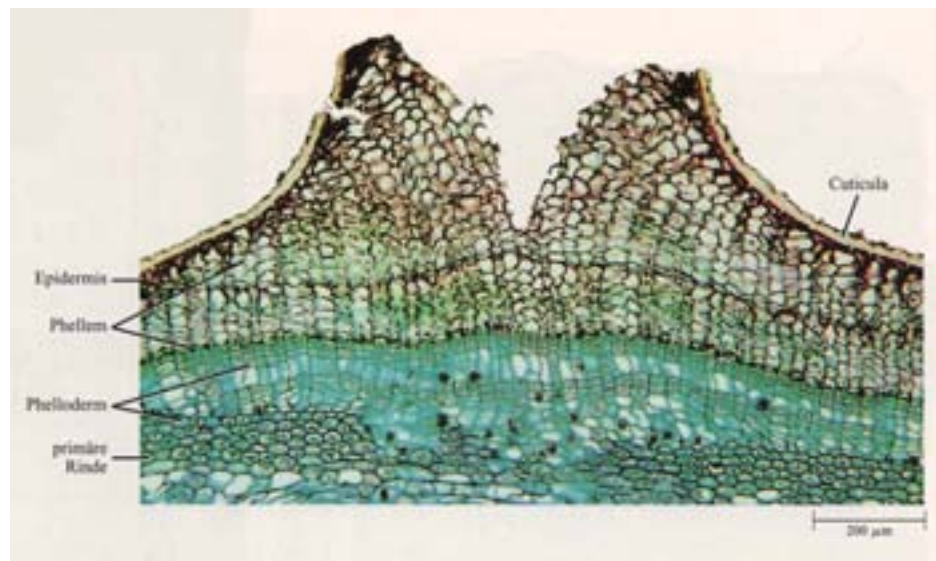
Abbildung 2-9: Immissionsbedingte Flecken-, Rand- und Spitzennekrosen an einem Buchenblatt.



2.2.3. Lentizellen als Eintrittspforte für Luftschadstoffe

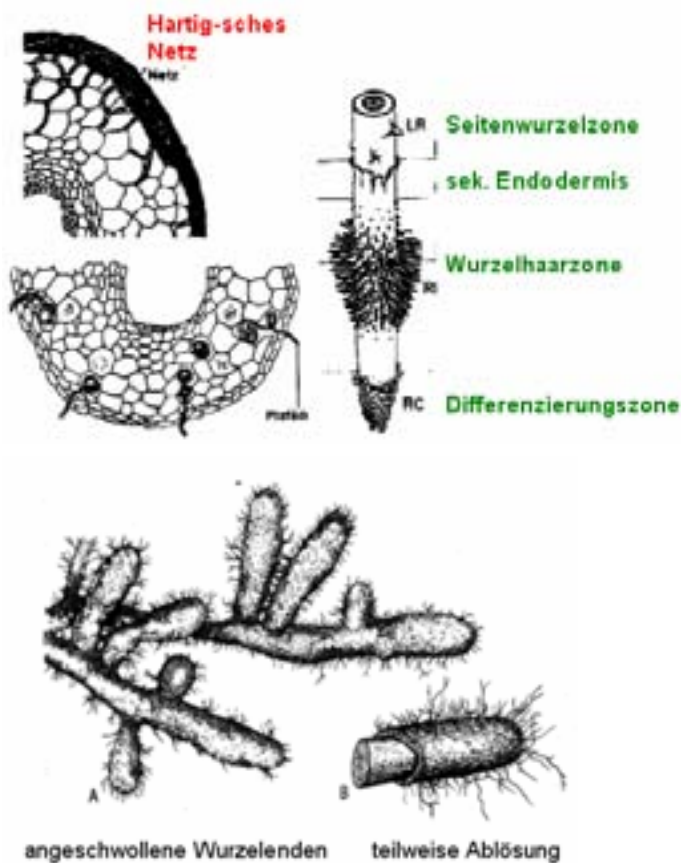
Die Korkzellen der Sprossachsen dienen der Durchlüftung; sie können während des ganzen Jahres Schadstoffe aufnehmen, also auch im Winter, wenn keine Aufnahme über die Laubblätter bzw. Lärchennadeln möglich ist (Abbildung 2-10).

Abbildung 2-10: Die Lentizelle als Eintrittspforte für Luftschadstoffe (Raven et al. 2000).



2.2.4. Die Wurzel als Eintrittspforte für Schadstoffe

Wurzeln bzw. Mykorrhizen (Wurzepilze) nehmen die im Bodenwasser gelösten Nähr- und Schadstoffe auf. Aber es können auch Schadgase (SO_2 , NO_x , NH_3 , H_2S) in der Gasphase des Bodens aufgenommen werden. Haupteintrittspforten im Boden sind die Wurzelhaare und die Hyphen der Mykorrhizapilze (siehe Abbildung 2-11 und Box 2-4).



Box 2-4: Mykorrhizen.

Mykorrhizen sind eine Symbiose von Pflanzenwurzeln mit Pilzen. Der Pilzpartner übernimmt die Funktion der Wurzelhaare, das heißt die Aufnahme von Wasser und Nährsalzen und die Weitergabe an den Wirt. Der Mykorrhizapilz wird von der Pflanze mit Photosynthese-Produkten versorgt und schützt vor Pathogenen. Mykorrhizen können Schwermetalle in den Zellwänden speichern und so deren Wirkung auf den Wirt abpuffern.

Durch die Mykorrhizen vergrößert sich die resorbierende Oberfläche auf das 100 – 1000-fache.

Durch Umweltveränderungen kann die Wechselwirkung Wurzel - Mykorrhizen gestört werden. Stickstoffeinträge und Bodenversauerung drängen die Mykorrhizierung zurück.

Der Zustand der Mykorrhiza lässt Rückschlüsse auf die Vitalität eines Baumes zu.

Abbildung 2-11: Wurzel und Mykorrhiza (Wurzepilz).

Der Weg der Nähr- und Schadstoffe in der Bodenlösung führt durch die Rhizodermis und Endodermis in das Gefäßparenchym, das sie in den Spross weiter leitet.

Rhizodermis (äußere Zellschicht der Wurzel): Der Transport gelöster Substanzen erfolgt in der Rhizodermis der Wurzel zunächst in der Außenlösung und in der Endodermis durch die Zellwände („**apoplastisch**“).

Endodermis: Der wasserundurchlässige Caspary'sche Streifen im Bereich der Endodermis - in Abbildung 2-12 schwarz eingezeichnet - leitet die Lösung über das Cytoplasma weiter. Das führt zu einer Selektion von Schadstoffen. „Akzeptierte Komponenten“ müssen durch das Plasmalemma (äußere Plasmagrenzschicht) geschleust werden. Eine in das Cytoplasma aufgenommene Substanz kann **symplastisch** über die Plasmodesmen (Plasmabrücken zwischen Zellen) in Nachbarzellen transportiert werden.

Im Gefäßparenchym treten die gelösten Substanzen wieder in die Außenlösung (in den Apoplasten) über, um dann im Xylem vertikal weiter transportiert zu werden.

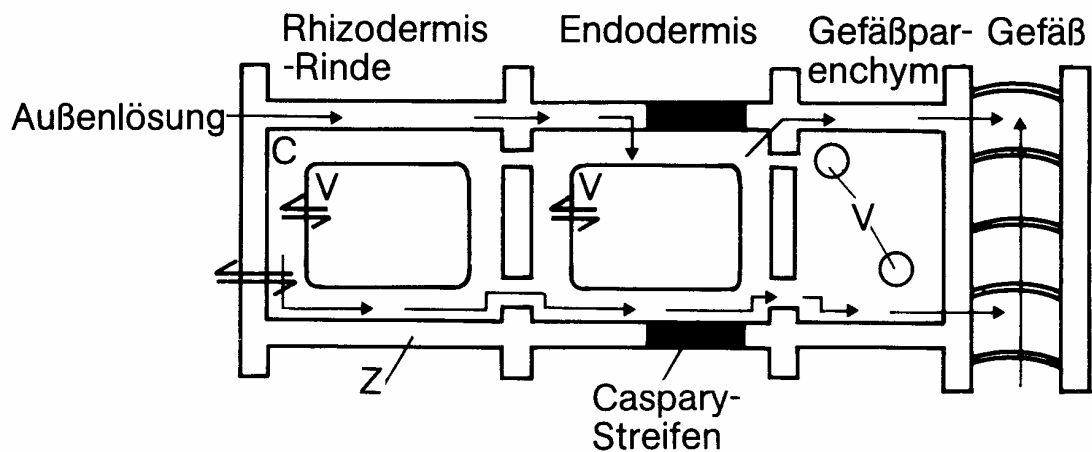


Abbildung 2-12: Schadstoffaufnahme über die Wurzeln.

C: Cytoplasma, V: Vakuole, Z: Zellwand (Hock und Elstner 1995).

2.3. Grundlegende chemische Wirkungen

Die pflanzengiftigen Wirkungen können auf wenige chemische Eigenschaften zurückgeführt werden.

Jeder Luftschadstoff ist durch chemische Eigenschaften charakterisiert, die Konsequenzen für luftchemische Umsetzungen und Wirkungen auf Pflanzen haben (Tabelle 2-1).

Absolut inerte Stoffe gibt es nicht, man spricht besser von reaktionsträgen Verbindungen: Sogar Edelgase können – wenn auch sehr instabile und kurzlebige – Verbindungen eingehen, wenn extreme Reaktionsbedingungen angewendet werden. In der Natur kann der wegen seiner Dreifachbindung sehr reaktionsträge elementare Stickstoff sogar von Mikroorganismen – allerdings nur unter hohem Energieaufwand – verwertet werden („Stickstofffixierung“ im Boden).

Während reaktive Komponenten wie etwa HF, HCl und NH_3 naturgemäß eine kurze Lebensdauer und einen relativ kleinen „Aktionsradius“ um den jeweiligen Emittenten haben, können persistente Verbindungen zu einem globalen Umweltproblem werden, weil sie über hunderte Kilometer weit verfrachtet werden. Die flüchtigen FCKWs und N_2O können ferner die als „Sperrschicht“ wirkende Tropopause durchdringen und das stratosphärische Ozon abbauen.

Tabelle 2-1: Grundlegende chemische Wirkungen von Spurenstoffen.

	sauer (+) alkalisch (-)	hydrophil (+) hydrophob (-)	oxidierend (+) reduzierend (-)	Radikale bildend	mutagen *)	eutro- phierend	Zerstörung des stratosphärischen Ozons
SO ₂	+	+	-	+	+		
H ₂ S	(+)	+	-				
NO / NO ₂	+	+	+	+		+	
NH ₃	-	+				+	
Stickstoffeinträge	+	+				+	
HF	+	+					
HCl	+	+					
Chlorverbindungen				1)			+
Ozon		+	+	+	+		
PAN		(+)	+	+	+		
VOC (sVOC)		oft -	oft +	+			+
FCKW				1)			+
N ₂ O							+
Schwermetalle		+					
Alkalische Stäube	-	+					
Radikale			+	+	+		

1) Radikalbildung in der Stratosphäre im Zusammenhang mit dem antarktischen Ozonloch

sVOC: „semivolatile“ organic compounds (z. B. PCDD), d.h. wenig flüchtige organische Verbindungen;

*) selbst oder in Form von Folgeprodukten mutagen

Säure- und Alkaliwirkung

Zu den **sauren Luftschadstoffen** gehören SO₂, NO_x, HCl und HF. Sie sind Vorstufen des „Sauren Regens“. Sie greifen sehr unterschiedlich in die Biosphäre und in den Stoffwechsel ein. Ihre Pflanzentoxizität ist je nach Pflanzenart und Pflanzenalter sehr unterschiedlich. Sichtbare Symptome an Blattorganen sind oft wenig spezifisch. Saure Spurenstoffe bilden in der Zelle Protonen und beanspruchen damit das Puffersystem; das Abrücken vom pH-Optimum der Enzyme hemmt deren Aktivitäten. Eine (Boden-)Versauerung durch saure Komponenten und Ammonium ist ein weiterer Aspekt der Säurewirkung. Nicht unmittelbar auf Säurewirkung zurückzuführende Wirkungen sind radikalische Kettenreaktionen nach SO₂ und NO_x-Einwirkung, eine Enzymhemmung durch die Reaktion von Mg mit HF oder indirekt ein Überangebot eines Nährstoffes.

Alkalische Komponenten wie Stäube und der in der Luft alkalische NH₃ beeinflussen Enzymaktivitäten ebenfalls. An Blattorganen können Säuren und Basen oberflächlich Verätzungen hervorrufen.

Die Pufferung in der Zelle durch Phosphat, durch Verbindungen mit freien Carboxylgruppen (-COOH), Aminogruppen (-NH₂)- oder SH-Gruppen (Cystein, Peptide, Proteine) mindert die Säure- bzw. Alkaliwirkung in der Zelle.

Wasserlöslichkeit (Polarität)

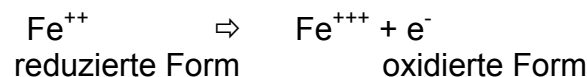
Die Löslichkeit von Spurenstoffen im Wasserfilm auf den Blattorganen, im Inneren der Zelle und im Bodenwasser stehen mit der Giftwirkung im Zusammenhang. Unpolare Komponenten (VOCs) können sich in den Wachsen der Kutikula lösen bzw. über diese in das Blattinnere eindringen. SO_2 , NO_x , NH_3 und HF lösen sich leicht im Zell(wand)wasser, unpolare organische Verbindungen wie Chlorkohlenwasserstoffe hingegen kaum.

Oxidations- oder Reduktionsvermögen

Oxidationswirkung (z. B. von Ozon) und Reduktionswirkung (z. B. von H_2S) beeinflussen das Redox-Potenzial der Zelle. Das bedeutet im Falle oxidierender Verbindungen, dass unter Aufwand von Energie reduzierende Verbindungen wie z. B. Ascorbat zur Entgiftung bereitgestellt werden müssen (grundsätzlich sind Reduktionsreaktionen in der Pflanzenzelle endergonisch, verbrauchen also Energie).

Ob eine Substanz oxidierend oder reduzierend wirkt, hängt vom Redoxpotenzial der Substanz und des jeweiligen Reaktionspartners ab. Oxidationsmittel nehmen Elektronen auf, Reduktionsmittel geben diese ab. Das stärkste gasförmige Oxidationsmittel ist Fluor (höchste Elektronenaffinität), das stärkste Reduktionsmittel das Alkalimetall Lithium.

Bei der Oxidation werden einer Substanz Elektronen (e^-) entzogen, zum Beispiel:



In diesem Fall wird zweiwertiges Eisen zu dreiwertigem Eisen oxidiert. Mit einer Oxidation ist stets eine Reduktion des jeweiligen Reaktionspartners verbunden.

Bildung von Radikalen

- **Photochemische Reaktionen in der Troposphäre:** Durch Radikale wird die photochemische Bildung von Ozon in der Troposphäre in Gang gebracht, was zu einer Nettoproduktion von Ozon führt.
- **Photochemische Reaktionen in der Stratosphäre:** In der Stratosphäre werden durch die hohe UV-Strahlungsintensität z. B. aus Chlorverbindungen Radikale erzeugt, die zum Ozonabbau führen („antarktisches Ozonloch“).
- **Radikalbildung in der Pflanzenzelle:** Nicht nur Photooxidantien wie Ozon und PAN, sondern auch SO_2 und NO_x bilden in der Zelle Radikale, welche in vielfältiger Weise schädigen können. NO und NO_2 sind selbst Radikale.

Mutagenität

Veränderungen der Desoxyribonukleinsäure (DNA) und damit der Erbsubstanz können z. B. durch SO_2 , photochemische Oxidantien und Radikale, aber auch durch energiereiche Strahlung ausgelöst werden.

Eutrophierung

Etliche Ökosysteme – v. a. Hochmoore, aber auch Waldökosysteme - sind an eine geringe Versorgung mit Stickstoff angepasst. Atmosphärische Stickstoffeinträge können den Bedarf weit übersteigen und damit zu Artenverschiebungen und anderen ökosystemaren Veränderungen führen.

Mg-Stäube führen zwar zunächst zu einer „Blattdüngung“, bei überhöhter „Dosierung“ jedoch zu Schäden, hervorgerufen durch ein einseitiges Nährstoffangebot und durch eine Alkalisierung des Bodens.

Hormonwirksamkeit

Eine Ausnahmestellung nimmt der Luftschadstoff Ethen (C_2H_4) ein: Er ist ein Pflanzenhormon, das die Fruchtreifung und die Seneszenz fördert.

2.4. Grundlegende physikalische Wirkungen

Absorption photosynthetisch nutzbaren Lichtes: Staubaufgaben auf den Blättern verhindern den Lichtdurchgang zu den assimilierenden Zellen und hemmen so die Photosynthese direkt. Rußaufgaben können die Blattoberfläche erwärmen und damit den Stoffwechsel – nicht unbedingt im positiven Sinne - ankurbeln.

Absorption von Infrarotstrahlung: Wasserdampf, CO_2 , Ozon, CH_4 , NO_x , N_2O , FCKWs führen durch Absorption der Infrarotstrahlung zu einer Erwärmung der Erdatmosphäre und wirken so indirekt auf die Vegetation.

Absorption von stratosphärischer UV-Strahlung durch Ozon: Ozon ist in der Stratosphäre lebensnotwendig, weil es die Biosphäre vor UV-B-Strahlung schützt.

Die Abbildung 2-13 zeigt, bei welchen Wellenlängenbereichen bestimmte Spurenstoffe eine Klimaerwärmung fördern. Demgegenüber wirken Aerosole, z. B. Sulfat und Produkte der Biomasseverbrennung, einer Klimaerwärmung entgegen.

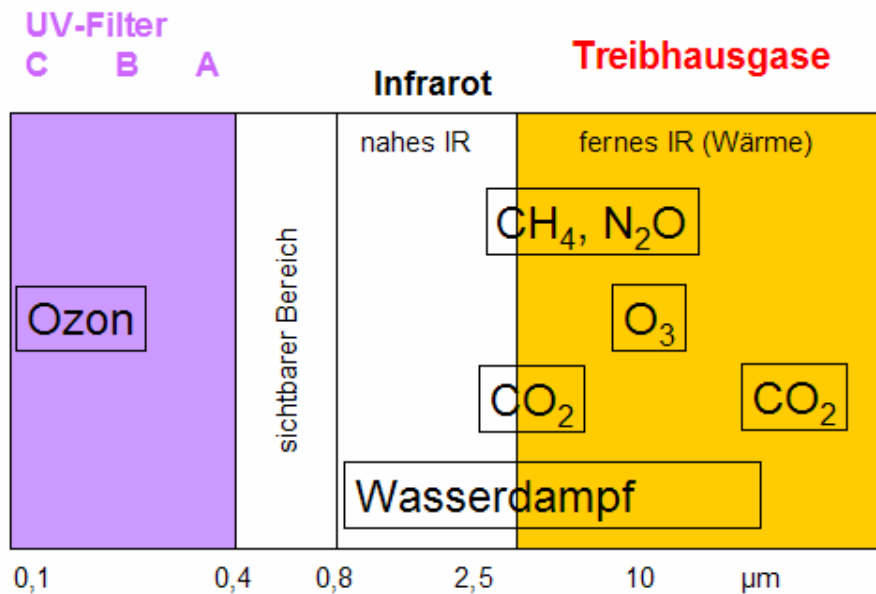


Abbildung 2-13: Grob schematische Darstellung der Bereiche der Strahlungsabsorption verschiedener Spurengase.

Die Eigenschaft einiger Spurengase, Infrarotstrahlung zu absorbieren, führt zum „Treibhauseffekt“ bzw. zur Klimaerwärmung. Ozon absorbiert auch im UV-Bereich. Im sichtbaren Bereich absorbieren diese Gase nicht und sind daher farblos.

2.5. Physiologische Wirkungen

2.5.1. Zerstörung von Membranen

Zahlreiche Luftschadstoffe oder ihre Reaktionsprodukte, vor allem Oxidantien und Radikale, greifen die Membrane der Organellen an und verändern dadurch ihre lebensnotwendigen Eigenschaften. Dabei gibt es im Wesentlichen zwei Hauptangriffspunkte:

- Die **Spaltung von C=C-Doppelbindungen** in den Fettsäureresten der Lipid-Doppelschicht schädigt die Membrane. Die Lipide werden dabei durch freie Radikale im Zuge einer Kettenreaktion per-oxidiert (d. h., es entsteht eine –O-O-Gruppe) und verlieren dadurch ihre Funktion. α -Tocopherol (Vitamin E) kann solche Prozesse unterbinden (Kapitel 13). Dabei entsteht auch Ethen und mit zunehmender Schädigung Ethan.
- Die **Oxidation von SH-Gruppen** - z. B. in der Aminosäure Cystein – führt zu S-S-Gruppen und damit zu einer Dimerisierung. Zweiwertige Metallionen können von SH-Gruppen komplexiert werden. Bei membrangebundenen und sonstigen Proteinen führt das zu Veränderungen der Tertiärstruktur. Enzyme mit einer SH-Gruppe im aktiven Zentrum werden inaktiviert.

2.5.2. Ausbildung von Symptomen und deren Spezifität

Luftschadstoffe erzeugen meist wenig spezifische und mehr oder weniger gut mit freiem Auge erkennbare Symptome (Abbildungen 2-14 und 2-15). Rückschlüsse von Symptomen auf die Schadstoffe sind daher nur beschränkt möglich. Tabelle 2-2 stellt akute Schäden und Verwechslungsmöglichkeiten anderen Ursachen gegenüber. Abbildung 2-16 zeigt Symptome mit anderen Ursachen.

Abbildung 2-14: Eindeutig dem Fluorwasserstoff zuzuschreibende Nekrosen an Kiefernadeln in der Nähe eines Aluminiumwerkes.



Abbildung 2-15: Nekrosen an Buchenblättern, hervorgerufen durch SO₂.



Die durch Luftschadstoffe hervorgerufenen Symptome gleichen häufig Symptomen anderer Ursachen (vgl. Abbildung 2-16), weil sie mit diesen in Zusammenhang gebracht werden können:

- **Störungen der Wasserversorgung:** Eine durch Luftschadstoffe hervorgerufene Öffnungsstarre der Stomata führt zu einem unkontrollierten Wasserverlust und zu einer weiteren Aufnahme von Luftschadstoffen. Ein Stomataschluss als Reaktion von Luftschadstoffeinwirkungen hemmt hingegen die CO₂-Aufnahme, die Transpiration und Stoffaufnahme sowie die Photosynthese.
- **Ernährungsstörungen:** Durch eine einseitige Aufnahme von Luftschadstoffen, die auch als Nährstoff wirken können - vor allem N, aber auch S, Ca, Mg und Mikronährstoffe - rückt die Pflanze häufig von einer optimalen Versorgung ab und es kommt zu Nährstoff-Ungleichgewichten.

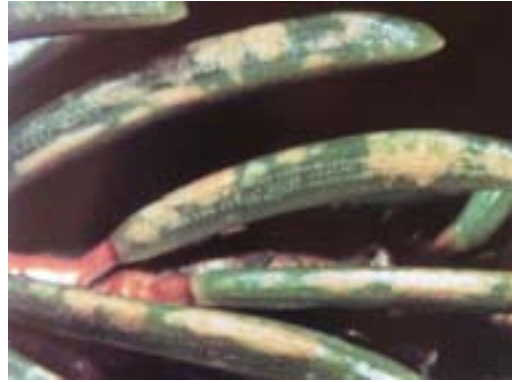
- **Beschleunigte Alterung:** Die Wirkungen von Luftschadstoffen ähneln jenen der Alterung (Seneszenz). Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass Abbauprozesse gegenüber Synthesen überwiegen und die Kohlenstoffbilanz ungünstiger wird, weil das Verhältnis zwischen produktiver Blattmasse und Gesamtmasse abnimmt. Weiters wird das Höhen- und Dickenwachstum reduziert, es werden weniger Blüten und Samen gebildet und vermehrt Ethen produziert. Auch die Empfindlichkeit gegenüber Stress und Pathogenen nimmt zu. Weitere Folgen sind Blattvergilbungen durch den Abbau von Chlorophyll, das Absterben von Organellen und der Abwurf von Blattorganen. Ein weiteres Anzeichen ist die altersbedingte Degradierung der Wachsschicht; sie kann, ebenso wie die oben genannten Erscheinungen, in ähnlicher Form durch Luftschadstoffe hervorgerufen werden.

Tabelle 2-2: Beispiele für sichtbare Schäden an Pflanzen durch Schadstoffe und Beispiele für Verwechslungsmöglichkeiten.

Schadstoff		Akute Schädigungen	Verwechslungsmöglichkeiten
SO ₂	Nadeln	Spitzennekrosen bis zu Totalnekrosen Chlorosen	N-Überschuss, Trockenheit, Kälte/Hitze K-, Fe-, N-Mangel
	Blätter	Rand- und Interkostalnekrosen	Trockenheit, Überflutung, Pilzinfektionen, N-, P-Mangel
		Rotverfärbungen, Blattverkrümmung	K-Mangel
NO ₂	Nadeln	Spitzennekrosen bis zu Totalnekrosen Verfärbungen	N-Überschuss, Trockenheit, Kälte/Hitze Mg-Mangel, Trockenheit, Kälte/Hitze
	Blätter	Fahlwerden von Blattspitzen und Blättern	Unterernährung
		Braunrote Rand- und Interkostalnekrosen bis zu Totalnekrosen	Trockenheit, Überflutung
HF	Nadeln	Braune Nekrosen	N-Überschuss, Trockenheit, Kälte/Hitze
	Blätter	Rand- und Spitzennekrosen	Trockenheit, Überflutung
NH ₃	Nadeln	Braunrote / braungraue bis schwarze Epidermisverfärbung Spitzenbräune	Trockenheit, Temperatur, Insekten, Pilzinfektionen N-Überschuss, Trockenheit, Kälte/Hitze
	Blätter	Braungraue bis schwarze Verfärbung vom Rand / von der Spitze her	Trockenheit, Temperatur, Herbizide
		Chlorosen	N-Mangel, Mg-Mangel
		Bronzierung	Insektenschaden, Trockenheit, Kälte/Hitze
O ₃	Nadeln	Chlorotische Punktierung	Zikaden, Brennglaseffekt, Pilzbefall
	Blätter	Meist dunkle Punktierung	Pilzinfektionen
Streu-salz	Nadeln	Rötung (jüngste Triebe)	
	Blätter	Randnekrosen	Trockenheit, Überflutung
Herbi-zide	Nadeln / Blätter	Chlorosen	Nährstoffmangel



Magnesiummangel bei Fichte



Brennglaswirkung an Fichtennadeln
(einem Ozonschaden ähnlich)



Witterungsbedingter Schaden
an Rotbuche (einem Ozonschaden ähnlich)



Frostschaden an Tannennadeln



Frostschaden (einem HF-Schaden ähnlich)



Phytophthorabefall an Buche

Abbildung 2-16: Beispiele für nicht immissionsbedingte Blattschäden.

2.5.3. Akute, chronische und physiologische Schädigungen

Akute Schäden entstehen, wenn Schadstoffe in sehr hohen Konzentrationen bzw. Dosierungen einwirken. Hierbei kommt es zu deutlich sichtbaren Veränderungen – z. B. Nekrosen - an den Blattorganen oder zu einem Kollaps von Blatt-Geweben. Diese Art von Schäden ist **irreversibel**. Die Symptome sind nicht sehr schadstoff-spezifisch.

Chronische Schädigungen (Schäden) treten auf, wenn relativ niedrige Konzentrationen über längere Zeit einwirken. Es entstehen – je nach Schadstoff und Dosis – Veränderungen wie chlorotische Verfärbungen bzw. Vergilbungen (Chlorophyllzerstörung) oder Wuchshemmungen in Form von verkürzten Nadeln. Blattorgane und Triebe bleiben im Wachstum zurück. Diese Veränderungen sind **teilweise reversibel**. Die Symptome sind oft wenig schadstoff-spezifisch und oft leicht mit parasitischen Erkrankungen, Seneszenzerscheinungen und Nährstoffmangel verwechselbar.

Physiologische (subzelluläre) Schädigungen: Von physiologischen (unsichtbaren) Schädigungen spricht man, wenn etwa die Photosyntheseaktivität, die Atmung oder die Transpiration beeinträchtigt wird. Sie sind häufig **reversibel**. Sie können mit speziellen Messmethoden im Rahmen einer Stressfrüherkennung (Kapitel 1.2) erfasst werden. Eine mit dem freien Auge nicht erkennbare subzelluläre Veränderung kann das Anschwellen von Chloroplasten und Thylakoiden durch SO₂ sein. Die Veränderungen an Organellen sind nur wenig stress-spezifisch.

Schädigung ist eine Beeinträchtigung von Lebensfunktionen. Unter Schädigung werden alle Pflanzenreaktionen subsumiert, reversible und für Wachstum und Ertrag nicht relevante Änderungen im Stoffwechsel ebenso wie Qualitätseinbußen oder Wuchsminderungen. Schädigung drückt sich z. B. in der Reduktion der photosynthetischen Leistung aus.

Als **Schäden** werden jene Wirkungen definiert, die den Nutzungswert bzw. die Funktionen der betreffenden Pflanzenart beeinträchtigen. Für Waldökosysteme im Speziellen bedeutet dies:

- Direkte Verringerung der ökonomischen Leistungen: Wachstums- und Ertragsminderungen, Qualitätsminderungen; Beeinträchtigung der Pflanzenqualität.
- Indirekte Verringerung der ökonomischen Leistungen (Sekundärschäden): Eingeschränkte Pflanzenartenwahl, erhöhte Aufwendungen für Kultur- und Pflegemaßnahmen sowie Düngung.
- Beeinträchtigung ökologischer Funktionen: Minderung der Flächenfunktion der Vegetation (Wald: Schutzfunktion z. B. vor Bodenerosionen und Lawinen, Wohlfahrtswirkung im Zusammenhang mit Wasser- und Klimahaushalt) sowie Senke für Luftschadstoffe.
- Beeinträchtigung des ideellen Wertes (Minderung des ästhetischen Wertes).
- Beeinträchtigung der Genressourcen.

Die tatsächliche Wirkung von Luftschadstoffen hängt neben externen Faktoren von einer Reihe von internen Faktoren ab (siehe Tabelle 2-3).

2.5.4. Direkte und indirekte Wirkungen

Direkte (primäre) Wirkungen: Wenn ein Luftschadstoff auf eine Pflanze einwirkt, können Schäden entstehen, die sichtbar oder zumindest messbar (taxierbar) sind.

- **Nekrosen** z. B. an Buchenblättern oder Koniferennadeln nach der Einwirkung hoher SO_2 - oder HF-Konzentrationen
- **Chlorosen (Vergilbungen)**, z. B. nach langen SO_2 -Einwirkungen
- **Kurztriebbigkeit** und **Kurzadeligkeit** nach langen HF-Einwirkungen
- **Veränderungen an Mykorrhizen oder Feinwurzeln**, etwa durch Metallionen im Bodenwasser

Die wichtigsten direkt pflanzen-toxischen Luftschadstoffe sind Ozon, SO_2 , NO_x , NH_3 , Fluorwasserstoff (HF), Schwermetalle sowie einige in der Atmosphäre gebildete Folgeprodukte wie Säuren, Nitrat und Ammonium.

Indirekte (sekundäre) Wirkungen liegen vor, wenn nicht die Komponente selbst Reaktionen oder Schädigungen hervorruft, sondern chemische Reaktionsprodukte wie Ozon oder eine durch sie bedingte Klimaänderung (z. B. Lachgas). Wirkungen über den Boden und über die Mykorrhiza können ebenfalls als indirekte Wirkungen ausgelegt werden.

Indirekt relevant sind die Treibhausgase CO_2 , CH_4 , N_2O , FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) und Vorläufer photochemischer Oxidantien (NO_x , niedermolekulare Kohlenwasserstoffe, CO).

- **Ozonbildung:** Stickstoffoxide, Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoffe bilden auf photochemischem Wege Ozon, das Schädigungen verursacht.
- **Treibhausgaswirkung** (Wirkungen über die Klimaerwärmung): Durch die Erhöhung der Konzentrationen von Treibhausgasen und die darauf folgende Temperaturerhöhung können indirekt und langfristig Schäden entstehen.
- **Beeinflussung eines Symbionten:** Über die Schädigung der Mykorrhiza etwa durch Schwermetalle kann die Nährstoffversorgung beeinträchtigt werden.
- **Wirkungen über den Boden:** Durch die Versauerung des Bodens kann es wegen einer verstärkten Auswaschung von Ca und Mg zu Ernährungsstörungen kommen. Zu hohe Stickstoff-Einträge können die Frostanfälligkeit steigern.

2.5.5. Wirkungsbeeinflussende Faktoren

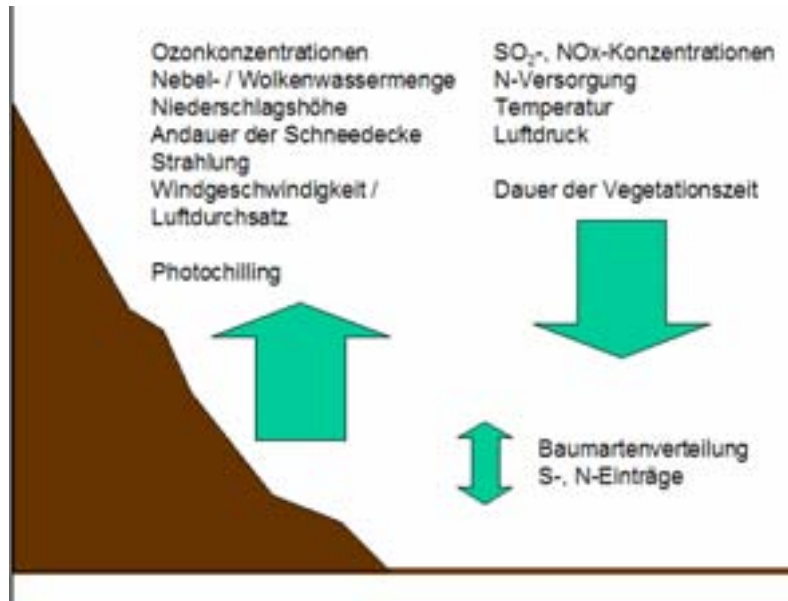
Die Wirkungen hängen nicht nur vom Schadstoff selbst, sondern auch von anderen externen Faktoren ab

Die **Sonnenstrahlung als Triebkraft aller Lebensvorgänge** (Photosynthese) bestimmt den meteorologischen Rhythmus von Tag und Nacht und jenen der Jahreszeiten. Mit der Strahlung ändern sich Temperatur, Luftfeuchte bzw. das Wasserdampfdruckdefizit und die Windverhältnisse. Alle diese Faktoren haben Einfluss auf die physiologischen Aktivitäten wie die Öffnung der Stomata und damit die Photosynthese, Atmung und Transpiration. Somit ändern sich mit zunehmender **Seehöhe** auch die physiologischen Voraussetzungen, die schließlich auch dazu führen, dass es eine Baumgrenze und eine Waldgrenze gibt (Abbildung 2-17).

Abbildung 2-17: Seehöhenabhängige Tendenzen von Umweltfaktoren, die Einfluss auf die Vegetation ausüben.

↑: Zunahme mit der Seehöhe
 ↓: Abnahme mit der Seehöhe
 ⇕: ohne eindeutigen Höhentrend

Photochilling: Stresskombination von tiefen Temperaturen und hohen Lichtintensitäten.



Die **Tagesgänge** der meteorologischen Faktoren beeinflussen den stomatären Widerstand der Blattorgane und damit die aufnehmbare Schadgasmenge. Während in der Nacht die Stomata weitgehend geschlossen sind, findet am Tage der Gasaustausch bzw. die Photosynthese statt. Unter diesen Bedingungen werden auch die Schadstoffe aufgenommen. Im Fall von Ozon sind die Konzentrationen - zumindest in tieferen Lagen - also in der Phase hoher physiologischer Aktivität - *relativ* hoch (Abbildung 2-18).

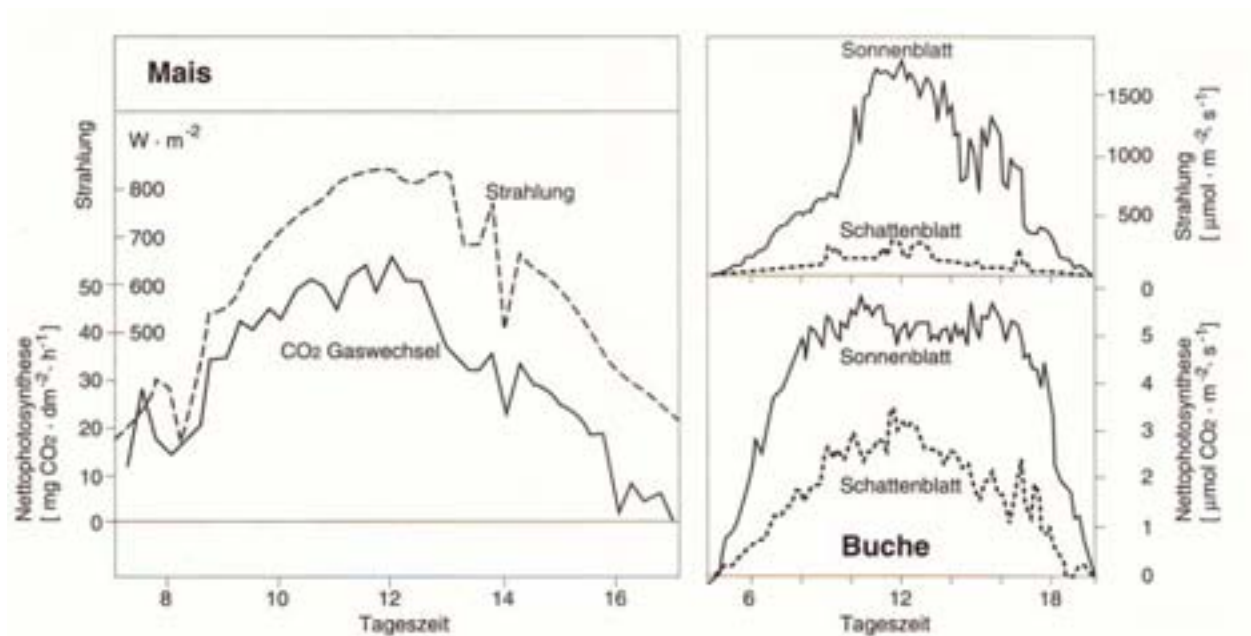


Abbildung 2-18: Tagesgänge der Nettophotosynthese in Abhängigkeit vom Strahlungsangebot bei Mais (links) und Buche (Larcher 2001). Bei Buche sind die Unterschiede der Strahlung und der Nettophotosynthese bei Sonnen- und Schattenblättern ersichtlicher.

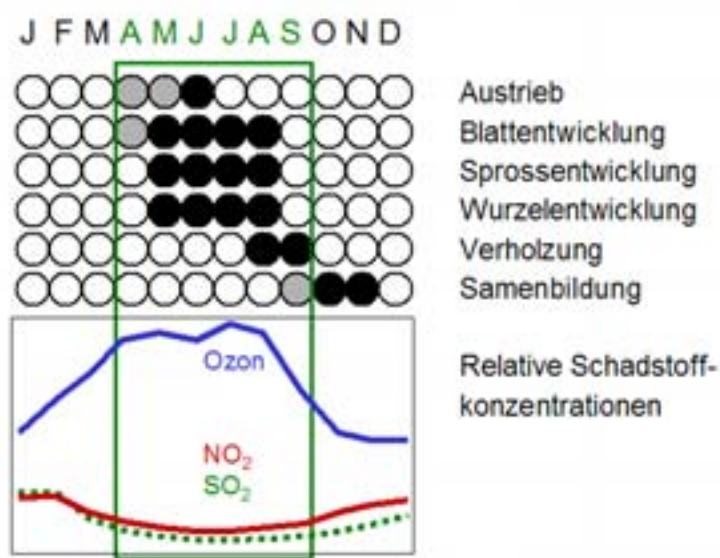
Der Zusammenhang zwischen der physiologischen Aktivität und der Empfindlichkeit von Pflanzen (Bäumen) ist komplex. Die physiologische Aktivität und damit die Schadstoffaufnahme ist naturgemäß während der Vegetationsperiode und tagsüber relativ hoch, wenn die Stomata geöffnet sind. Im **Jahresgang** treten die höchsten Ozonkonzentrationen ebenfalls während einer Phase hoher physiologischer Aktivität auf, nämlich während des Blattaustriebes und der Triebentwicklung. In dieser Zeit ist auch eine effiziente Entgiftung, die von der Bereitstellung von Energie abhängt, möglich. SO_2 und NO_x , deren Konzentrationen im Winter relativ hoch sind, werden gerade in dieser Zeit schlecht entgiftet (Abbildung 2-19).

Abbildung 2-19: Morphologische Prozesse bei der Fichte im Jahresverlauf und relative Jahresgänge der SO_2 , NO_2 - und Ozonkonzentrationen in österreichischen Waldgebieten.

○: Prozess findet nicht statt

●: Prozess findet teilweise statt

●: Prozess findet statt



Faktoren, die die Wirkungen von Luftschadstoffen beeinflussen, sind in Tabelle 2-3 zusammengefasst.

Tabelle 2-3: Externe und interne Faktoren, die die Wirkung eines Luftschadstoffes beeinflussen.

Externe Faktoren	Interne Faktoren
Chemische / physikalische Eigenschaften des Schadstoffes	Pflanzenart, Gattung
Konzentration in der Außenluft	Genetische Ausstattung
Gegenwart weiterer Luftschadstoffe	Alter der Pflanze / der Blattorgane
Einwirkungsdauer	Stoffwechselaktivität (z. B. Photosynthese) und das physiologische Entwicklungsstadium der Pflanzen (Austrieb von Nadeln und Blättern)
Turbulenz der Luft	Öffnungszustand und Gaswegigkeit der Stomata
Temperatur	Entgiftungskapazität (Redoxpotenzial, Pufferkapazität, antioxidatives System)
Strahlung	Regenerationsfähigkeit (Wiederaustrieb)
Luftfeuchte / Wasserdampfdruckdefizit	Interne Gaskonzentration
CO_2 -Konzentration	Konzentration am Angriffsort
Boden, Bodenfeuchte	Interne Expositionszeit
Nährstoffversorgung, Säuregehalt des Bodens	Empfindlichkeit des Angriffsortes
Konkurrenz, Pathogene	

Während der Vegetationsruhe ist zwar die Schadstoffaufnahme geringer (vor allem bei Laubbaumarten und Lärche), aber auch die Entgiftungskapazität der Koniferennadeln.

2.5.6. Entwicklung von Schädigungen auf verschiedenen Wirkungsebenen

Luftschadstoffe können sich auf mehreren Ebenen von Ökosystemen auswirken und über eine Wachstumshemmung bis zum Tod führen. Die Wirkungen setzen dabei an allen Ebenen an: Sie beginnen zunächst als „unsichtbare Schädigungen“ auf „physiologischer Ebene“ in den Zellen, wobei Stoffwechselvorgänge gestört werden. Bei zunehmender Dosierung werden zunächst einzelne Blattorgane, später größere Teile der Pflanzen (z. B. die Baumkrone), ganze Pflanzen und schließlich Pflanzengemeinschaften geschädigt (Abbildung 2-20).

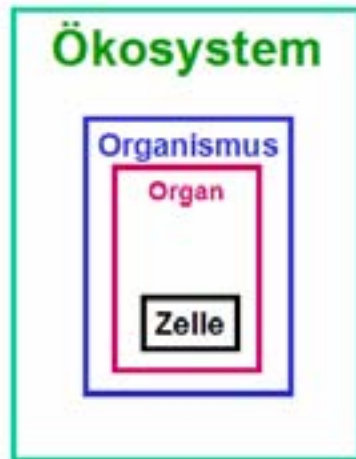


Abbildung 2-20:
Wirkungsebenen und Wirkung
von Luftschadstoffen.

Zelle

- Bildung von Radikalen
- Abbau von Chlorophyll und anderen Pigmenten
- Hemmung / Aktivierung von Enzymen
- Schädigung von Membranen und Organellen
- Hemmung der Photosynthese
- Mykorrhizaschäden
- Veränderung des osmotischen Potenzials



Gewebe / Organe

- Gewebeschädigung
- Veränderung des Stomataverhaltens
- Beeinträchtigung der Photosynthese
- Rand- und Spitzennekrosen
- Chlorosen, Vergilbungen
- Punktierungen, nekrotische Flecken
- Wachstumsstörungen
- Rückgang der Feinwurzelmasse
- Beeinflussung von Wurzelsymbiosen



Organismus

- Beeinflussung des Energiehaushaltes und der Vitalität
- Erhöhung der Prädisposition gegenüber Stress
- Beeinflussung von Symbiosen
- Beeinflussung der Belaubung (Blattabfall) und der Verzweigung
- Kleinblättrigkeit, Kurztriebzigkeit, Zwergwuchs
- Zuwachs- und Ertragsrückgang
- Absterben von Feinwurzeln



Ökosystem

- Absterben ganzer Bestände
- Beeinträchtigung der Produktivität
- Verringerung der Stabilität
- Reduktion der Biodiversität
 - Vergrasung, Zunahme nitrophiler Arten
 - Artenverschiebung nach Auflichtung eines Waldbestandes
 - Ausfall empfindlicher Arten
 - Beeinträchtigung der Naturverjüngung
- Veränderung von Stoffkreisläufen

Mit zunehmender Dosierung stellen sich je nach Wirkungsebene unterschiedliche Effekte ein. Die Auswirkungen von Luftschadstoffen auf die Vegetation in Abhängigkeit von der Entwicklungsdauer der jeweiligen Veränderungen sind in Tabelle 2-4 angeführt.

Tabelle 2-4: Einwirkungsdauer und Wirkungen von Luftschadstoffen.

Einwirkungsdauer	Wirkungen	Beispiele
Stunden - Tage	Biochemische (molekulare) und physiologische Reaktionen	Veränderung der Atmungsintensität, Aktivierung von Entgiftungsenzymen
Wochen	Physiologisch – morphologische Veränderungen	Beeinträchtigung der Photosynthese, Veränderungen von Organellen und Störung des Wasserhaushaltes
Wochen - Monate	Veränderungen des individuellen Reaktionszyklus	Verminderung der Widerstandsfähigkeit gegenüber Immissionseinwirkungen, frühzeitige Seneszenz
Monate – Jahre	Veränderungen der Population	Artenverschiebungen z. B. in Form von Vergrasung
Monate – Jahrzehnte	Ökologische Konsequenzen	Tiefgreifende Veränderungen von Ökosystemen, z. B. „Rauchblößen“

Abbildung 2-21 zeigt die Auswirkungen eines „klassischen“ Schadstoffemittenten auf die Artenzahl.

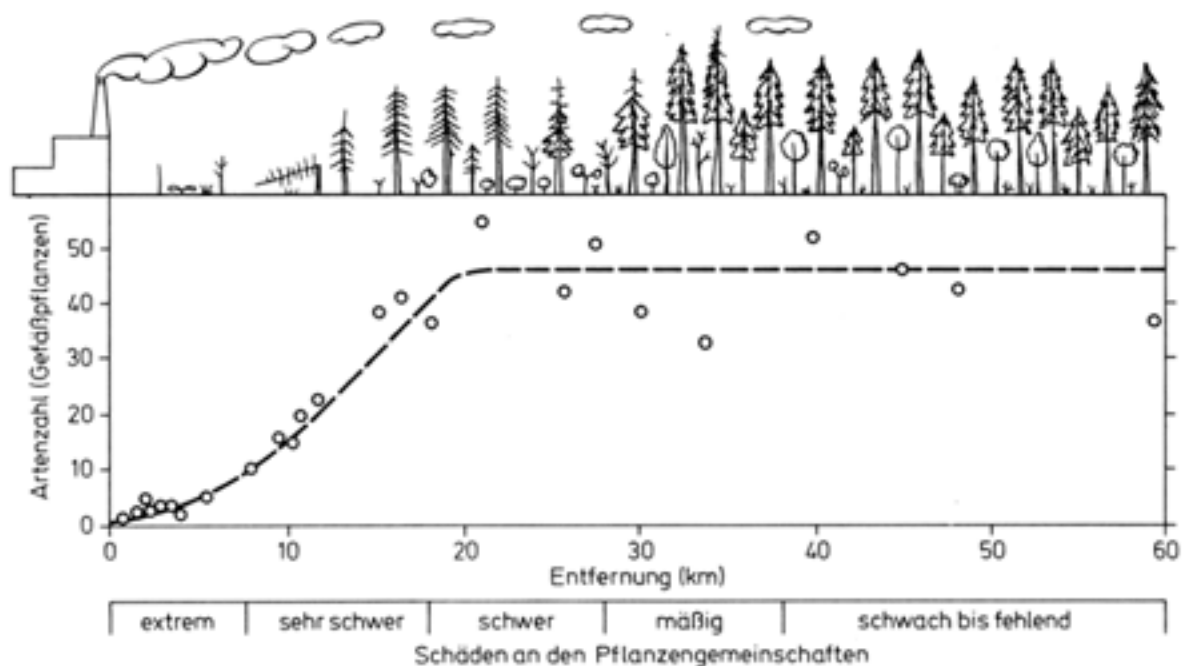


Abbildung 2-21: Auswirkung der SO₂-Abgase einer Eisenverhüttungsanlage auf boreale Nadelwälder in Canada (Ontario): Absterben der Fichten und anderer Gefäßpflanzen, drastische Abnahme der Artenzahl (Strasburger 1991).

Tabelle 2-5: Wirkungen von Luftschadstoffen auf unterschiedlichen Ebenen.**Der Luftschadstoff kann bereits auf der Blattoberfläche Schäden hervorrufen**

Polare Komponenten lösen sich im Wasserfilm, unpolare können sich im Wachs der Kutikula lösen und dort anreichern. Ätzende Stoffe in Form von Staub, aber auch Ammoniak oder saure Gase in überhöhter Konzentration verletzen die Kutikula und können durch sie in das Blattinnere eindringen. Ein unkontrollierter Wasserverlust kann eine weitere Folge sein.

Auch die Funktion der Stomata kann durch Spurenstoffe beeinflusst werden, was zu (Wasser-)Stress führen kann: Eine Öffnungsstarre erlaubt einen ungebremsen Eintritt von Spurenstoffen in das Blattinnere und führt ebenfalls zu einem unkontrollierten Wasserverlust. Ein reflektorischer Schluss der Stomata verhindert – wie auch trockenheitsbedingtes Schließen – eine Wasseraufnahme über die Wurzel, die Transpiration und die CO₂-Aufnahme.

**Beim Eintritt in das Blattinnere werden physiologische Vorgänge gestört und Zellbestandteile verändert**

In der Atemhöhle können chemische Reaktionen, etwa zwischen Ethen, Terpenen und Ozon, stattfinden. In der Folge entstehen Radikale.

Nach dem Eindringen in die Zellen werden durch direkte Wirkung oder nach der Bildung von Radikalen Membranen und Organellen geschädigt und dadurch verschiedenste Stoffwechsel- und Transportvorgänge gestört. Zunächst treten noch keine sichtbaren Symptome auf. Konkret können im Blatt Photosynthese, Respiration und Transpiration, Enzymaktivitäten, Zellstoffwechsel, Zell- und Organellenstruktur, Permeabilität von Biomembranen beeinträchtigt sowie Pigment- und Stoffgehalte verändert werden. In der Wurzel kann die Knöllchenbildung durch Rhizobien sowie die Mykorrhizierung gestört werden.

**Ganze Blattorgane können geschädigt werden**

Der apoplastische Transport in Richtung Blattrand und Blattspitze erhöht dort die Konzentration und die Zellen werden vom Schadstoff „übertropft“. Eine „Überdosis“ zerstört das gesamte Gewebe von der Blatt- / Nadelspitze basalwärts. Folgen sind Verfärbungen, Chlorosen (Chlorophyllzerstörung z. B. nach Verlust des Mg), Gelbfleckigkeit, Vergilbung, Wasserflecken, die in Nekrosen übergehen, Phloemnekrosen oder Mesophyllschäden, Verlust von Pflanzenorganen (vorzeitige Alterung, Blattabfall).

Bei Koniferen - mit Ausnahme der Lärche! - gibt es immer mehrere Nadeljahrgänge. Die jüngsten Nadeln (Nadeljahrgang 1) sind physiologisch am aktivsten und erbringen den Hauptteil der Photosyntheseleistung, der Nadeljahrgang 2 nur mehr einen geringen Teil. Ältere Nadeln werden daher bei Trockenstress zuerst abgeworfen, um unnötigen Wasserverlust zu vermeiden; hierbei entsteht noch kein Schaden.

**Die gesamte Pflanze wird geschädigt**

Der Ausfall der Photosynthese und weiterer lebensnotwendiger Stoffwechselvorgänge kann sich auf die ganze Pflanze auswirken. Die Folgen sind Veränderungen des Wachstums und der Entwicklung, eine erhöhte Anfälligkeit gegenüber biotischen und abiotischen Einflüssen, eine Verringerung der Reproduktionsfähigkeit und der Konkurrenzkraft, Ertrags- und Qualitätsminderungen sowie morphologische Veränderungen (Zwergwuchs, Verkrüppelungen, Krebsbildungen und Verkrümmungen). Bei akuten Dosen führt dies schließlich zum Absterben ganzer Pflanzen.



Ganze Pflanzengemeinschaften können verändert werden

Wenn aus einer Pflanzengemeinschaft die empfindlichsten Arten oder Individuen geschädigt werden und absterben, verändert sich diese in ihrer Zusammensetzung. Im Falle der selektiven Abtötung von Koniferen aus Mischbeständen sprach man in den Zeiten klassischer „Rauchschäden“ plakativ von einer „Koniferenausräucherung“. Die Vergrasung von Waldbeständen kann durch überhöhte Stickstoffeinträge gefördert werden. Artenverarmung, Auftreten neuer Arten, Einfluss auf die Populationsgröße und Sukzession, Bestandesstruktur, Stoffflüsse und –kreisläufe können weitere Folge sein (Abbildung 2-22).

Abbildung 2-22: Immissionsschäden durch HF im Nahbereich eines Aluminiumwerkes.

Die empfindlichen Fichten in Werksnähe sind abgestorben. Die Fichten im Hintergrund werden durch die widerstandsfähigeren Erlen und Birken im Vordergrund („Rauchriegel“) etwas geschützt.



Mögliche Abfolgen von Schädigungen sind aus Box 2-5 zu ersehen.

Box 2-5: Mögliche Abfolgen von Schädigungen.

Chlorophyllzerstörung

- Chlorosen
 - Hemmung der Photosynthese
 - Zuwachsverlust / Ertragsverlust

Peroxidation von ungesättigten Fettsäureresten in den Membranen

- Beeinträchtigung der Membraneigenschaften
 - Auswaschung von Nährstoffen aus Blattorganen mit dem Niederschlag
 - Nährstoffmangel
 - Zuwachsverlust / Ertragsverlust

Überangebot an Stickstoff

- Unausgewogenes Nährstoffangebot
 - Verringerung der Stabilität des Gewebes
 - erhöhte Anfälligkeit gegen Frost und Insekten

Hemmung von Enzymen

- Störung von Stoffwechselwegen
 - Hemmung der Entgiftung
 - Zuwachsverlust / Ertragsverlust

Aufnahme von sauren Schadstoffen über die Stomata

- Aufkonzentrierung im Stomatabereich
 - Ausbreitung des Schadstoffes um die Stomata
 - Fleckennekrosen um die Stomata, Blattschäden
 - Zuwachsverlust / Ertragsverlust
 - Tod

Aufnahme von sauren Schadstoffen und Streusalz über die Wurzeln

- Aufkonzentrierung im Apoplasten
 - Weitertransport im Xylem zum Blattrand/Blattspitze
 - Rand- und Spitzennekrosen
 - Blattabfall
 - Zuwachsverlust / Ertragsverlust
 - Tod

2.5. Zusammenwirken von Luftschadstoffen

Das Zusammenwirken von mehreren Stressoren und im Speziellen von Luftschadstoffen führt in der Regel zu anderen Wirkungen als die Summe der Einzelkomponenten.

In der freien Natur wirken meist mehrere Luftschadstoffe auf die Vegetation. Zumindest Ozon ist in relevanten Konzentrationen „allgegenwärtig“. Wenn schon nicht andere Luftschadstoffe gemeinsam einwirken, so sind es doch häufig andere Faktoren wie Trockenheit, Frost oder Schädlinge, die den Gesamtstress modifizieren.

Hinsichtlich der kombinierten Einwirkung von Luftschadstoffen kann man grundsätzlich zwischen additiver, synergistischer und antagonistischer Wirkung unterscheiden (Abbildung 2-23):

Additive Wirkung: Die kombinierte Einwirkung ergibt den gleichen Effekt wie die Summe der Einzelwirkungen.

Synergistische Wirkung: Die kombinierte Einwirkung hat einen stärkeren Effekt als die Summe der Einzelwirkungen.

So bewirkt die einzeln verabreichte Komponente A einen Zuwachsverlust von 5 cm (= Höhe eines Jungbaumes) und B einen Zuwachsverlust von 10 cm. Synergismus liegt vor, wenn beide Komponenten, zugleich oder aufeinanderfolgend einwirkend, einen Zuwachsverlust von mehr als 15 cm auslösen. Ozon und SO₂ wirken häufig synergistisch.

SO₂ oder andere saure Gase können die Nitratreduktase hemmen. Dadurch wird die Entgiftung von NO_x (Nitratreduktion) gehemmt, woraus eine synergistische Wirkung resultiert.

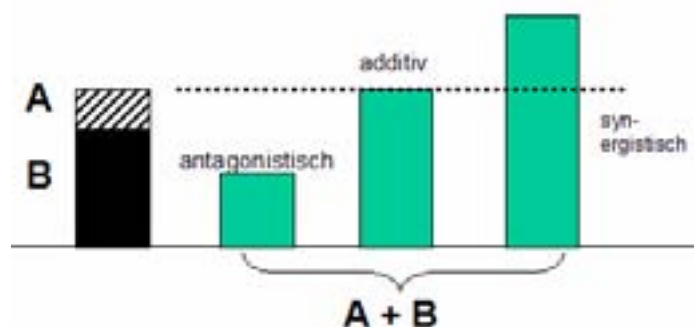
Antagonistische Wirkung: Die kombinierte Einwirkung löst einen geringeren Effekt aus als die Summe der Einzelwirkungen.

Ein Stressfaktor (Trockenheit, ein Luftschadstoff) bewirkt das Schließen der Stomata. Dadurch wird die Aufnahme eines weiteren Luftschadstoffes verhindert.

Ein Luftschadstoff kann sich auf die Entgiftungsmechanismen so auswirken, dass auch eine zweite Komponente effizienter entgiftet wird; etwa, wenn Komponenten des antioxidativen Systems verstärkt gebildet werden.

Abbildung 2-23: Antagonistische, additive und synergistische Wirkung der Stressfaktoren A und B.

Höhe der Balken: Wirkung, z. B. Beeinträchtigung der Photosynthese oder Reduktion des Höhenwachstums.



Ob die Wirkung bestimmter Schadstoffkombinationen als synergistisch oder antagonistisch zu interpretieren ist, hängt grundsätzlich auch davon ab, welche Nachweismethoden herangezogen werden: Die Messung der Atmung könnte theoretisch zu anderen Ergebnissen führen als die Bestimmung der Photosyntheseaktivität oder der Bildung von Trockensubstanz. Außerdem spielen externe Faktoren (Versuchsbedingungen) und pflanzeninterne Faktoren eine Rolle. Schließlich muss beachtet werden, dass nicht die ambienten Schadstoffkonzentrationen in den Versuchskammern, sondern die jeweils aufgenommenen Dosen entscheidend sind.

Alle diese Faktoren erklären, warum es keine einheitliche Antwort darauf geben kann, ob bestimmte Schadstoffkombinationen synergistisch, antagonistisch oder additiv wirken. Eine Rolle spielen auch die Konzentrationsniveaus, die Abfolge der Schadgaseinwirkung, die Pflanzenart und weitere Versuchsbedingungen.

Im Hinblick auf den Ertrag wirken SO_2 und NO_2 vorwiegend synergistisch. O_3 und SO_2 wirken ebenfalls vorwiegend synergistisch hinsichtlich Ertrag, Blattbildung und Wurzelwachstum. O_3 und NO_2 im Hinblick auf Ertrag und Biomasse wirken vorwiegend antagonistisch.

Ein Beispiel für ein Zusammenwirken von Luftschadstoffen war das Rauchschatensgebiet Arnoldstein/Ktn. (Abbildung 2-24).

Abbildung 2-24: Klassischer „Rauchschaten“.

Im „Rauchschatensgebiet“ Arnoldstein (Ktn.) entstanden in den 1970er Jahren massive Schäden durch die kombinierte Einwirkung von SO_2 , HF und Schwermetallen.

Im Zuge dessen degradierten die Wälder im unmittelbaren Einflussbereich des Emittenten.



Resümee: Die breite Palette der chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die aktuellen Konzentrationen von Luftschadstoffen beeinflussen ihre Wirkungen auf allen Ebenen der Ökosysteme. Sie wirken mit anderen Stressoren zusammen, sodass klare Dosis - Wirkungsbeziehungen in der Natur nur selten gefunden werden. Die Schädigungen sind vielfältig (gleiche Schadstoffe können verschiedene Symptome hervorrufen) und oft unspezifisch (mehrere Schadstoffe bzw. Stressoren können ähnliche Symptome erzeugen).



Treshow (1986), Hollemann-Wiberg (1985), Hock und Elstner (1995), Heldt (1996), Guderian (2000), Larcher (2001/2003), Raven et al. (2000), Nultsch (2001).

Fragen zu Kapitel 2

- *Warum wirken bestimmte Luftschadstoffe und Trockenheit nicht synergistisch?*
- *Wieso haben Störungen der Wasserversorgung, Ernährungsstörungen und beschleunigte Seneszenz oft ähnliche Erscheinungsbilder wie die Folgen der Einwirkung von Luftschadstoffen?*
- *Kann auch die Reihenfolge der „verabreichten“ Luftschadstoffe eine Rolle spielen. Wenn ja: Was könnte eine Ursache sein?*
- *Wieso kann die Aufnahme und damit die Wirkung von Ozon an einem trüben Tag (bei relativ niedrigen Konzentrationen) höher sein als an einem ozonreichen Sonnentag?*
- *Welche Veränderungen der Schadstoffcocktails sind mit zunehmender Seehöhe – zwischen einem verkehrsfrequentierten Talboden und der Waldgrenze - zu erwarten?*
- *Warum sind Angriffe auf Membranen in der Zelle so entscheidend bei der Schadwirkung?*
- *Wie könnte sich eine Luftschadstoffbelastung auf die Artenzusammensetzung eines Ökosystems auswirken?*

3. Pflanzen wehren sich durch Vermeidung und Toleranz

Da viele Luftschadstoffe hochtoxisch sind und bereits im ppb-Bereich Schäden auslösen, müssen die Pflanzen wirksame Wege zum Überleben finden.

Die Resistenz (= angeborene Widerstandsfähigkeit) einer Pflanze gegenüber der Wirkung von Luftschadstoffen kommt durch zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen zustande: Sie nimmt sie erst gar nicht auf (Vermeidung) oder sie kann sie entgiften (Toleranz).

Als unmittelbare Reaktion der Pflanzen auf Immissionseinwirkungen kann die Pflanze zunächst die Aufnahme verweigern. Misslingen diese Mechanismen, ist die Pflanze auf eine stoffwechselphysiologische Gegenwehr angewiesen, die die Schadstoffe in der Zelle unschädlich macht.

3.1. Vermeidung (avoidance)

Der Schadstoff wird gar nicht erst aufgenommen. Man spricht auch von „Scheinresistenz“. Der Ausschluss kann geschehen durch:

- **Schließen der Stomata.** Der Nachteil ist, dass auch kein CO₂ aufgenommen und damit tagsüber keine Photosynthese betrieben werden kann. Mit dem Schließen der Stomata wird auch die Transpiration und mit ihr die Nährstoffaufnahme unterbunden.
- **Abwurf der Blätter im Herbst.** Er bietet keinen 100 %-igen Schutz, da auch eine Aufnahme über die Lentizellen möglich ist.
- **Abwurf der ältesten Nadeln im Laufe des Jahres.** Er vermindert z. B. bei Fichten und Kiefern die Schadgasaufnahme. Da die ältesten Nadeln – z. B. Nadeljahrgang 8 oder 9 - keinen nennenswerten Beitrag zur Ernährung eines Baumes leisten, ist ihr Abwurf eher ein Schutz vor zu hohem Wasserverlust.
- Die wenig gaswegigen Bereiche im Blattinneren von Koniferennadeln hemmen die Aufnahme ("Xeromorphie" = Nadelaufbau zum Schutz vor Austrocknung): vgl. Abbildung 3-1).

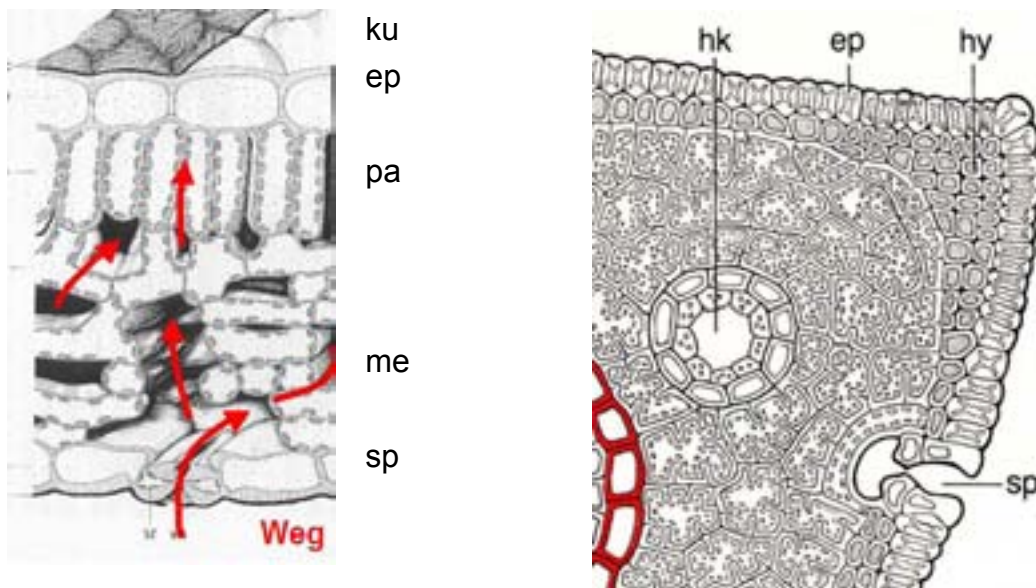


Abbildung 3-1: Spaltöffnung eines Laubblattes (links) und einer wenig „gaswegigen“ Koniferennadel.

ep: Epidermis; hk: Harzkanal; hy Hypokotyl, ku: Kutikula, me: Mesophyll; pa: Palisadenparenchym; sp: Spaltöffnung (Nultsch 1996).

3.2. Toleranz (tolerance)

Die Zellen haben Handlungsbedarf, wenn ein Schadstoff ins Blattinnere eingedrungen ist. Zahlreiche Luftschadstoffe, etwa SO_2 und NO_x , können in zelleigene Komponenten umgewandelt werden. Sind Schadstoffe nicht abbaubar, kann es zu einer Anhäufung und zu einer Schädigung kommen. Etliche Xenobiotica (= Stoffe anthropogenen Ursprungs, die einem bestimmten Ökosystem von Natur aus fremd sind bzw. nicht im normalen Stoffwechsel der Pflanze auftreten, z.B. Arzneistoffe, Lösungsmittel, Pestizide u.a. Wirkstoffe sowie zahlreiche Luftschadstoffe) können jedoch auch entgiftet werden.

Die Toleranz gegenüber Luftschadstoffen beruht auf der Fähigkeit der Pflanzen, diese zu entgiften. Die Entgiftung kann in verschiedenen Kompartimenten der Zelle stattfinden. Vielfach geschieht das in den Chloroplasten. In der Vakuole können schädigende oder unbrauchbare Stoffe „endgelagert“ werden. Hierfür stehen niedermolekulare Komponenten und Enzyme zur Verfügung.

Folgende grundsätzliche Möglichkeiten der Entgiftung stehen den Pflanzen zur Verfügung:

- **Bindung:** Der Schadstoff wird gebunden oder unlöslich gemacht. Im Cytoplasma etwa werden aus Schwermetallen Chelate, Proteinkomplexe oder Phytochelatine gebildet. Schwermetalle können auch in der Zellwand gebunden werden. In der Vakuole können Schadstoffe als Sulfat bzw. Metallsalz von Carbonsäuren gebunden werden.

- **Metabolisierung:** Der Schadstoff wird enzymatisch in zelleigene Komponenten wie Aminosäuren oder zumindest in weniger toxische Komponenten, z. B. Konjugate von Chlorkohlenwasserstoffen mit Glutathion-S-Transferase, umgewandelt.
- **Reduktion:** Die (oxidierende) Komponente wird durch Antioxidantien - z. B. Ascorbat - reduziert; SO_2 kann bis zum H_2S reduziert und als solches ausgeschieden werden, Stickstoffoxide werden zu Aminosäuren reduziert.
- **Oxidation:** SO_2 kann in das wesentlich weniger toxische Sulfat umgewandelt werden.
- **Pufferung:** Phosphat, Verbindungen mit freien Carboxylgruppen ($-\text{COOH}$), Aminogruppen ($-\text{NH}_2$) oder SH-Gruppen (Proteine, Aminosäuren) können Säuren und Alkalien abpuffern.

Abbildung 3-2 zeigt - stark vereinfacht - Wege von Schadstoffen in der Zelle und wichtige Orte der Entgiftung in der Blattzelle.

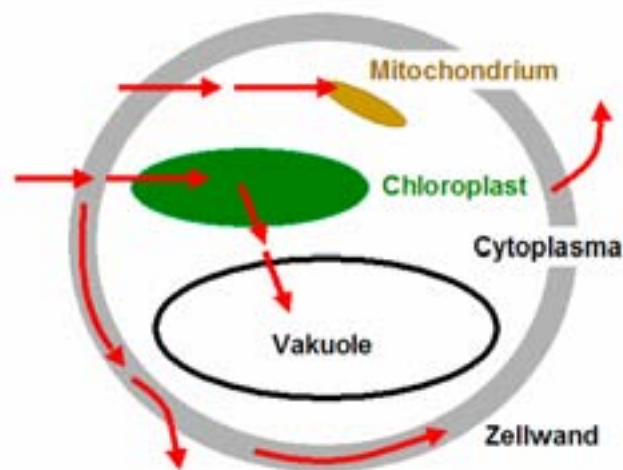


Abbildung 3-2: Wege von Schadstoffen (rote Pfeile) in der Pflanzenzelle und wichtige Orte der Entgiftung in der Blattzelle. In Vakuole können Schadstoffe auch „endgelagert“ werden.

Die Entgiftung benötigt chemische Energie

Die Abwehr von pflanzentoxischen Komponenten ist energieaufwändig. Die notwendige Energie wird von Reduktionsäquivalenten (NADH , NADPH) und ATP bereit gestellt. NADPH und ATP dienen auch zur Synthese von Entgiftungsenzymen. Auch die Regeneration (Repair) geschädigter Pflanzenteile erfordert Energie.

Der zusätzliche Aufwand an Energie schränkt die Produktionsleistung ein.

Resistenz modifizierend sind das Entwicklungsstadium, das Immissionsmuster, Bodeneigenschaften, das Klima und biotische Interferenzen.

Resümee: Mit einer Reihe von sehr unterschiedlichen Mechanismen können sich die Pflanzen zumindest temporär vor Immissionseinwirkungen schützen. Die Resistenz wird von inneren und äußeren Faktoren gesteuert. Es gibt keine absolute Resistenz.



Treshow (1986), Dässler (1991), Hock und Elstner (1995), Hippeli und Elstner (1996), DeKok und Stulen (1998).

Fragen zu Kapitel 3

- *Wie kommt die Widerstandsfähigkeit einer Pflanze zustande?*
- *Sind Laubbäume im Winter völlig vor Luftverunreinigungen geschützt?*
- *Was macht die Lärche mehr und was weniger widerstandsfähig gegenüber Luftverunreinigungen?*
- *Die Pflanze kann auf die Einwirkung von Luftschadstoffen mit dem Schließen der Stomata reagieren und damit die Aufnahme blockieren. Eine problemlose Reaktion?*

4. Immissionseinwirkungen werden mit der Immissionsmessung und der Bioindikation nachgewiesen

Die Veränderungen an Pflanzen oder ihren Organen durch Luftschadstoffe können mit bestimmten Methoden mehr oder weniger schadstoffspezifisch nachgewiesen werden.

Methoden zum Nachweis von Immissionsschäden an der Vegetation

- Vorbereitende Arbeiten: Feststellung in Frage kommender Emittenten bzw. Emissionsstoffe, meteorologische Daten (z. B. für eine windrichtungsabhängige Auswertung der Schadstoffkonzentrationen) bzw. Klimadaten
- Messung der in Frage kommenden Luftschadstoffe
- Untersuchungen der Vegetation: Makroskopische und mikroskopische Beurteilung von immissionsbedingten Symptomen, chemische Pflanzenanalyse auf die in Frage kommenden Schadstoffe und „Wertstoffe“ (z. B. Chlorophyll, Stärke)
- Bodenuntersuchungen: Bodeneigenschaften (z. B. pH-Wert), Schadstoffgehalte
- Ertragsermittlungen (z. B. Zuwachsmessung in Waldbeständen; Box 4-1)

Immissionsmessung und Bioindikation sind grundsätzlich unterschiedliche Methoden (Abbildung 4-1).

Immissionsmessung: Die apparative Messung von Luftschadstoffkonzentrationen wird in der Regel mit dauerregistrierenden Messgeräten durchgeführt. Routinemäßig werden in Österreich zum Schutz der Vegetation SO₂, NO_x und Ozon gemessen (die Daten ab 1990 werden im Umweltbundesamt zentral gespeichert). Billiger ist die Messung mit Passivsammlerröhrchen, die 1 bis 2 Wochen exponiert werden. Nasse Absetzdepositionen (Regen, Schnee) werden mit Bulk-Sammlern oder WADOS-Sammlern („Wet and Dry Only Sampler“) gesammelt.

Mit der Immissionsmessung kann man von Schadstoffkonzentrationen bzw. Schadstoffeinträgen auf mögliche Schädigungen oder Schäden oder auf ein Risiko schließen, wenn wirkungsbezogene Grenzwerte überschritten werden sind.

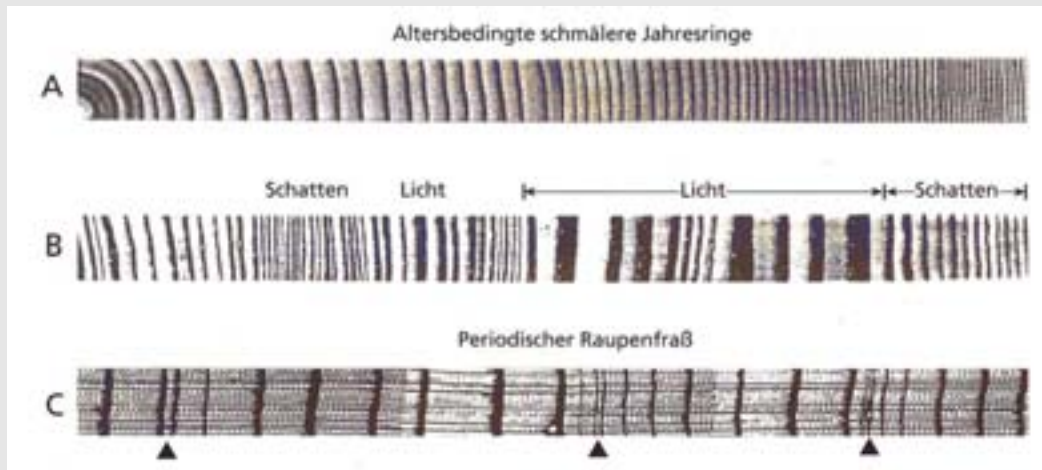
Bioindikation: Einsatz z. B. von Pflanzen, die Einwirkungen und/oder Wirkungen von Luftschadstoffen anzeigen.

Mit der Bioindikation wird von einem Pflanzenschaden oder von einer Schadstoff-Akkumulation auf die (Ein-)Wirkung geschlossen.

Vorteile der Bioindikation gegenüber der apparativen Luftschadstoffmessung: Kein Strombedarf, relativ kostengünstig, ein besserer Einblick in die tatsächliche Deposition von Schadstoffen in den Lebensraum, „flächendeckend“ und auch punktuell anwendbar; der wirksame Teil der Immission wird erfasst. **Nachteile** der Bioindikation sind: Die Methoden sind oft schwer zu standardisieren. Beim passiven Monitoring besteht eine Abhängigkeit vom Vorkommen bestimmter Pflanzen; in extrem immissionsbelasteten Gebieten sind sie oft nicht mehr anwendbar. „Querempfindlichkeit“ gegenüber Krankheiten, Tierfraß und klimatischen Einflüssen können die Auswertung erschweren.

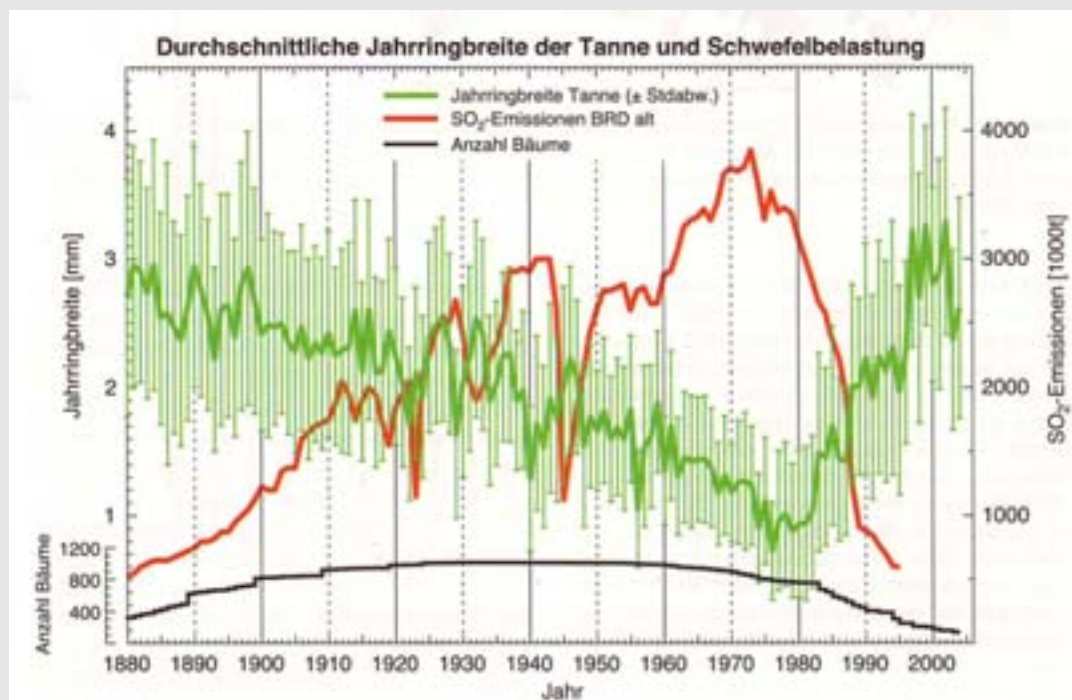
Box 4-1: Auswertung von Jahrringbreiten zum Nachweis von Immissionseinwirkungen.

Eine quantitative Methode der Phänologie ist die jahrringanalytische Dendrometrie. Die Ausbildung von Früh- und Spätholz wird durch Umweltfaktoren beeinflusst. Das Frühholz spiegelt sowohl die Ernährungssituation des Vorjahres als auch die Wachstumsbedingungen des Frühjahres wider. Alles was das Sprosswachstum verzögert und die Laubalterung beschleunigt, führt zur Differenzierung von Spätholzelementen.



Beispiele für typische Veränderungen der Jahrringbreiten im Stammholz von Koniferen (Larcher 2001).

Dementsprechend wirken sich auch Immissionen auf die Jahrringbreiten empfindlicher Baumarten aus. Am Beispiel der Tanne in der BRD (alte Bundesländer) ist der Zusammenhang zwischen den SO_2 -Emissionen und der Jahrringbreiten ersichtlich. Bei der Auswertung ist zu beachten, dass es – infolge schlechter Wuchsbedingungen – Jahrringausfälle geben kann, die bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen.



Verlauf der SO_2 -Emissionen in der BRD und der durchschnittlichen Jahrringbreite von 1010 Tannen aus Süddeutschland (Elling et al. 2007).

Abbildung 4-1: Immissionsmessung und Bioindikation.

Immissionskonzentrationen werden mit registrierenden Messgeräten gemessen, die in einem Container untergebracht werden. Die meteorologischen Messungen dienen u. a. zur Feststellung der Herkunft der Schadstoffe.

Welsches Weidelgras, ein Akkumulations-Indikator für mehrere Schadstoffe, wird unter genormten Bedingungen exponiert (Vordergrund).



4.1. Bioindikation

Bioindikation ist der Nachweis von Immissionen oder anthropogenen Umwelteinflüssen mit biologischen Objekten, z. B. mit Pflanzen (Luftqualitätskontrolle). Bioindikation im weiteren Sinne stützt sich auf Organismen oder Organismengemeinschaften, deren Lebensfunktion mit bestimmten Umweltfaktoren eng korreliert sind.

Pflanzen können auf Schadstoffeinwirkungen im Prinzip in zweifacher Weise reagieren:

- **Messbare Wirkung:** Empfindliche Spezies zeigen eine sichtbare, messbare oder taxierbare Wirkung etwa in Form von Blattverlusten, Nekrosen oder Vergilbungen (**Wirkungsindikatoren**). Rückschlüsse auf bestimmte Luftverunreinigungen sind in bestimmten Fällen möglich.
- **Schadstoff-Anreicherung:** Weniger empfindliche Pflanzen können Schadstoffe wie Fluor, Schwefel, Chlor oder Schwermetalle bis zu einem gewissen Grad ohne sichtbare Schädigung speichern und so den natürlichen Gehalt erhöhen (**Akkumulationsindikatoren**). Rückschlüsse auf bestimmte Luftverunreinigungen sind möglich, ein unmittelbarer Rückschluss von Blattspiegelwerten auf den Schädigungsgrad jedoch nicht. Bei extrem hohen Dosierungen verhindern Gewebeschädigungen das weitere Eindringen von Schadstoffen, sodass der Schadstoffgehalt nicht weiter ansteigt.

Etliche Methoden – z. B. die Auswertung der Akkumulation mittels Welschem Weidelgras, Flechtenkartierung und Flechtenexposition – wurden vom Verein Deutscher Ingenieure (VDI) genormt. Tabelle 4-1 gibt einige Beispiele für Akkumulations- und Wirkungs-Indikatoren.

Tabelle 4-1: Akkumulations- und Wirkungsindikatoren.

Immissionskomponente	Akkumulations-Indikatoren	Wirkungs-Indikatoren
SO ₂	Fichte, Kiefer, Buche; Welsches Weidelgras	Luzerne, Buchweizen, Großer Wegerich, Rotklee, Buschbohne
NO ₂	Fichte und Buche (bedingt)	Spinat, Sellerie, Tabak
NH ₃	Fichte (bedingt)	Grünkohl
HF	Fichte, Kiefer, Buche; Welsches Weidelgras	Gladiole, Schwertlilie, Tulpe, Begonie
HCl / Cl ₂	Welsches Weidelgras	Spinat, Bohnen, Salat, Mais
O ₃	keine Akkumulation	Tabak Bel W 3, Spinat, Sojabohne
Peroxyacetylnitrat (PAN)	keine Akkumulation	kleine Brennessel, 1jähriges Wiesen-Rispengras
Schwermetallionen	Welsches Weidelgras; Moose; (Fichtenborke)	-
Ethen	Keine Akkumulation	Petunie, Salat, Tomate
Polyzyklische aromatische Verbindungen	Grünkohl	-
Radionuklide	Rentierflechte, isländisches Moos	-

Kenngrößen bzw. Qualitätsmerkmale für Bioindikationsmethoden sind:

- **Exaktheit:** Die Veränderungen können quantitativ erfasst werden; z. B. in Form von Schwefelgehalten in Blattorganen.
- **Spezifität:** Eine spezifische Methode liegt vor, wenn die Reaktionen einem Umweltfaktor zugeordnet werden können; Beispiel: Erhöhung des Fluorgehaltes durch HF-Einwirkungen. Von einer unspezifischen Bioindikation spricht man, wenn gleiche Reaktionen durch verschiedene Faktoren hervorgerufen werden, z. B. Nadelverlust durch verschiedene Luftschadstoffe.
- **Empfindlichkeit** ist die Fähigkeit, unterschiedlich starke Belastungen durch Umweltfaktoren (Luftschadstoffe) durch deutliche Reaktionen / Reaktionsstufen widerzuspiegeln. Beispiel: Punktierungen an Tabak Bel W 3 nach einer Ozoneinwirkung.
- **Gültigkeit und Reproduzierbarkeit:** Die Ergebnisse sind räumlich und zeitlich übertragbar bzw. wiederholbar.
- **Repräsentanz:** Die Ergebnisse einer Organismenart gelten auch für andere Organismen.

Bei den Versuchsanordnungen ist zu beachten, dass die Untersuchungsindividuen beim aktiven Monitoring genetisch übereinstimmen.

- **Zeigerorganismen** zeigen als passive Bioindikatoren ökologische Bedingungen und deren Änderungen an. Sie lassen Aussagen über Zustände im Ökosystem zu, z. B. auf pH-Werte oder Schwermetallgehalte im Boden. Sie reagieren aufgrund ihrer speziellen Lebensansprüche auf Veränderungen in ihrem Milieu, indem sie verkümmern, verschwinden (z. B. Flechten) oder üppiger wachsen (z. B. Brennesseln). Mit ihnen können Einflüsse von Luftschadstoffen qualitativ

und quantitativ ermittelt werden. Bei den terrestrischen Bioindikatoren können Flechten, Moose, landwirtschaftliche Kulturpflanzen und Bäume herangezogen werden.

Flechten wachsen epiphytisch und sind aus folgenden Gründen sehr empfindlich bzw. empfindlicher als höhere Pflanzen gegenüber Luftverunreinigungen: Der minimale Chlorophyllgehalt hat eine niedrige Stoffwechselrate und langsames Wachstum zur Folge; die Regenerationsfähigkeit ist beschränkt und ihr Gedeihen von der Wasserzufuhr über die Luft und den Niederschlag abhängig. Flechten haben keine Kutikula, sodass Luftschadstoffe leicht in die Thalli eindringen können; sie speichern bzw. akkumulieren Luftschadstoffe unselektiv und haben keine Exkretionsmöglichkeit. Diese Eigenschaften machen sie für die Indikation einer chronischen Belastung mit bestimmten – v. a. sauren – Luftschadstoffen geeignet.

- **Monitororganismen** (Überwachungsorganismen) sind Arten, die durch ihre mehr oder weniger spezifischen Reaktionen gegenüber Schadstoffen zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Belastungssituationen bzw. Schadstoffeinwirkungen benutzt werden können. Ausgewertet werden sichtbare Blattveränderungen oder die Akkumulation von Schadstoffen. Entweder werden vorgezüchtete Pflanzen im Rahmen eines aktiven Monitorings exponiert oder Zeigerorganismen zur Auswertung herangezogen. Das **passive Monitoring** verwendet natürlich vorhandene Pflanzen (Weiserpflanzen), das **aktive Monitoring** unter standardisierten Bedingungen in Testkammern exponierte Pflanzen, z. B. Tabak, Klee oder Welsches Weidelgras. Flechten können auch künstlich auf standardisierten Tafeln exponiert werden („Flechtenexpositionsverfahren“).

Mit Hilfe von Testkammern (Abbildung 4-2) kann die Luftqualität im Freiland mit Monitororganismen festgestellt werden. Oft werden hierbei „Indikatorfächer“, also ein Set von verschiedenen Testpflanzen, exponiert.

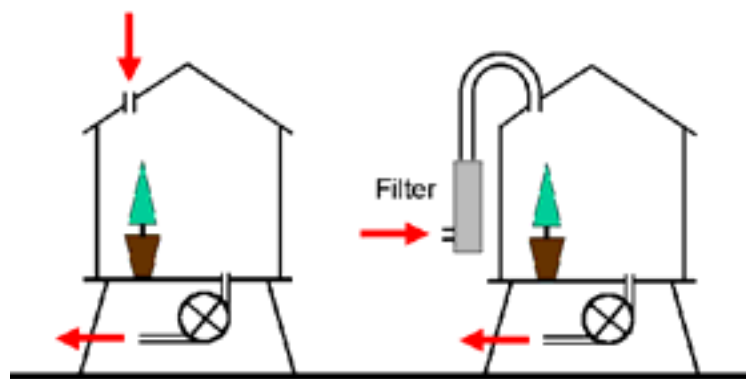


Abbildung 4-2: Testkammer für die kontrollierte Exposition von Monitororganismen (aktives Monitoring). Links: Testkammer, rechts: Kontrollkammer.

Testorganismen zeichnen sich durch hohe Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Schadstoffen aus. Sie eignen sich daher als Biosonden, die unter standardisierten Bedingungen durch biochemische, physiologische und morphologische Kriterien auf das Vorhandensein – und in manchen Fällen auch auf die Menge - phytotoxischer Substanzen hinweisen. Als Testorganismen werden häufig Algen, Keimpflanzen und Zellkulturen verwendet.

4.1.1. Bioindikation auf der Basis der Anreicherung von Luftschadstoffen

Der natürliche Gehalt an anorganischen Pflanzeninhaltsstoffen wird durch die Akkumulation von Schadstoffen erhöht

Die Akkumulation kann über die Blattorgane oder über die Wurzeln erfolgen. Bei der Aufnahme über Blattorgane unterscheidet man zwischen der Adsorption an der Oberfläche (Stäube) und der Aufnahme in das Blattinnere.

- **Fluor und Chlor:** Die Gehalte nehmen mit zunehmender HF- bzw. HCl-Immissionseinwirkung zu. Der Nachweis ist einfach, weil die natürlichen Gehalte sehr gering sind und bei einer Immissionseinwirkung deutlich erhöht werden.
- **Schwefel:** Der Gehalt nimmt mit zunehmender SO₂-Immissionseinwirkung zu. Der Nachweis ist relativ leicht, weil die natürlichen Gehalte gering sind.
- **Stickstoff:** Der Gehalt nimmt mit zunehmender NO_x- und NH₃-Immissionseinwirkung zu. Der Nachweis ist schwieriger, weil die natürlichen Gehalte relativ hoch sind.
- **Schwermetalle:** Der Nachweis ist meist einfach, weil die natürlichen Gehalte sehr gering sind.
- **Chlorkohlenwasserstoffe** (auch flüchtige) können in der Kutikula in sehr geringen Konzentrationen akkumuliert und nachgewiesen werden.

Ozon und PAN reichern sich nicht an, sie werden sehr schnell abgebaut bzw. in reaktive Komponenten (ROS) umgewandelt.

Eine plötzliche und starke Einwirkung von akkumulierenden Luftschadstoffen führt zu einem schnellen Absterben von Blattorganen, ohne dass sich die Blattgehalte an diesem Schadstoff stark erhöhen.

Tabelle 4-2 zeigt die relativen Anreicherungen im Vergleich zu natürlichen Gehalten auf.

Die Nadel-/Blattprobenahmen bei Waldbäumen für die Analyse von akkumulierenden Komponenten und Nährstoffen sind im Herbst durchzuführen, wenn die Blattorgane voll ausgebildet sind.

Eine Probenahme im Sommer würde bei SO₂-unbeeinflussten Fichtennadeln Schwefelgehalte ergeben, die den gesetzlichen Grenzwert überschreiten und somit Schwefel-Immissionseinwirkungen vortäuschen. Dies liegt daran, dass im Sommer noch nicht alle Nadelinhaltsstoffe (Silikate etc.) vollständig eingelagert sind und somit der *relative* (auf Trockensubstanz bezogene) Schwefelgehalt deutlich höher liegt (vgl. Kapitel 6.7).

Tabelle 4-2: Akkumulation von Schadstoffen in Blattorganen.

Schadstoff	Aufnahme über	Relative Anreicherung in Blattorganen	Anmerkungen zur Aufnahme über die Wurzeln
HF	Spaltöffnungen	bis 150fach	
SO ₂	Spaltöffnungen Wurzeln	3-5fach	Aufnahme aus dem Boden als Sulfat; relative Erhöhung des anorganisch gebundenen Schwefels in den Blattorganen
NO _x , NH ₃	Spaltöffnungen Wurzeln	1,5 - 2fach	Umwandlung im Boden zu Nitrat bzw. Ammonium
HCl	Spaltöffnungen Wurzeln	bis über 8fach	
Streusalz	Spaltöffnungen Wurzeln	stark	
VOCs	Spaltöffnungen Kutikula	gering	
Trichloressigsäure	Spaltöffnungen Kutikula Wurzeln	deutlich	
Ozon	Spaltöffnungen	keine Anreicherung	
Blei	Adsorption an der Oberfläche	deutlich	Aufnahme über die Wurzeln gering, kein Transport in Blattorgane
Cadmium	Spaltöffnungen Wurzeln	deutlich	
Stäube	Adsorption an der Oberfläche	-	

4.1.2. Bioindikation auf der Basis der Erfassung von Symptomen

Symptome und Schädigungen können sichtbar oder unsichtbar sein. Zum Nachweis mit freiem Auge nicht sichtbarer Symptome müssen spezielle Methoden angewandt werden.

Kronenverlichtungen (Blattverluste): Die Methode der Beurteilung der Kronenverlichtung wurde und wird immer noch in Europa jährlich zur Feststellung des „Waldzustandes“ durchgeführt. Eine Unzahl von Einflüssen wie Trockenheit, Nährstoffmangel, Luftschadstoffe, Insekten, Pilze führen zu Blatt-/Nadelverlusten. Bei diesen Erhebungen werden die Ursachen für die Blattverluste am Standort kaum eruiert (Abbildung 4-3). Die Beurteilung der Blattverluste lassen im Wesentlichen nur eine Klassifizierung zu.

Abbildung 4-3: Tanne mit „Storchennestkrone“ und starkem Nadelverlust. Die Ursachen hierfür sind komplex.

Die **Kronenzustandserhebung** zur Erfassung des „Waldzustandes“, angewandt bei älteren Bäumen, ist problematisch: Die ursprüngliche Intention zu Beginn der 1980er Jahre war ein Rückschluss von der Kronenverlichtung / vom Blattverlust (der geeignetere Ausdruck wäre „Benadelungsprozente“) und der Vergilbung auf die Einwirkung von Luftschadstoffen. Sie lässt aber bei den „Neuartigen Waldschäden“ nur eine sehr beschränkte Aussage über die Ursache zu und sie kann über den Beitrag der Luftverschmutzung zum Blattverlust nichts aussagen. Bei den „klassischen Rauchschäden“ mit hohen Schadstoffeinträgen ist dies eher möglich. Im Zuge der Diskussion über die Ursachen der „Neuartigen Waldschäden“ Anfang der 1980er Jahre wurde die Taxierung des Kronenzustandes europaweit als Monitoringerhebung etabliert und läuft bis heute.



Als flächendeckende Erhebung (bundesweite Kronenzustandserhebung) ist sie darüber hinaus nicht für ein bestimmtes Land repräsentativ, weil die Zahl der Probeflächen zu gering ist und – methodisch bedingt – nicht alle Altersklassen erfasst werden können; auch für Europa ist sie nicht repräsentativ, weil die Kronenansprachen in den Ländern nicht exakt gleich sind. Lediglich Trends lassen sich verfolgen.

Sichtbare Veränderungen an Blattorganen, z. B. Prozentanteile nekrotisierter Blattflächenanteile an Einzelblättern; Vergilbungen von Baumkronen (Taxierung).

Physiologische Parameter zeigen „unsichtbare Schädigungen“ an

Verschiedene **physiologische Parameter** zeigen Abweichungen vom „Normalverhalten“ an: Lichtgesättigte Elektronentransportrate, relatives Sättigungsdefizit von Nadeln, photochemische Kapazität bzw. Chlorophyllfluoreszenz, Wasserpotenzial, stomatare Leitfähigkeit, Atmungsintensität und Transpiration.

Veränderungen organischer Pflanzeninhaltsstoffe sind meist unspezifisch

Veränderungen organischer Pflanzeninhaltsstoffe sind meist nicht stress- oder schadstoffspezifisch, können aber Hinweise auf oxidativen Stress geben. Es werden hierbei nicht die Schadstoffe selbst, sondern ihre „Angriffspunkte“ oder Entgiftungskomponenten analysiert.

Komponenten des **antioxidativen Systems** (z. B. reduzierte Ascorbinsäure oder Carotinoide).

Lipide (Lipidmuster): Ihre Gehalte lassen bedingt Rückschlüsse auf Stress zu.

Komponenten des Sekundärstoffwechsels (z. B. Phenole): Ihre Gehalte lassen in einigen Fällen auf Stressreaktionen schließen.

Wie Tabelle 4-3 zeigt, reagieren zahlreiche organische Zellinhaltsstoffe auf Stress. Die Methoden sind aber meist nicht stress- und schon gar nicht schadstoffspezifisch. Zur Quantifizierung von Immissionsschädigungen siehe Kapitel 4.3.

Tabelle 4-3: (Nicht allgemein gültige) Beispiele für mögliche Reaktionen auf Luftschadstoffeinwirkungen (teilweise aus Larcher 2001 und 2003, Guderian 2001). ↑ Zunahme; ↓ Abnahme.

Parameter	Schadstoff	Veränderung	
Enzyme			
Enolase	HF	↑	
Glutamatdehydrogenase	Säure (NO _x , SO ₂)	↑	
Glutathion-S-Transferase	Ozon	↑	
Nitritreduktase	NO _x	↑	
Nitritreduktase, RubisCO	SO ₂		↓
Komponenten des antioxidativen Systems			
Ascorbat, Glutathion, Ascorbatperoxidase, Ascorbatreduktase, Glutathionreduktase	oxidativer Stress	↑	(↓)
Glutaminsäure, Glutamin	Säure		↓
Peroxidasen	unspezifisch, Ozon, HF, SO ₂	↑	
Phenolische Verbindungen	Ozon	↑	
Phosphorylasen	SO ₂	↑	↓
Polyphenoloxidasen	SO ₂ , NO _x , Kohlenwasserstoffe	↑	
Superoxiddismutase	Säure, Ozon	↑	
Pigmente			
Chlorophylle, Carotinoide	oxidativer Stress		↓
Stressmetaboliten			
Abscisisäure, Ethen, Phytoalexine, Prolin	unspezifisch	↑	
Glutathion	SO ₂	↑	
Polyamine	unspezifisch / Oxidantien	↑	
Putrescin	Oxidantien, Säuren	↑	
Schwefelwasserstoffbildung	SO ₂	↑	
Stoffwechsel			
Atmung	unspezifisch	↑	(↓)
Photosyntheserate	unspezifisch		↓

Zur Quantifizierung einer Luftschadstoffeinwirkung könnten - neben den in den Tabellen 4-3 angegebenen Parametern – z. B. angewendet werden: Veränderungen des Trockengewichtes, des Spross- und Wurzelwachstums, des Höhenwachstums, der Nadellänge, der Samenqualität, der Ultrastruktur von Organellen sowie die Ausbildung von sichtbaren Symptomen an Blättern.

4.2. Experimentelle Versuchsmethoden zur Untersuchung der Wirkung von Luftschadstoffen

Zur Untersuchung der Dosis-Wirkungsbeziehungen mittels Begasungen stehen unterschiedliche Versuchsanordnungen zur Verfügung, die sich im Hinblick auf Reproduzierbarkeit, Kontrollierbarkeit (Regelbarkeit) und „Naturnähe“ voneinander unterscheiden. Im Wesentlichen sind dies:

- **Begasungsküvetten** sind geschlossene Systeme, mit denen einzelne Blattorgane oder Zweige begast werden können; hierbei wird der Gaswechsel gemessen.
- **Klimakammern** erlauben Begasungen unter regelbaren und kontrollierbaren (künstlichen) Bedingungen; auch Beregnungen sind möglich (Abbildung 4-4). „Kammereffekte“ bezüglich des Mikroklimas sind nicht vermeidbar; so beeinflusst die Luftzufuhr den Grenzwiderstand der Blätter und damit den stomatären Widerstand.

Abbildung 4-4: Klimakammer zur Begasung von jungen Fichten.

Wissenschaftliche Untersuchungen unter kontrollierten Bedingungen sind die Basis für Immissionsgrenzwerte.



- **Open Top Kammern (OTC)**, weltweit am häufigsten eingesetzt, sind meist zylindrische Vorrichtungen, die im Freiland aufgestellt werden, einen begrenzten Luftaustausch ermöglichen und mit einem Regendach ausgestattet sind. Dadurch werden im Vergleich zu Klimakammern natürliche Bedingungen besser simuliert, ein „Kammereffekt“ ist jedoch nicht vermeidbar.
- **Feldexperimente** nähern sich weitestgehend den natürlichen Bedingungen an. Freilandbegasungsanlagen werden v. a. zu (kombinierten) Begasungen mit Ozon und CO₂ verwendet. Die Umweltbedingungen sind jedoch nicht regelbar (Tabelle 4-4).

Durch die Verwendung von Klonpflanzen werden genetische Unterschiede zwischen den verwendeten Pflanzen als beeinflussende Parameter vermieden. Tabelle 4-4 zeigt die unterschiedlichen Voraussetzungen verschiedener Versuchsanordnungen.

Tabelle 4-4: Gegenüberstellung von experimentellen Untersuchungen zur Untersuchung von Immissionswirkungen.

	Klimakammer	Open-Top-Kammer	Feldexperiment
Wirklichkeitsnähe technischer Aufwand	→	→	→
Zahl und Variabilität der Einflussgrößen	gering		hoch
Freilandrelevanz der Ergebnisse	gering	bedingt	hoch
Versuchsbedingungen (Luftzufuhr)	regelbar	bedingt regelbar	nicht regelbar
Standort	Topfpflanzen	Topfpflanzen	natürlich
Reproduzierbarkeit	reproduzierbar	bedingt reproduzierbar	nicht reproduzierbar

Ermittlung von Dosis-Wirkungsbeziehungen

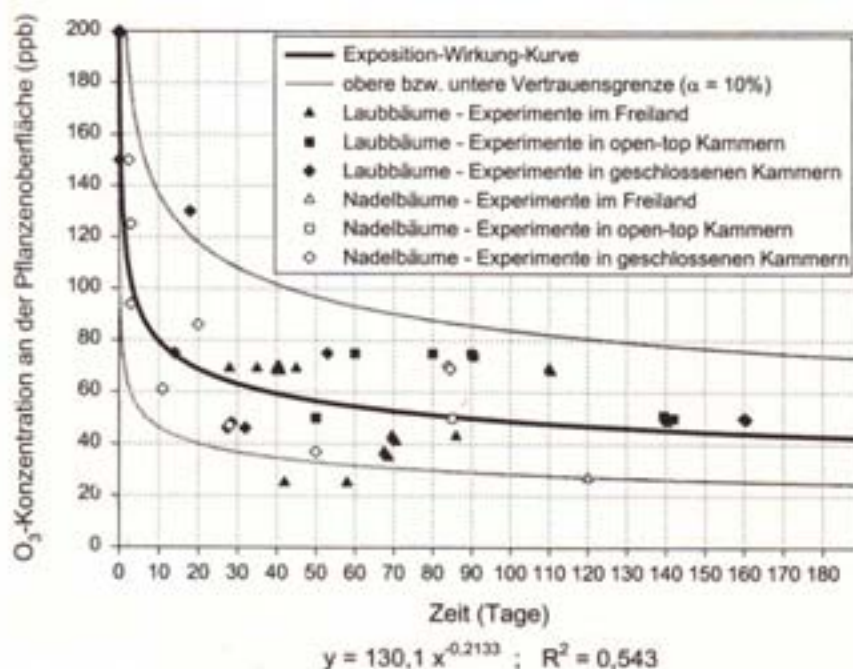
Hierbei werden Konzentrationen in der Außenluft als Maß für die Bestimmung der Zusammenhänge zwischen Dosis und Wirkung im biologischen Rezeptor herangezogen („Exposition-Wirkungs-Beziehung“; Kapitel 1.3., Abbildung 1-6). Wirkungsbestimmend ist eigentlich die **Immissionsrate**, d.h. die von den Spaltöffnungen pro Zeit- und Flächeneinheit aufgenommene Schadstoffmenge; das Integral über die Zeit ist die **Immissionsdosis** („pollutant absorbed dose“, PAD).

Zur Definition und Bewertung der Wirkungen sind Kenngrößen bzw. Kriterien notwendig, die kausalanalytisch gesicherte Aussagen über immissionsbedingte Folgewirkungen im Freiland zulassen. Auf zellulärer Ebene sind dies biochemische Methoden (Blattinhaltsstoffe) und feinstrukturelle Untersuchungen, auf Pflanzebene Wuchs- und Qualitätsfeststellungen an Einzelpflanzen (z. B. Biomasse- und Ertragsverlust) und Pflanzenbeständen sowie auf Ökosystemebene die Erfassung der Wirkung auf Biozöten (vgl. Kapitel 2.5.6.).

Abbildung 4-5 zeigt Exposition – Wirkungsbeziehungen für Laub- und Nadelbäume gegenüber Ozon aufgrund von kontrollierten Laborexperimenten.

Abbildung 4-5: Exposition – Wirkungsbeziehungen für Laub- und Nadelbäume gegenüber Ozon (Grünhage et al. 2000).

Die Ausgleichskurve zeigt, dass z. B. Bäume nach einer 100-tägigen Begasung mit 50 ppb mit einer Schädigung reagieren. Mit etwa 90 ppb tritt eine solche bereits nach 5 Tagen ein.



4.3. Monitoringnetze in Österreich

Zur Beschreibung des Zustandes des Waldes im weitesten Sinne wurden in Österreich und anderen europäischen Ländern systematische Monitoring- und Inventur-Netze eingerichtet. Sie sind zum Teil in das europäische Level I und Level II Netz eingebunden. Zwischen Monitoring- und Inventurnetzen bestehen grundlegende Unterschiede, die auch den Experimenten gegenübergestellt werden (Box 4-2).

Box 4-2: Monitoring, Experiment und Inventur.

Monitoring ist die systematische Überwachung zweckmäßiger Parameter (= beschreibender Maßzahlen) in einer Zeitreihe (Erfassung der Veränderung). Güteklassen der Parameter sind die Objektivität (kleiner Beobachtungsfehler), die Reliabilität (geringe Merkmalsfluktuation) und Validität (Zusammenhang mit dem Zielmerkmal). Nur quantitative Parameter ermöglichen längerfristige Vergleiche. Man unterscheidet zwischen einem regulierenden M. (engl. regular monitoring; Überwachungssystem, das vorgegebene Standards beobachtet und Maßnahmen auslöst) und nicht regulierendem M. (engl. non regulatory monitoring; Dauerbeobachtung, die Information über Veränderungen liefert). Beim M. sind keine Wiederholungen, keine Referenzflächen und keine Referenzproben möglich, Hypothesen entstehen oft erst im Laufe der Auswertung. Unsicherheiten entstehen u. a. durch mangelnde Standardisierung. Monitoringaktivitäten nehmen zwischen Inventuren und Experimenten eine Mittelstellung ein. Beispiel: Österreichisches Bioindikatornetz.

Inventuren haben klare Zielvorgaben zur Erfassung des Ist-Zustandes, oft wird ein interessierendes Merkmal direkt erfasst; es wird gezählt und gemessen. Es gibt eine Vollaufnahme oder ein repräsentatives statistisches Design. Im Vergleich zum Experiment (s. u.) gibt es weniger klare Zielvorgaben, oft ist das Zielmerkmal nicht definiert bzw. erfassbar (Waldzustand, Umweltbelastung, Naturnähe), selten liegt ein statistisches Design vor. Inventuren sind im Gegensatz zu Experimenten passiv, unkontrolliert (unbeeinflusst / unbeeinflussbar vom Erhebenden), beschreibend, repräsentativ und extensiv (auf ein Gebiet bezogen). Beispiel: Österreichische Waldinventur.

Die Erhebungsmethoden müssen vergleichbar sein und detailliert dokumentiert werden (Auswahl, Aufnahme, Auswertung), sie müssen kontinuierlich durchgeführt werden (gleicher Zeitpunkt, gleicher Ort) und die zeitliche und räumliche Auflösung und Skalierung muss je nach erwarteter Geschwindigkeit und Größe der Veränderung gewählt werden.

Bei **Experimenten** gibt es vor dem Beginn eine klare Hypothese bzw. Fragestellung und einen Versuchsplan. Experimente sind oft vollständig standardisierbar und lassen Wiederholungen zu. Experimente sind aktiv, kontrolliert, beweisend, punktuell und intensiv (auf ein bestimmtes Experiment-Design bezogen).

Zur Überwachung der Luftqualität und des „Waldzustandes“ im weitesten Sinne wurden in Österreich mehrere Monitoringnetze und die Österreichische Waldinventur eingerichtet. Die heute noch betriebenen Netze sind:

Nationale Walduntersuchungs-Netze

- **Österreichisches Bioindikatornetz** (Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft; BFW): Seit 1983 werden auf diesem Monitoringnetz von ca. 750 Probeflächen Fichtennadeln auf Schwefel, die Hauptnährstoffe (N, P, K, Ca, Mg), einige Mikronährstoffe (Zn, Fe, Mn) sowie Hg analysiert. Die Probenbank umfasst rund 100.000 Proben.
- **Österreichische Waldinventur** (BFW): Seit 1961 werden auf ca. 11.000 Probeflächen u. a. Baumarten, Alter, Verjüngung, forstliche Aufschließung, Zuwachs, Schäden und Holzvorrat erhoben.
- **Österreichische Waldbodenzustandsinventur** (BFW): 1990 wurden auf diesem Netz Bodenproben (auf ca. 540 Flächen der Österreichischen Waldinventur) gewonnen und zahlreiche Bodenparameter erhoben; die Probenahme wurde 2006 in geringerem Umfang wiederholt; auch hier existiert eine Probenbank.
- Der **Waldentwicklungsplan** beruht im Wesentlichen auf forstlichen Gutachten und nicht auf Monitoring oder Inventur. Es stellt als forstlicher Rahmenplan bundesweit die Waldverhältnisse dar, zeigt die Leitfunktion des Waldes auf und soll durch vorausschauende Planung dazu beitragen, den Wald und seine Funktionen nachhaltig und bestmöglich zu erhalten.

Österreichische Luftqualitätsnetze

- **Luftmessnetz** (Bundesländer): An mehr als 150 Stationen (bzw. über 30 walddahen Stationen) werden gasförmige Luftschadstoffe, Staub und meteorologische Parameter dauerregistrierend gemessen.
- **WADOS-Messnetz** (Bundesländer): Es umfasst ca. 35 Stationen; in den ereignisweise gewonnenen Proben werden die Ionengehalte in nassen Niederschlägen analysiert und die Einträge berechnet.

Europäische Wald-Monitoringnetze

Im Rahmen der europäischen Messnetze (**Level I und Level II**) wurden ca. 5.700 Flächen eingerichtet. Erhebungsparameter sind u. a. der „Waldzustand“, Zuwachs, Bodenzustand, Nähr- und Schadstoffgehalte in Blattorganen, nasse Depositionen und Luftschadstoffe.

In den Jahren 1983-1989 wurde die Kronenzustandserhebung auf einem relativ dichten Netz durchgeführt („Waldzustandsinventur“) und danach mit dem Waldschaden-Beobachtungssystem (bis 1996) fortgesetzt.

Abbildung 4-6 zeigt die Verteilung der Probepunkte (Probeflächen) auf den Monitoring- bzw. Inventurnetzen.

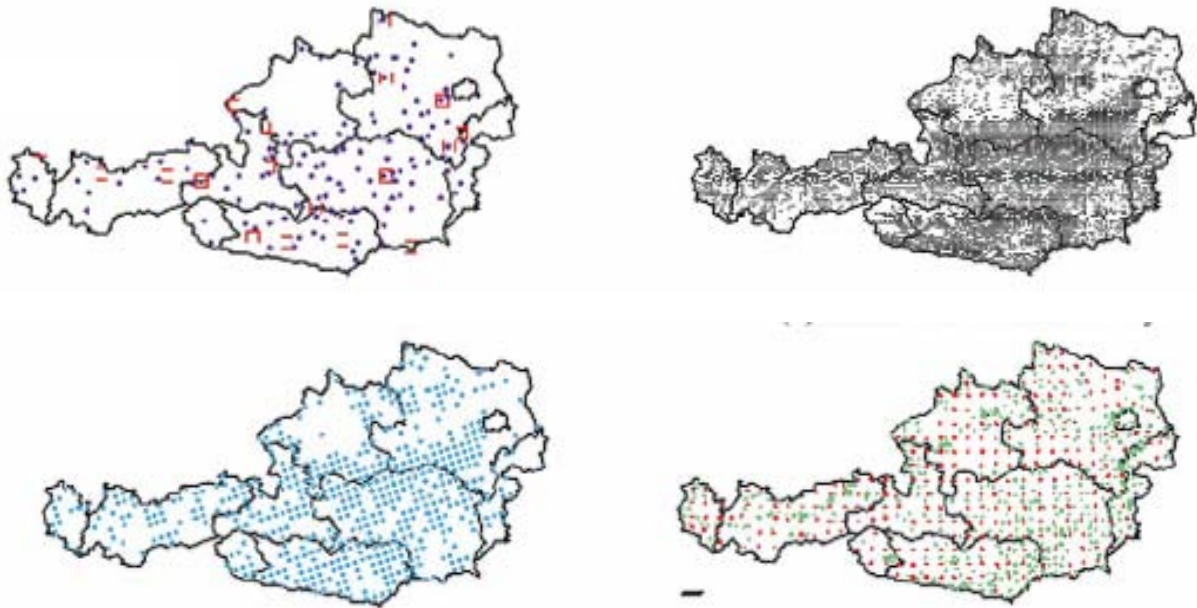


Abbildung 4-6: Systematische Wald-Monitoringnetze: Links oben: Österreichische Messflächen des Europäischen Level I- und II-Netzes; rechts oben: Österreichische Waldinventur; links unten: Waldschaden-Beobachtungssystem; rechts unten: Bioindikatornetz.

4.2. Quantifizierung von Immissionsschädigungen und Immissionsschäden

Die Wirkung bestimmter Luftschadstoffe auf Pflanzen ist zunächst von wissenschaftlichem Interesse sein. Dosis-Wirkungsbeziehungen sind für die Formulierung von Grenzwerten entscheidend; sie zeigen den Zusammenhang zwischen Luftschadstoffeinwirkungen und den Pflanzenreaktionen. Dies wird in der Regel in Kammerversuchen unter kontrollierbaren Bedingungen ermittelt (Kapitel 5). Die Wirkung kann etwa durch folgende Untersuchungen quantifiziert werden:

- **Physiologische Schädigungen:** Die Beeinträchtigung der photosynthetischen Kapazität bzw. Nettoassimilationsrate, die Beeinflussung der Transpiration oder der Konzentration bestimmter Inhaltsstoffe sowie die Veränderung von Enzymaktivitäten lassen sich für bestimmte Pflanzen und Versuchsbedingungen quantifizieren.
- **Sichtbare Blattschäden:** Eine Quantifizierung der Anteile nekrotisch veränderter Blattbezirke ist mit computergestützten Methoden möglich. Bei Zierpflanzen und Salat stellt sich die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Blattschaden und dem Verkaufswert. Bei Obst- oder Waldbäumen kann der Zusammenhang zwischen dem Blattschaden und der Minderung des Obst- bzw. Holzertrages im Freiland nicht ermittelt werden.
- **Ertragsverluste:** Wesentliches Kriterium hierfür ist der Ertrag des „Erfolgsorganes“ bei Obst, Gemüse oder Getreide. Die Feststellung des Zuwachsverlustes im Kammerversuch zieht u. a. die ober- und unterirdische Biomasse als Kriterium heran, aber auch Blatt- und triebbiometrische Parameter. Bei Waldbeständen muss der Verlust an Holzzuwachs und damit der Ertragsverlust aufwändig mit der dendrometrischen Auswertung von Bohrkernen

oder Stammscheiben aus belasteten und unbelasteten Gebieten ermittelt werden (vgl. Box 4-1).

Bei der **Feststellung der Immissionseinwirkung akkumulierbarer Komponenten mittels Blattanalyse** lässt die Erhöhung bestimmter Elementgehalte auf Immissionseinwirkungen schließen, wenn Grenzwerte überschritten werden. Ein Rückschluss auf eine mittlere Immissionskonzentration ist nicht möglich. Eine Immissionseinwirkung ist nicht mit einer Schädigung gleichzusetzen.

Nicht quantifizierbar sind ideelle Schäden (z. B. der Verlust von Ökotypen), ein Blattverlust bei Altbäumen, eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Frost und Pathogene im Hinblick auf einen finanziellen Verlust.

Resümee: *Immissionseinwirkungen können apparativ und durch Bioindikation festgestellt werden. Dies sind zwei grundsätzlich verschiedene Prinzipien. Die internationalen und nationalen Mess- und Erhebungsnetze geben ein mehr oder weniger „flächendeckendes“ Bild von der Immissions- und der Belastungssituation.*



Hanisch und Kilz (1990), Schubert (1991), Guderian (2000), Markert et al. (2003), Elling et al. (2007), <http://www.bfw.ac.at/> (Österreichisches Bioindikatornetz).

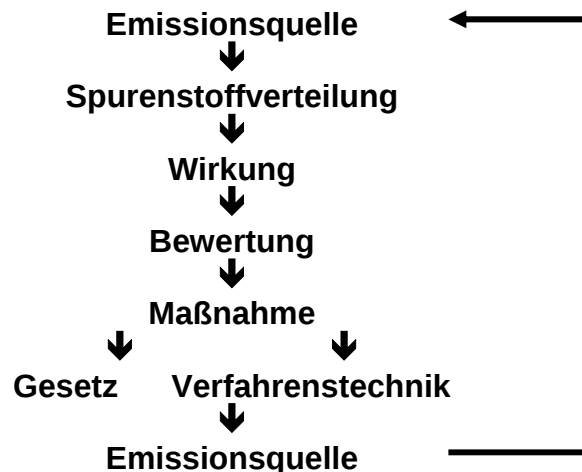
Fragen zu Kapitel 4

- Was kann ähnliche sichtbare Schäden an Blattorganen hervorrufen wie bestimmte Luftschadstoffe?
- Wieso ist eine Einwirkung von NH_3 auf Blätter schwerer nachzuweisen als jene von Fluorwasserstoff?
- Was stellt man sich unter einer physiologischen Schädigung vor?
- Worin liegt der prinzipielle Unterschied zwischen Luftschadstoffmessung und Bioindikation?
- Was könnte man sich unter „Stressfrüherkennung“ vorstellen bzw. welche Methoden können geeignet sein?
- Wie kann es zu einem vorzeitigen Blattverlust kommen? Warum werfen Koniferen Nadeln vorzeitig ab; und warum ältere Nadeln?
- Welche Aussagekraft hat der Blattverlust im Hinblick auf Immissionseinwirkungen?

5. Immissionsschutz durch Emissionsminderung und Immissionsgrenzwerte

Der Mensch ist gefordert, auch die Vegetation vor den von ihm verursachten Immissionseinwirkungen zu schützen. Das geschieht im Wesentlichen mit gesetzlichen Vorschriften zur Emissionsminderung sowie mit Immissionsschutzgesetzen, Grenzwerten und der Überwachung derselben.

Der Regelkreis der Luftreinhaltung beinhaltet nicht nur die Emissionsquellen, sondern umfasst den ganzen Komplex der Wirkungen und Maßnahmen:



Grundlage für gesetzliche Maßnahmen im Rahmen des Immissionsschutzes sind umfangreiche und aussagekräftige Forschungsergebnisse, die Dosis-Wirkungsbeziehungen eindeutig belegen. Waldbauliche Maßnahmen helfen nur in beschränktem Maße, Waldökosysteme vor Immissionseinwirkungen zu schützen.

Alle Gesetzestexte zum Umweltschutz sind im Kodex des Österreichischen Rechts „Umweltrecht“ zusammengestellt (Doralt 2007).

5.1. Emissionsminderung auf internationaler Ebene

Gegenstand der gesetzlichen Maßnahmen zur Emissionsminderung sind folgende Schadstoffgruppen:

- **Treibhausgase:** CO₂, CH₄, N₂O, teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW) und vollfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW) sowie SF₆
- **Ozonvorläufersubstanzen:** NO_x, Kohlenwasserstoffe ohne Methan (NMHC), CO
- **Versauernde und eutrophierende Komponenten** (SO₂, NH₃, NO_x)
- **Stäube** (Total suspended matter TSP, Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser bis 10 Mikrometer PM₁₀ bzw. 2,5 Mikrometer PM_{2,5})
- **Schwermetalle** (Cd, Hg, Pb)
- **Persistente organische Verbindungen** (POPs): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), Dioxine, Hexachlorbenzol (HCB)

Internationale Grundlagen zur Emissionsminderung der Treibhausgase

- Das **Rahmenübereinkommen über Klimaänderungen** (UNFCCC, United Nations Framework Convention on Climate Change) wurde 1992 beschlossen und 1994 von Österreich ratifiziert und in Kraft gesetzt.
- Das **Kyoto-Protokoll** wurde 1997 beschlossen und trat 2005 in Kraft. In diesem wurden erstmals verbindliche Reduktionsziele für Treibhausgas für die Industriestaaten festgelegt. Die Vertragsparteien sollen ihre gesamten Emissionen von Treibhausgasen bis zur Periode 2008-2012 um zumindest 5 % - bezogen auf die Emissionen des Basisjahres – reduzieren (Basisjahr 1990 für CO₂, CH₄ und N₂O; Basisjahr 1990 oder 1995 für HFKW, FKW und SF₆). Die EU verpflichtete sich zu einer Emissionsreduktion von 8 %, Österreich zu 13 %.

Internationale Grundlagen zur Verminderung von Versauerung, Eutrophierung und bodennahem Ozon

- Das **Göteborg-Protokoll** 1999 („Protokoll zur Verminderung der Versauerung, Eutrophierung und des bodennahen Ozons“) trat 2005 in Kraft und ist bis 2010 zu erreichen; Österreich wurde 2005 Vertragspartei dieses Protokolls, der Vertrag ist jedoch noch nicht ratifiziert. Es wurden absolute Emissionsgrenzen festgesetzt. Die Konvention hat derzeit (4/2007) insgesamt 51 Vertragsparteien (50 Staaten sowie die EU).
- Die **NEC-Richtlinie** (National Emission Ceilings, 2001/81/EG) legt verbindliche Emissionshöchstgrenzen bis 2010 fest.

5.2. Emissionsminderung auf nationaler Ebene

(a) Emissionshöchstmengengesetz-Luft: Die Ziele (Emissionshöchstmengen) der NEC-Richtlinie wurden im Emissionshöchstmengengesetz-Luft (EG-L, BGBl. I 2003/34) in nationales Recht umgesetzt; das Gesetz trat 2003 in Kraft und legt die Emissionshöchstgrenzen für die versauernden Substanzen und Ozonvorläufer fest (Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Ziele gemäß NEC-Richtlinie und Göteborg-Protokoll (Tonnen) sowie Emissionen in Österreich 2004. Reduktionsbedarf besteht somit noch bei NO_x.

	Göteborg-Protokoll	NEC-Richtlinie EG-L	Emissionen 2005
SO ₂	39.000	39.000	26.410
NO _x	107.000	103.000	225.060
NH ₃	66.000	66.000	63.940
NM VOC	159.000	159.000	154.140

(b) Klimastrategie: 2007 wurde vom Ministerrat eine **Anpassung der Klimastrategie Österreichs zur Erreichung des Kyoto-Zieles 2008-2012** beschlossen. Für die Schadstoffemissionen gibt es nationale Berichtspflichten (siehe Umweltbundesamt 2007, Emissionstrends 1990-2005, Report REP-0101).

(c) **Bewilligung von Neuanlagen:** Im Zuge der Genehmigung von Anlagen ist die Forstbehörde in Verfahren nach dem Berg-, Abfallwirtschafts-, Gewerberecht und der Umweltverträglichkeitsprüfung eingebunden. Sie hat hier mehr Möglichkeiten zur Durchsetzung einer Emissionsminderung als bei bereits bestehenden, genehmigten Anlagen gemäß der Zweiten Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen, bei der auch die „wirtschaftliche Interessensabwägung“ eine Rolle spielt.

5.3. Immissionsschutz auf nationaler Ebene

Der lange Weg von wissenschaftlichen Erkenntnissen zu Gesetzen

Immissionsgrenzwerte zum Schutz der Vegetation basieren auf wissenschaftlichen Untersuchungen im Freiland bzw. aus Versuchen unter kontrollierten Bedingungen (Kapitel 4.2).

Der erste Schritt: Luftqualitätskriterien

Zunächst bedarf es einer fundierten wissenschaftlichen Basis: Das Wissen über einen Luftschadstoff und seine Wirkungen auf die Vegetation (bzw. andere „Akzeptoren“) muss erforscht werden. Aufgrund von Klimakammerversuchen mit meist jungen Pflanzen müssen Dosis-Wirkungsbeziehungen vorliegen, um konkrete wirkungsbezogene Grenzwerte aufstellen zu können.

All das ist für Österreich in den Luftqualitätskriterien (LQK) der Österreichischen Akademie der Wissenschaften festgehalten:

Luftqualitätskriterien SO₂ (1975)
Luftqualitätskriterien NO₂ (1987)
Luftqualitätskriterien Ozon (1989) und
Luftqualitätskriterien Kohlenwasserstoffe (1996)

Luftqualitätskriterien für Fluor- und Chlorverbindungen, Ammoniak, Stäube sowie für Schwermetalle fehlen.

Die Luftqualitätskriterien enthalten das Wissen über die Schadstoffe und ihre Wirkungen auf Mensch, Tiere, Pflanzen und Materialien sowie wirkungsbezogene Grenzwerte für diese „Schutzgüter“ (wirkungsbezogene Grenzwerte bzw. Critical Levels und Critical Loads; Box 5-1).

Box 5-1: Critical Levels und Critical Loads.**Critical Levels (CLE): Wirkungsbezogene Grenzwerte für gasförmige Luftschadstoffe**

Critical Levels sind Schwellenwerte für den **direkten Wirkungspfad** nicht sedimentierender Komponenten (Gase, Aerosole). Bei ihrer Überschreitung sind negative Wirkungen zu erwarten. Sie sind meist so formuliert, dass bei ihrer Einhaltung der Großteil aller Pflanzen, wenn auch nicht jedes einzelne Individuum, geschützt wird.

Ein Critical Level bezieht sich letztendlich auf eine Dosis, wird jedoch in den meisten Fällen als Konzentration innerhalb einer bestimmten Periode angegeben, z. B. $30 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}_x$ als Jahresmittelgrenzwert oder $200 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}_2$ als Halbstundenmittelgrenzwert; lediglich für Ozon wird eine spezielle Dosis (der AOT40) als Grenzwert formuliert (siehe Anhang 5-2).

Kombination von Schadstoffen: Komponenten werden einzeln evaluiert. Interaktionen werden ebenfalls in Betracht gezogen.

Expositionsdauer: 1 Jahr und weniger.

Methodik der Bewertung: Laborexperimente; niedrigste relevante und effektive Exposition.

Ziel: Schutz empfindlicher Arten.

Critical Loads (CLO): Kritische Belastungsgrenzen für Einträge

Critical Loads werden als Depositionsraten auf die Fläche bezogen, z. B. der Critical Load von 10-15 kg Stickstoff $\text{ha}^{-1} \text{a}^{-1}$. Critical Loads sind „wissenschaftliche Grenzwerte“ und gesetzlich nicht verbindlich. Critical Loads definieren die kritische Belastungsgrenze für Einträge und den Schwellenwerte für den **indirekten Wirkungspfad**. Das ist jener Eintrag von Schadstoffen (Protonen, Schwefeläquivalente und Stickstoff, $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) aus der Atmosphäre, bei dessen Unterschreitung nach derzeitigem Kenntnisstand keine negativen Effekte bei bestimmten Wirkobjekten oder Rezeptoren (Pflanzen, Tieren, Menschen) auftreten können. Das Ziel ist ein dauerhafter Schutz der Umwelt bei möglichst niedrigen Gesamtkosten und Absenkung der Belastung der Vegetation auf einen als akzeptabel angesehenen Schwellenwert. Critical Loads sind abhängig vom Ökosystemtyp, von vorangegangenen und gegenwärtigen Bewirtschaftungen und Bodeneigenschaften (z. B. vom Nitrifikationsvermögen).

Kombination von Schadstoffen: Stickstoffhaltige Verbindungen werden zusammengefasst; dies gilt auch für saure Verbindungen.

Expositionsdauer: Langfristig (10 bis 100 Jahre).

Methodik der Bewertung: Empirische Daten und steady-state Bodenmodelle.

Ziel: Schutz der Funktion von Ökosystemen.

Ein Sonderfall eines Critical Levels ist der AOT40 für Ozon: Zur Berechnung des AOT40 werden nur jene Dosen addiert, die aus den Überschreitungen der 40ppb (1-Stundenmittel) errechnet wurden (rote Balken); der provisorische Grenzwert für die Vegetationsperiode beträgt 10.000 ppb.h:

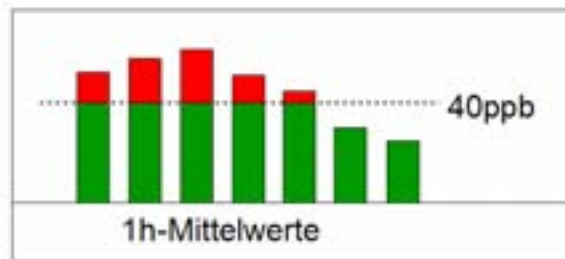


Abbildung 5-1: Ermittlung des AOT40 durch Summation derjenigen Konzentrationswerte, die 40 ppb überschreiten (rote Balken).

Der nächste Schritt: Der Gesetzestext

Gesetz: Liegen genügend wissenschaftliche Erkenntnisse vor, wird ein Gesetzesentwurf abgefasst und die Regierungsvorlage im Parlament den Fachausschüssen vorgelegt. Durch einen Parlamentsbeschluss wird das Gesetz gültig.

Verordnung: Eine Verordnung fußt immer auf einem Gesetz und enthält verbindliche Grenzwerte. Je nach dem Gegenstand des Gesetzes müssen diese durch die zuständigen Ministerien „abgesegnet“ werden. Vorher wird der Verordnungsentwurf von diversen Stellen – z. B. Landesregierungen, einschlägigen Bundesdienststellen und der Wirtschaftskammer – begutachtet. Der Wortlaut des endgültigen Gesetzestextes ist meist ein Kompromiss zwischen den Ministerien, die den Gesetzestext beschließen müssen. Das heißt, dass nicht nur beim Gesetzestext selbst, sondern auch bei den Grenzwerten Abstriche von den wissenschaftlich begründbaren Vorstellungen eine Rolle spielen. (Das Umweltministerium hat andere Interessen zu vertreten als das Wirtschaftsministerium.)

Der Gesetzestext enthält „Normative Grenzwerte“

Grenzwerte in Gesetzen sind normative Grenzwerte. Sie sind zwar rechtsverbindlich, aber meist weniger streng als wirkungsbezogene Grenzwerte.

Der gesetzliche Schutz vor Luftschadstoffen ist umso leichter, je besser man sie einem Emittenten zuordnen kann (Beispiel SO_2 / Forstgesetz) oder je einfacher Maßnahmen gesetzt werden können, um eine Verbesserung der Luftqualität zu erreichen (Beispiel NO_x / Nachtfahrverbote; Ozon / Warnstufen zum Schutz des Menschen). Ein gesetzlicher Schutz vor N-Depositionen, deren Verbreitung großräumig ist (Beispiel trockene, nasse und okkulte N-Depositionen) auf der Basis von Critical Loads ist besonders schwierig, weil die Verursacher großräumig verteilt sind.

Vorsicht: Statt Grenzwerten zum Schutz der Vegetation sind im Gesetz u. U. lediglich Ziele und Zielwerte festgelegt, z. B. im Ozongesetz (für einen 3-Monatswert) und im Immissionsschutzgesetz Luft (für den NO_2 -Tagesmittel-Grenzwert).

Die Umsetzung konkreter Passagen oder Inhalte steht aber dann außer Diskussion, wenn bestimmte **EU-Richtlinien** in Form von nationalen Gesetzen umgesetzt werden müssen. Nationale Vorschriften dürfen theoretisch strenger sein, aber nicht weniger streng als die jeweilige EU-Richtlinie (**EU-Verordnungen** sind im Gegensatz zu den EU-Richtlinien in den EU-Ländern direkt anwendbar).

Ohne Kontrolle (Monitoring) bleibt jedes Gesetz zahnlos

Ein noch so gutes und umweltfreundliches Gesetz ist wirkungslos, wenn es nicht ausreichende Vorkehrungen gibt, den Vollzug zu kontrollieren. Voraussetzung ist eine optimale Positionierung von Mess-Stellen bzw. Bioindikationspunkten (das beste Gesetz ist nutzlos, wenn eine Messstelle an einem Ort positioniert ist, an dem Grenzwertüberschreitungen nicht zu erwarten sind; am Patscherkofel / Tirol an der Waldgrenze, fernab von Emittenten, wird man eine Überschreitung eines NO_x -Grenzwertes realistischweise nie feststellen können). Dazu gibt es folgende Instrumentarien:

- **Luftschadstoffmonitoring:** Überwachung der Luftqualität mittels einer ausreichenden Zahl von registrierenden Luftmessstationen
- **Depositionsmonitoring:** Erfassung des Staubniederschlages (Blei, Cadmium, Kupfer, Zink; Calcium, Magnesium)
- **Bioindikation** mit Monitororganismen (Kapitel 4-1). Zum Schutz des Waldes wird diese angewendet, indem die „Höchstanteile am Bewuchs“ von Schwefel, Fluor, Chlor, Stickstoff (als Pflanzeninhaltsstoff) sowie Phosphor, Kalium, Calcium und Magnesium (erhöhte Werte aufgrund von Staubauflagerungen analysiert werden.

Folgende österreichischen Immissionsschutz-Gesetze inkludieren den Schutz der Vegetation vor Luftverunreinigungen (Tabelle 5-2). Trotzdem: Alle diese Gesetze schützen die Vegetation nur unzureichend vor Luftverunreinigungen! Die Gründe sind in Tabelle 5-43 angeführt.

Tabelle 5-2: Österreichische Bundesgesetze zum Schutz der Vegetation vor Luftverunreinigungen.

Gesetz	Im Gesetz enthaltene Luftschadstoffe
Forstgesetz Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen BGBl. 199/1984	SO_2 , HF, HCl, NH_3 (Gas) Pb, Cd, Zn, Cu (Deposition)
Immissionsschutzgesetz Luft (ISG Luft) BGBl. 298/2001	SO_2 , NO_x
Ozongesetz BGBl. 34/2003	Ozon

Statistische Parameter zur Beschreibung der Heterogenität von Immissionsbelastungen:

- Arithmetische Mittelwerte (Halbstunden-, Stunden-, Monatsmittel; Anmerkung: die Halbstundenmittelwerte über einen bestimmten Zeitraum sind meist schief verteilt, das arithmetische Mittel und der Median sind somit nicht ident)
- Maximalwerte
- Perzentile (ein 98-Perzentil von 50 ppb bedeutet, dass 98 % der Halbstundenmittelwerte eines Datenkollektives kleiner als 50 ppb sind) und
- Konzentrationssummenwerte oberhalb eines Schwellenwertes (z. B. AOT40; s. u. und Anhang 5.2)

Tabelle 5-3: Unzureichender Schutz der Vegetation durch österreichische Bundesgesetze.

Manko	trifft zu für
Nicht für alle relevanten Luftschadstoffe gibt es Grenzwerte. Es fehlen solche für H ₂ S und Schwefel- und Stickstoff-Depositionen sowie für zahlreiche Schwermetalle.	Forstgesetz ISG Luft
In keinem Gesetz gibt es einen Halbstunden-, Tages- <u>und</u> Jahresmittelgrenzwert für einen Schadstoff. Ein einzelner Grenzwert, z. B. ein Jahresmittelgrenzwert, schützt nicht: Ein Tagesmittelgrenzwert kann etwa zwei Monate um 100 % überschritten werden (wenn im übrigen Jahr die Konzentrationen = 0 sind), ohne den JMW-Grenzwert zu überschreiten. Es müssten also mehrere Grenzwerte nebeneinander gelten.	Forstgesetz ISG Luft Ozongesetz
Die in den Gesetzen formulierten Grenzwerte sind nicht wirklich wirkungsbezogen. Sie sind ein Kompromiss zwischen wissenschaftlichen Erkenntnissen und politischer Durchsetzbarkeit.	Forstgesetz ISG Luft Ozongesetz
Zielwerte und Ziele sind kein unmittelbarer Schutz. Sie sollen zwar politisches Handeln bewirken, sind aber in der Realität nicht wirklich verbindlich.	ISG Luft Ozongesetz
Das Forstgesetz ist nur auf konkrete stationäre Emittenten anwendbar. Es bezieht sich auf lokale Emittenten und schützt nur einen sehr kleinen Teil der österreichischen Waldfläche vor Immissionen, nämlich den, für den ein Zusammenhang zwischen (Ein)Wirkung und messbarem Schaden (Zuwachsverlust eines Baumbestandes) nachgewiesen werden kann. Emissionen auf Autobahnen betreffen dieses Gesetz nicht.	Forstgesetz
Kombinationswirkungen im Zusammenhang mit dem Schutz der Vegetation werden nicht berücksichtigt (lediglich zum Schutz des Menschen).	Forstgesetz ISG Luft Ozongesetz

Anmerkung zu Maßnahmen zur Ozonreduzierung: Kurzfristig können keine wirksamen Maßnahmen zur Reduktion überhöhter Ozonkonzentrationen gesetzt werden. Einen wesentlichen Beitrag zum Ozonpegel liefern natürliche Quellen. Durch die Reduktion von NMHC-Emissionen können Maximalwerte allenfalls in geringem Umfang reduziert werden.

Gesetzliche und wirkungsbezogenen Grenzwerte für die wichtigsten Luftschadstoffe sind im Anhang 5-1 bis 5-4 enthalten.

5.4. Waldbauliche Maßnahmen

Waldbauliche Maßnahmen haben nur begrenzte Möglichkeiten im Immissionsschutz

Der Schutz der langlebigen Waldökosysteme vor Immissionen ist sowohl in „klassischen Immissionsgebieten“ („Rauchschadensgebieten“) als auch in Gebieten mit „Neuartigen Waldschädigungen“ ein schwieriges Kapitel. Für alle Waldökosysteme gilt, dass die Wahl standortsgemäßer Baumarten und eine fachgerechte Pflege der Bestände (Waldhygiene, Durchforstungen) schädigende Einflüsse minimieren kann. Dazu gehört auch eine Förderung der Naturverjüngung.

In den „**klassischen Immissionsgebieten**“ kommt der waldbauliche Schutz einem Rückzugsgefecht gleich.

- **Baumartenwahl:** Grundsätzlich ist die Wahl widerstandsfähiger Baumarten(mischungen) notwendig, die sich an den jeweiligen Emissionsstoffen orientieren muss. Besondere Widerstandsfähigkeit ist von Baumarten gefordert, die als „**Rauchriegel**“ (30 bis 100 Meter, eher dichte Bestände) weiter entfernte Bestände abschirmen sollen. Laubhölzer sind meist widerstandsfähiger.
- **Generative Vermehrung** (Saatgut) sowie eine **vegetative Vermehrung** (Stecklingsbewurzelung, Hochpfropfung) **resistenter Sorten:** In extrem belasteten Schadensgebieten können die widerstandsfähigsten Individuen für eine vegetative Vermehrung bzw. zur Bereitstellung der Samen herangezogen werden. Hierbei ist zu beachten, dass resistente Individuen in einem fernab gelegenen Immissionsgebiet häufig ihre Widerstandsfähigkeit einbüßen.
- **Kalkung und Bodenbearbeitung:** Bei extremen Belastungen mit sauren Schadstoffen kann u. U. eine Kalkung hilfreich sein. Eine gezielte Bestandesdüngung kann zur Verbesserung der Widerstandskraft beitragen.

Ein Plenterbetrieb (im Gegensatz zum Kahlhieb wird hier die Waldnutzung in mehreren Altersklassen vorgenommen) kann zwar waldbaulich vorteilhaft sein, im Falle einer Immissionsbelastung erhöht sich gegenüber einem gleichaltrigen Bestand jedoch die Oberfläche der Kronen und somit die Angriffsfläche für Luftschadstoffe.

Für „klassische Immissionsgebiete“ ist in Österreich vor allem das Forstgesetz (Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen) hilfreich, weil waldschädigende Punktemittenten zur Verantwortung gezogen werden können.

In Gebieten mit „**Neuartigen Waldschäden**“ spielen mehrere Stressoren - ungünstige Standorte, Nährelementmangel, biotische Stressoren u. a.m. - eine relativ größere Rolle als in den „klassischen Immissionsgebieten“. Das erschwert eine gezielte, immissionsorientierte Vorgangsweise. Zudem können die betroffenen Schadflächen nicht klar abgegrenzt werden: Sie sind oft durch weiträumig verfrachtete Luftschadstoffe – z. B. Ozon und erhöhte Stickstoffeinträge - betroffen. Hier gilt es ebenfalls, stabile Bestände heranzuziehen.

*Für Gebiete mit „Neuartigen Waldschäden“ ist in Österreich das Forstgesetz **nicht hilfreich**, weil ein Bezug Emittent - Waldschaden nicht herstellbar ist. Hier ist eher das Immissionsschutzgesetz Luft und das Ozongesetz von Nutzen.*

Resümee: Der gesetzliche Schutz vor Schadstoffdepositionen erfordert eine fundierte wissenschaftliche Basis. Er setzt zunächst auf der Emissionsseite an und bezieht sich natürlich auch auf die Immissionsseite. Die Wirksamkeit der gesetzlichen Maßnahmen setzen entsprechend strenge Emissions- und Immissionsgrenzwerte und eine ausreichende Kontrolle voraus. Die derzeitige gesetzliche Lage bietet keinen umfassenden Schutz der Vegetation vor den Einwirkungen direkt toxischer Luftschadstoffe. Darüber hinaus werden national die NO_x-Emissionen weit überschritten. Hinsichtlich der SO₂-, NH₃- und NMVOC-Emissionen wären theoretisch sogar - verglichen mit dem Jahr 2005 - noch zusätzliche Emissionen möglich, da die Emissionshöchstgrenzen der NEC-Richtlinie bereits unterschritten wurden.



Nagel und Gregor (1998), Doralt (2007), Müller et al. (2007).

Fragen zu Kapitel 5

- *Auf welchen zwei Säulen ruht der Schutz der Vegetation vor Luftschadstoffen?*
- *Warum reichen die Gesetze nicht für einen umfassenden Schutz der Vegetation vor Immissionen aus?*
- *Warum schützt ein Jahresmittelgrenzwert alleine die Vegetation nicht wirkungsvoll vor dem betreffenden Schadstoff? Was braucht man für einen besseren Schutz?*
- *Wie könnte man strenge Grenzwerte zum Schutz der Vegetation im Zuge der Überwachung (des Monitorings) unterlaufen (unwirksam machen)?*
- *Welche Möglichkeiten hat der Waldbau als Mittel gegen Luftverunreinigungen in klassischen Immissionsgebieten und in weniger mit sauren Luftschadstoffen belasteten Gebieten?*
- *Die Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen wird oft als „zahnlos“ bezeichnet. Warum?*
- *Welcher Grenzwert ist strenger: $30 \text{ mg NO}_2 \text{ m}^{-3}$ oder $30 \text{ mg NO}_x \text{ m}^{-3}$?*

Abschnitt B – Spezieller Teil





6. Schwefeldioxid – einst der Luftschadstoff Nr.1

Schwefel ist als Proteinbestandteil ein essentielles Element für alle Organismen. Das Verbrennungsprodukt Schwefeldioxid (SO₂) war vom Beginn der Industrialisierung bis etwa Mitte der 1980er Jahre der wichtigste Luftschadstoff in Europa. Es ist auch jenes Schadgas, dessen Wirkung auf die Pflanze am frühesten bekannt war. Drastische Maßnahmen zur Emissionsreduktion – schwefelärmere Brennstoffe, Abgasentschwefelung und auch die Stilllegung von Emittenten - haben seine Bedeutung stark zurück gedrängt. Schwefel-Immissionseinwirkungen sind aber noch immer nachweisbar.

6.1. Quellen

Anthropogene Quellen von Schwefelverbindungen - SO₂, H₂S und organische Verbindungen wie z. B. Mercaptane (R-SH) - sind die Verbrennung S-hältiger Brennstoffe (Kohle, Erdöl) bei der Energiegewinnung von Kraftwerken und Fernheizwerken, die Erzzröstung und andere industrielle Produktionen (Erdölverarbeitung, Erdgasaufbereitung) sowie die Biomasseverbrennung (Holz hat jedoch nur einen S-Gehalt von 0,01 %). SO₂ ist Bestandteil des reduzierenden „London Smogs“, Sulfat Bestandteil des „Sauren Regens“.

Natürliche Quellen von Schwefelverbindungen sind Böden (mikrobielle Tätigkeiten), Vulkane (beim Ausbruch des Pinatubo 1991 wurden z. B. geschätzte 9 - 10 Mio. Tonnen SO₂-S emittiert; als Obergrenze für einen Vulkanausbruch werden 100 Mio. Tonnen SO₂-S angegeben), Moore und Meeresspray (Sulfat). Natürliche SO₂-Emissionen stammen zu etwa gleichen Anteilen aus terrestrischen und marinen Quellen.

Die gesamten globalen S-Emissionen (SO₂ und andere Komponenten) liegen in der Größenordnung von 300 - 350 Mio. Tonnen p. a., davon sind etwa 50 – 100 Mio. Tonnen anthropogenen Ursprungs. Österreich emittierte 1980 343.860 Tonnen und 2005 nur mehr 26.410 Tonnen, die Tendenz war besonders zwischen 1980 und Anfang der 1990er Jahre aufgrund von Emissionsreduktionen (Abgasreinigung) sehr stark abnehmend.

Senken: Trockne, nasse und okkulte Deposition; Oxidation, Absorption in Wolken, durch die Vegetation, an Böden und Wasseroberflächen.

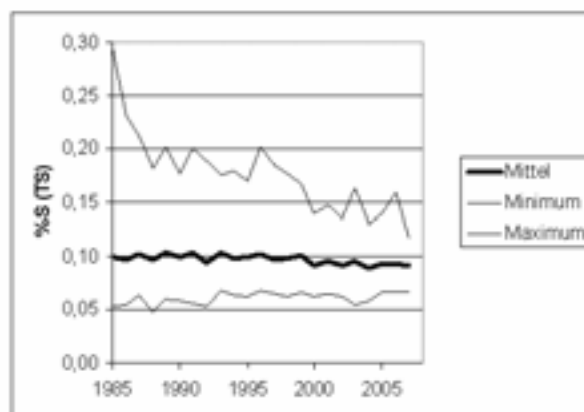
Schwefel-Immissionseinwirkungen in Österreich

Untersuchungen im Rahmen des seit 1983 bestehenden flächendeckenden Österreichischen Bioindikatornetzes (<http://bfw.ac.at/600/1004.html>) haben ergeben, dass die Schwefel-Grenzwerte der Zweiten Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen (Tabelle 6-2) an 5 bis 22 % der Probeflächen überschritten werden. Hauptindikatorbaumart ist die Fichte. Schwefel-Immissionseinwirkungen durch lokale Emittenten, aber auch durch grenzüberschreitende Immissionen sind somit trotz der SO₂-Emissionsminderungen in Österreich noch immer nachweisbar (Abbildung 6-1).

Abbildung 6-1: Verlauf der mittleren Schwefelgehalte der Fichtennadeln des Österreichischen Bioindikatornetzes im Nadeljahrgang 1 (n = 660 Probeebäume).

Die mittleren Schwefelgehalte eines Jahres hängen neben den S-Immissionseinwirkungen auch von klimatischen Einflüssen ab. Trockenheit während der Vegetationszeit senkt die SO_2 -Aufnahme.

Der geringe Rückgang der mittleren Schwefelgehalte - er scheint im Widerspruch zu den starken Emissionsreduktionen zu stehen - ergibt sich aus der Verteilung der Einzelwerte; die Besetzung der Klassen mit höheren Werten sank zwar deutlich ab, jene mit niedrigen Werten stieg aber gleichzeitig an.



Eklatant waren die SO_2 -Importe von dem grenznahe gelegenen slowenischen Kraftwerk Sostanj, welches in den 90er Jahren mehr SO_2 emittiert hat als ganz Österreich. SO_2 -Importe aus Slowenien und aus Tschechien sowie deren Entwicklung konnten mit Hilfe des Bioindikatornetzes eindeutig nachvollzogen werden.

6.2. Physikalische Eigenschaften

SO_2 ist ein farbloses, stechend riechendes, nicht brennbares Gas, das schwerer als Luft ist. Die Geruchsschwelle liegt bei ca. 5 mg m^{-3} . Es ist in Wasser leicht löslich, bei 20°C lösen sich 40 Liter in 1 Liter Wasser.

SO_2 ist kein Treibhausgas, Sulfat-Aerosol hingegen ein „Anti-Treibhausgas“.

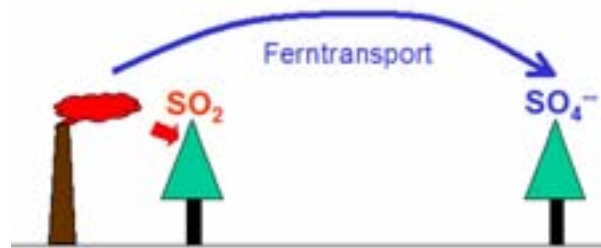
6.3. Chemische Eigenschaften

Die wässrige Lösung von SO_2 reagiert sauer. Es wirkt wegen seines Bestrebens, die Oxidationsstufe von Schwefelsäure zu erreichen, reduzierend. Auf der reduzierenden Wirkung beruht auch die Bleichung. Eine oxidierende Wirkung zeigt sich nur in Verbindung mit starken Reduktionsmitteln wie metallischem Mg, Al oder K. SO_2 korrodiert Metalle.

Die mittlere Verweilzeit dieses „hochvariablen Spurengas“ in der Atmosphäre beträgt wenige Tage bis wenige Wochen, die Depositionsgeschwindigkeit je nach Beschaffenheit der Oberfläche $0,1 - 2 \text{ cm sec}^{-1}$, der Wirkungsradius eines SO_2 -Emittenten liegt in der Größenordnung von 30 - 100 km. Mit zunehmender Entfernung von Emittenten entsteht zunehmend Sulfat (Abbildung 6-2).

Abbildung 6-2: Emission und Immission von Schwefel.

SO₂ wird im Zuge der Transmission in das weniger pflanzengiftige Sulfat umgewandelt.

**SO₂ bildet weitere toxische Komponenten in der Atmosphäre**

SO₂ ist – im Gegensatz zu NO und NO₂ – kein Radikal. Es bildet in wässriger Lösung Sulfit. SO₂ wird in der Luft durch das OH[•]-Radikal, Ozon oder durch H₂O₂ zum (Bi-)Sulfitradikal (HSO₃[•], SO₃[•]) umgesetzt, welches weiter zu Sulfat bzw. Schwefelsäure reagiert. Ruß und Staub können diese Reaktion beschleunigen. **Sulfat-Aerosol** kommt in Form verschiedener Sulfate (z. B. Ammoniumsulfat) vor. **Schwefeltrioxid** (SO₃) entsteht nicht durch Verbrennung von Schwefel an der Luft, sondern bei der Umsetzung aus SO₂ und Sauerstoff bei 400 - 600 °C (Emission bei Kohle- und Ölverbrennung 1 – 10 % vom SO₂), die katalysiert werden muss. Es ist ein starkes Oxidationsmittel, das sehr schnell mit Wasser zu Schwefelsäure reagiert. SO₃ erzeugt helle bis braune Flecken (Ätزشäden).

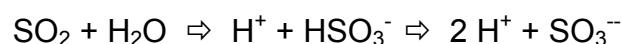
Im Boden steigert die gebildete Schwefelsäure die Bodenazidität und trägt – neben den Stickstoffverbindungen – zur Bodenversauerung bei (siehe Box 9-2).

Schwefel ist ein essentieller Bestandteil der Pflanzen

Schwefel ist in den Aminosäuren Cystein, Cystin und Methionin und somit in Peptiden, Proteinen und Enzymen enthalten. In Proteinen wirkt Schwefel strukturbildend und in Enzymen bildet die SH-Gruppe häufig das „aktive Zentrum“. Der Bedarf an Schwefel in der Pflanzenzelle und damit die Aufnahmekapazität sind jedoch relativ gering: Im Pflanzenprotein ist 1 % S enthalten, der Gehalt in Fichtennadeln beträgt vergleichsweise nur rund 0,1 % der Trockensubstanz (etwa 10x so viel wie im Holz). Der Bedarf an Schwefel ist um den Faktor 20 niedriger als jener von Stickstoff.

6.4. Aufnahme und Umsetzungen in Pflanzen**SO₂ wirkt in der Pflanzenzelle sauer**

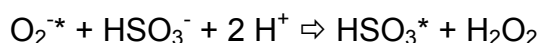
SO₂ wird vor allem über die Stomata aufgenommen und im Blatt umgesetzt. In der wässrigen Phase der Pflanzenzelle löst es sich bei niedrigem pH-Wert SO₂ leicht als SO₂*H₂O und bildet schnell unter jeweils einer H⁺-Abspaltung das reduzierend wirkende Bisulfit - hauptsächlich zwischen pH 5 und 7 - und Sulfit (bei hohem pH).



Sulfit ist für Pflanzen rund 20 mal toxischer als Sulfat. Bei Schwefelmangel kann SO₂ jedoch sogar wachstumsfördernd sein.

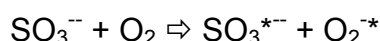
SO₂ erzeugt Radikale

Unter Lichtabschluss kann Bisulfit in der Zelle mit dem Superoxidanion-Radikal (O₂^{-*}) das reaktive Bisulfit-Radikal bilden, wobei auch Wasserstoffperoxid (H₂O₂) entsteht:

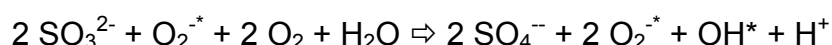


HSO₃^{*} kann mit Sauerstoff weitere, ebenfalls aggressive Radikale (SO₄^{*-}, SO₅^{*-}) sowie als Endprodukt das stabile und weit weniger giftige Sulfat bilden.

Unter Lichteinfluss kann in saurer Lösung aus Sulfit und Sauerstoff ebenfalls das Sulfitradikal und weiters das Superoxidanion-Radikal (O₂^{-*}) entstehen. Die Startreaktion erfolgt durch Metallionen, UV-Strahlung oder enzymatisch:



Das auch im Zuge der Ungestörten Photosynthese gebildete O₂^{-*} kann durch Superoxiddismutase (SOD) abgefangen werden; es kann aber auch das ebenfalls giftige H₂O₂ bilden, das durch Ascorbat entgiftet werden kann. Sulfit stört diesen Ablauf, und es laufen Radikalkettenreaktionen ab, wobei auch das OH^{*}-Radikal entsteht. Die Summenreaktion lautet:



In Kettenreaktionen werden Radikale wie OH^{*}, SO₃^{-*}, SO₄^{-*}, aber auch Sulfat oder OH⁻-Ionen gebildet. Die Radikalreaktion kommt zum Stillstand, wenn aus bestimmten radikalischen Reaktionspaaren H₂O₂ und Sauerstoff entstehen.

Licht- und sauerstoffabhängig sind jene typischen Effekte des SO₂, bei denen die Photosynthese inhibiert wird.

Schwefel wird im Organismus akkumuliert

Schwefel wird bei lange andauernder Einwirkung in geringen Konzentrationen und vor allem in anorganischer Form als Sulfat (z. B. MgSO₄) akkumuliert. Daher sind Blattorgane bei entsprechenden „Dosierungen“ als Bioindikatoren geeignet: Eine Erhöhung der natürlichen Gehalte lässt auf eine Immissionseinwirkung schließen. Diese lässt jedoch noch keinen Rückschluss auf Schädigungen oder Schäden zu. Im Forstgesetz (Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen) sind Grenzwerte für Schwefel in Blattorganen festgesetzt (siehe Anhang 5-4). Kurzzeitige und letale Konzentrationsspitzen führen hingegen zu keiner Akkumulation, da das Blattorgan schnell abstirbt.

Zunächst kann Schwefel in den Stoffwechsel eingeschleust und zu zelleigenen Komponenten umgewandelt werden. Wird ein bestimmter Schwellenwert überschritten, treten zunächst unsichtbare und reversible („physiologische“) Schädigungen auf, z. B. eine Beeinträchtigung der Photosynthese. Wird die Dosierung erhöht, treten akute (sichtbare) Schäden auf, die irreversibel sind.

SO₂ und besonders Sulfit zerstören lebenswichtige Komponenten in der Zelle

- Die **saure Wirkung** beansprucht das Pufferungssystem und kann zu einer Absenkung des pH-Wertes im - leicht alkalisch reagierenden - Zellsaft führen. Chlorophyll kann direkt durch Ansäuerung abgebaut werden, wobei Mg abgespalten und Phäophytin gebildet wird. Das führt zu Chlorosen. Die pH-Absenkung reduziert auch die Effektivität des Calvin-Zyklus und damit die der CO₂-Fixierung.
- **Beeinträchtigung der Photosynthese:**
 - Blockierung der CO₂-Fixierung bzw. der RubisCO (= Ribulose-1,5-biphosphat-Carboxylase/Oxygenase) durch Konkurrenzierung der CO₂-Fixierung („kompetitive Hemmung“) durch SO₂ und das gebildete H₂O₂; damit Hemmung des Calvin-Zyklus.
 - Eine **Spaltung der C=C-Doppelbindungen des Chlorophylls** kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von peroxidierten Lipidverbindungen und HSO₃⁻ erfolgen.
 - **Schädigung der Chloroplasten** (Quellung).
- Die aus SO₂ gebildeten Sulfonsäuren (R-SO₃H) können **C=C-Doppelbindungen von ungesättigten Fettsäuren** über eine Induktion einer Radikalkettenreaktion peroxidieren. So können auch Pigmente wie Chlorophylle und Carotinoide zerstört werden. In der Folge werden Membraneigenschaften verändert. Als Nebenprodukt entsteht das ebenfalls schädliche Ethen und bei zunehmender Schädigung zunehmend Ethan. Das Enzym Superoxiddismutase (SOD) wirkt diesen Reaktionen entgegen.
- Die **Umwandlung von Aldehyden und Ketonen** zu Hydroxysulfonaten hemmt Enzyme und stört damit den Stoffwechsel. Dieses Prinzip wird bei der Unterbrechung der Hefegärung bei der Weinbereitung durch SO₂ genützt.
- **Schädigung des Erbgutes:** Sulfonate und Sulfit sind in hohen Konzentrationen mutagen, d.h. sie lösen Mutationen aus oder führen zu Chromosomenaberrationen, weil sie die Pyrimidine der DNA spalten, wobei Dihydrosulfonate gebildet werden. Die Guanin-Cytidin-Basenpaare werden in Adenin-Thymidin-Basenpaare umgewandelt bzw. Cytidin in Uracil. Weitere biologische Ringverbindungen wie NAD⁺, FAD werden ebenfalls gespalten.
- **S-S-Brücken** werden mit HSO₃⁻ zu RSH-Verbindungen reduziert. Dadurch verändert sich auch die Tertiärstruktur von Proteinen.
- In Waldbeständen können **Sekundärschäden** infolge einer verringerten Kationenverfügbarkeit auftreten, da zur Kompensierung der Versauerung sowohl in der Zelle als auch im Boden Kationen erforderlich sind. Wenn der SO₂-bedingte Mehrbedarf nicht gedeckt werden kann, kommt es zu Mangelerscheinungen.
- SO₂ führt bei geringen Konzentrationen zu einem **Turgorverlust** der Nebenzellen der Spaltöffnungen, was bei geringen Konzentrationen zu einer Öffnung oder sogar zu einer Öffnungsstarre der Stomata führt. Höhere Dosen hingegen erzwingen einen Stomataschluss. Dementsprechend wird die Transpiration beeinflusst.

6.5. Vermeidung und Entgiftung

Vermeidung

Die Abschwächung von SO_2 -Intoxikationen ist durch Verminderung bzw. Blockierung der SO_2 -Aufnahme durch Stomatasschluss und bei Koniferennadeln durch deren Bau („Xeromorphie“ = Anpassung an Trockenheit) möglich.

Entgiftung durch Abpufferung der Säurewirkung

Durch vermehrte Aufnahme von Alkali- und Erdalkali-Ionen kann die Säurewirkung abgepuffert werden.

Oxidative und reduktive Entgiftung

SO_2 kann in den Stoffwechsel eingeschleust werden kann, versucht die Zelle, aus dem toxischen Zwischenprodukt Sulfit weniger giftige Produkte (Sulfat) und sogar essentielle Bestandteile (Aminosäuren) zu bilden. Die Entgiftung ist bei tiefen Temperaturen verlangsamt. Für die Entgiftung gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Den oxidativen und den reduktiven Weg.

Die oxidative Entgiftung dominiert bei Bäumen

In der Zellwand bzw. auch im Apoplasten kann Sulfit durch Peroxidasen oxidiert werden, wenn H_2O_2 als Oxidationsmittel verfügbar ist (Abbildung 6-3). Die hierbei ablaufenden radikalischen Reaktionen werden durch Ascorbat gestoppt.

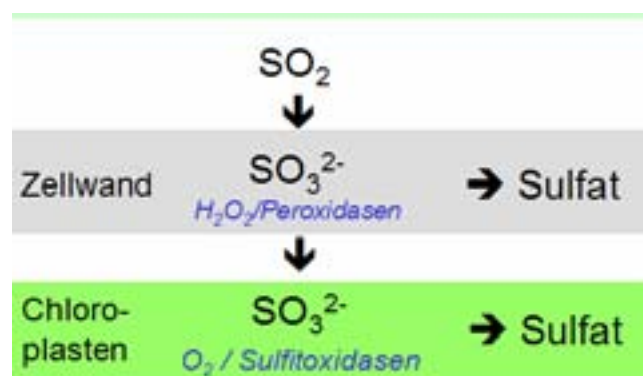
In den Chloroplasten - dem bevorzugten Ort der oxidativen und der reduktiven Entgiftung - kann die Oxidation von Sulfit zum Sulfat mit Hilfe des Molybdän-haltigen Enzyms Sulfitoxidase bewerkstelligt werden; sie erfordert Sauerstoff und es entsteht H_2O_2 , das seinerseits entgiftet werden muss.

Bei der Umwandlung von Sulfit in Sulfat werden Protonen freigesetzt.

Abbildung 6-3: Oxidative Entgiftung von SO_2 in der Zelle.

Die oxidative Entgiftung kann in der Zellwand und in den Chloroplasten erfolgen. Die entstehenden Radikale müssen mit Radikalfängern unschädlich gemacht werden.

Chloroplasten sind wegen ihres hohen pH-Wertes eine wirkungsvolle Senke für Sulfit.



Das Sulfat wird in den **Vakuolen** z. B. als MgSO_4 „entsorgt“ (akkumuliert). Das erklärt auch, warum eine SO_2 -Einwirkung mit Mg-Mangel gekoppelt sein kann, weil dadurch auch das vorhandene Mg gebunden wird.

Die reduktive Entgiftung erzeugt essentielle Verbindungen

Der reduktive Weg umgeht das Versauerungsproblem, indem der Schwefel auf die Stufe von H_2S reduziert wird: Das in der Zellwand gebildete Sulfid bzw. Sulfat wird in den Chloroplasten unter Energieaufwand - und mit Hilfe von H^+ -Ionen (Verbrauch von H^+ !) - zu H_2S und Sauerstoff umgewandelt (bevorzugt in jungen Blättern). Ein eleganter Weg ist die Umwandlung der im Zuge der Reduktion ebenfalls gebildeten SH-Gruppen von Cystein bzw. von Glutathion.

Als erstes Reaktionsprodukt entsteht aus Sulfat und ATP (Adenosintriphosphat) mit Hilfe der ATP-Sulfurylase das APS (**Adenosin-phosphosulfat**). Das ist Sulfat in einer energiereicheren und damit in der Zelle leichter umsetzbaren Form.

Der entstandene **Protein-Sulfidkomplex** (C-S-SO_3^-) wird über Ferredoxin (Fd_{red} ; Fe- und S-hältiges Protein, das eine Schlüsselrolle in der Photosynthese hat und als Elektronenüberträger fungiert) über Sulfid zu Sulfid (C-S-S^-) reduziert.

Durch Übertragung auf o-Acetylserin entsteht die Aminosäure **Cystein** und weiter die Aminosäure Methionin und das Tripeptid Glutathion. Aus diesen Komponenten können Proteine synthetisiert werden. Methionin ist auch eine Vorstufe zu Ethen.

Wenn mehr Reduktionskraft als verfügbare Kohlenstoffquellen vorhanden ist, kann der Schwefel aus C-S-S^- zu H_2S reduziert werden, das als Gas aus der Zelle diffundieren kann (etwa 10 % des SO_2 ; Abbildung 6-4).

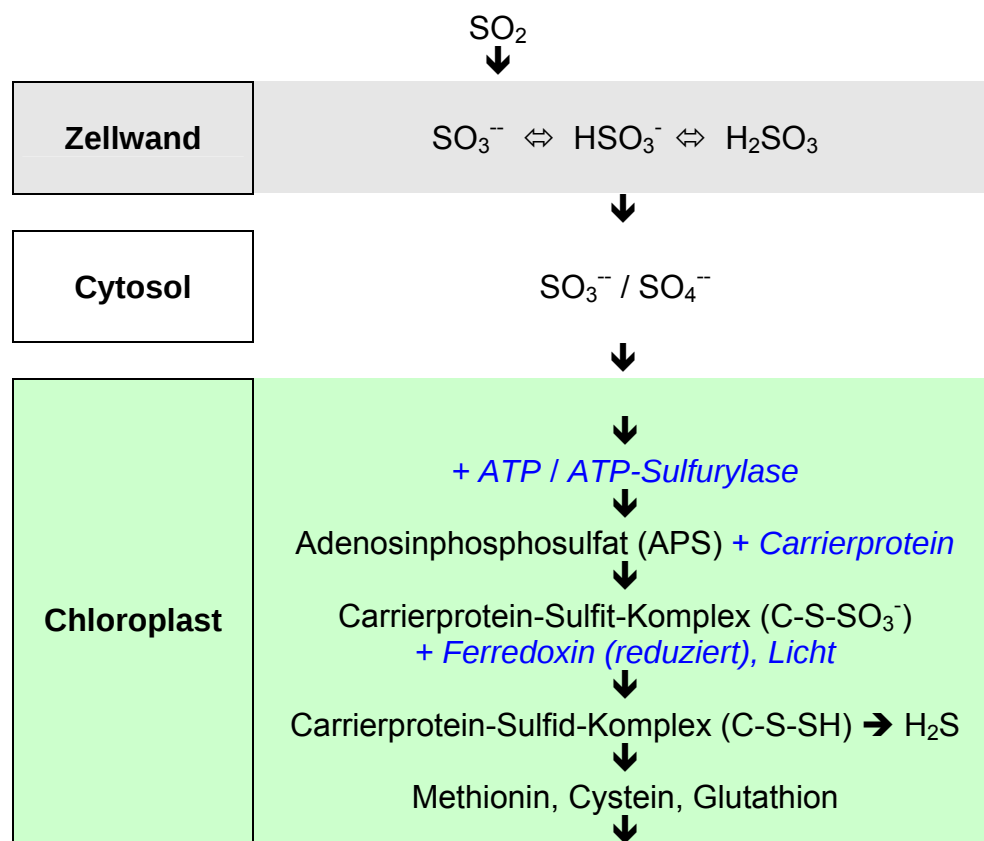


Abbildung 6-4: Reduktive Entgiftung von SO_2 in den Chloroplasten (grünes Feld; nach Larcher 2003). SO_2 ionisiert zunächst in der Zellwand (grau unterlegt) bzw. im Cytosol. Die Entgiftung ist energieaufwändig und erfordert zunächst ATP. Die Elektronen für die reduktive Entgiftung stammen aus der photolytischen Wasserspaltung in der Photosynthese.

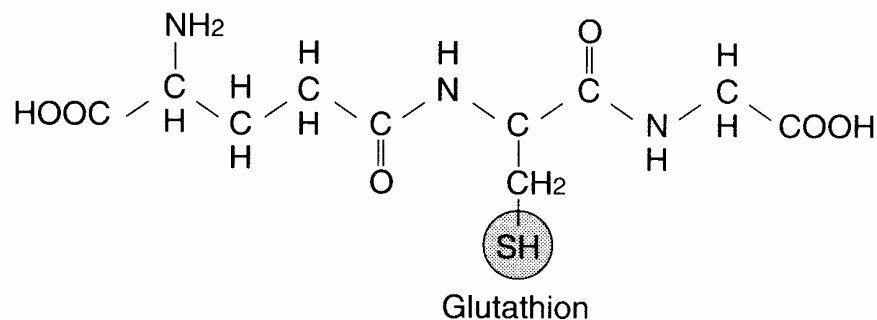


L-Cystein



L-Methionin

Das Tripeptid **Glutathion** (γ -glu-cys-gly) ist ein wichtiges Antioxidans. Es entgiftet in der reduzierten Form Ozon und seine Reaktionsprodukte. Es ist der Hauptpool des Nichtprotein-SH (90 %) in der Pflanzenzelle (Cystein: weniger als 10 %). Glutathion kann auch Schwermetalle und niedermolekulare Chlorkohlenwasserstoffe entgiften.



Werden diese Mechanismen überfordert, kommt es zu Schäden, die ganze Waldbestände erfassen können (Abbildung 6-5). Krautige Pflanzen, die fortlaufend neue Blätter bilden, sind weniger gefährdet als immergrüne Nadeln von Koniferen, die bei Fichten z. B. bis zu 10 Jahre alt werden können.

Abbildung 6-5: SO₂-geschädigte Fichten.

In extremen „Rauchschadensgebieten“ wie dem Riesengebirge oder dem Erzgebirge (Ende des vorigen Jahrhunderts) haben nur die SO₂-widerstandsfähigsten Bäume überlebt.

6.6. Sichtbare Wirkungen auf Pflanzen

SO₂ und Sulfit erzeugen unspezifische Symptome

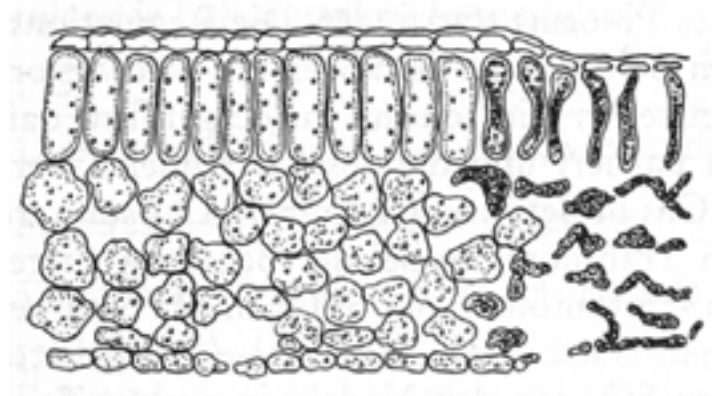
- Gelbe bis braune Flecken-, Rand- und Spitzennekrosen an Laubblättern (Abbildung 6-6 und Abbildung 6-7) sowie Spitzennekrosen an Koniferennadeln bei hohen Konzentrationen
- Chronische Schädigungen: Kurztriebzigkeit und Kurznadeligkeit nach lang anhaltenden Einwirkungen relativ geringer Konzentrationen

Wirkungsindikatoren: Rotklee, Luzerne, Buschbohne, Flechten, Zitterpappel. Nach Kurzzeitbegasungen mit hohen Konzentrationen reagieren Lärche, Weißkiefer und Fichte sehr empfindlich, Schwarzkiefer und Winterlinde empfindlich; Eschenahorn und Platane sind relativ tolerant.

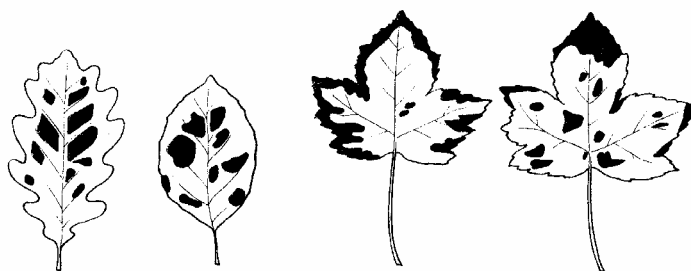
Neben den häufig sehr SO₂-empfindlichen Flechten (Gallertflechten), die als Zeigerorganismen für saure Depositionen dienen, gibt es auch SO₂-verträgliche Flechten in der Nähe von Vulkanen und Schwefelquellen.

Akkumulationsindikatoren: Fichte, Kiefer, Welsches Weidelgras.

Abbildung 6-6: Zerstörung von Blattzellen durch SO₂.



Obere Reihe: Traubeneiche,
Rotbuche, Bergahorn.



Mittlere Reihe: Birke, Dahlie,
Lupine, Luzerne, Raps.



Untere Reihe: Rotklee,
Weidelgras, Pappel.



Abbildung 6-7: Akute SO₂-Schäden: Nekrotische Flecken, Rand- und Spitzennekrosen (schematisch; Dässler 1991).

6.7. Konzentrationen in der Luft und in Blattorganen

Luft: Die SO₂-Konzentrationen haben, bedingt durch die Emissionsminderungen seit dem Beginn der 1980er Jahre in Österreich, stark abgenommen. Jahresmittelwerte liegen in ländlichen Gebieten bzw. Reinluftgebieten Österreichs heute meist deutlich unter 20 ppb; wirkungsbezogene Immissionsgrenzwerte (siehe Anhang 5-1) werden praktisch nicht mehr überschritten. Die registrierende Messung beruht auf dem Prinzip der UV-Fluorimetrie, integrierende Messungen werden mit Passivsammlern durchgeführt.

Konzentrationen über 8 ppb können pflanzenschädigend wirken (Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1: SO₂-Konzentrationen in der Luft, oberhalb derer Schädigungen an Pflanzen auftreten können (Richtwerte).

Mittel	ppb
Halbstundenmittel	30
Tagesmittel	20
Jahresmittel	8

Die **Freilandeinträge** von Sulfatschwefel betragen in Österreich meist zwischen 2 und 15/20 kg ha⁻¹ a⁻¹.

Blattorgane: Die natürlichen Schwefelgehalte liegen je nach Nadeljahrgang unter 0,08 bis 0,14 % S, bei Immissionseinwirkungen können etwa 0,5 % erreicht werden.

Überschreitungen der Grenzwerte gemäß Zweiter Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen (Tabelle 6-2) werden auch heute noch registriert.

Die chemische Analyse erfolgt durch Verbrennung getrockneter und gemahlener Proben im Sauerstoffstrom und Messung der IR-Absorption durch das gebildete SO₂ mittels eines LECO-Gerätes.

Tabelle 6-2: Grenzwerte der Zweiten Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen, bezogen auf Trockensubstanz.

Nadeljahrgang 1	0,08 %
Nadeljahrgang 2	0,11 %
Nadeljahrgang 3	0,14 %

Sichtbare Schäden an Fichtennadeln sind oberhalb eines Gehaltes von 0,16 % S zu erwarten. Ein Schaden ist im Bedarfsfalle durch dendrometrische Verfahren (Jahrringanalyse) nachzuweisen.

Mangel bei Fichten tritt bei Gehalten unter 0,045 % S ein; derart tiefe Werte wurden aber in Österreich noch nicht gefunden.

Bewertung: Die Bedeutung des SO₂, welches im Zuge der Industrialisierung in Europa zum wichtigsten Luftschadstoff wurde, hat besonders in den 80er und 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts stark abgenommen. Immissionseinwirkungen sind lokal aber immer noch nachweisbar. In Entwicklungsländern bzw. vor allem in China und Indien sind SO₂-Emissionen jedoch stark ansteigend.



Treshow (1986), Wellburn (1988), Hock und Elstner (1995), Hippeli und Elstner (1996), DeKok und Stulen (1998), Guderian (2000), WHO (2000), Elling et al. (2007).

Fragen zu Kapitel 6

- Wie kommt es zu Randnekrosen nach akuter SO₂-Einwirkung?
- Grundsätzliche Giftwirkungen von SO₂.
- Wie funktionieren die wesentlichen Wege der Entgiftung von SO₂?
- Warum kann die Einwirkung von SO₂ Nährstoffmangel hervorrufen?
- Warum ist SO₂ heute global gesehen noch immer ein Problem?

7. Schwefelwasserstoff – übel riechend und giftig

Schwefelwasserstoff (H_2S) spielt eine große Rolle im globalen Schwefel-Kreislauf. Er ist weniger pflanzengiftig als SO_2 , HF und Ozon.

7.1. Quellen

Anthropogene Quellen sind die Chemische Industrie, Teerdestillation, Zellstoff- und Viskoseseideherzeugung, Koksherstellung, Erdöl- und Erdgasverarbeitung, Kläranlagen, Deponien und die Stahlerzeugung.

Natürliche Quellen sind „Schwefelquellen“, Vulkane, Eiweißzersetzung, Sümpfe und Jauchegruben. Über 7 % der natürlichen S-Emissionen werden von Pflanzen als Stoffwechselprodukt abgegeben.

Senken: Oxidation, trockene Deposition (Boden, Vegetation).

7.2. Physikalische Eigenschaften

H_2S ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes, stark giftiges, brennbares Gas. In Wasser lösen sich bei 20 °C 2,6 Liter H_2S (nur 1/15 von SO_2).

7.3. Chemische Eigenschaften

H_2S ist in wässriger Lösung eine sehr schwache zweibasige Säure und wird in Gegenwart von Licht und Sauerstoff zu Schwefel oxidiert. Es ist bestrebt, Metalle zu binden; die meisten Metallsulfide sind schwer löslich, Alkalisulfide hingegen sind leicht löslich. H_2S ist sowohl im gasförmigen als auch im gelösten Zustand ein mittelstarkes Reduktionsmittel, das lebhaft mit Fluor, Chlor und Brom reagiert. Die Verweilzeit in der Atmosphäre beträgt $\frac{1}{2}$ bis 2 (4) Tage. Weitere reduzierte S-Verbindungen sind Carbonylsulfid (COS), Schwefelkohlenstoff (CS_2) und Dimethylsulfid (DMS; CH_3-S-CH_3).

In der Atmosphäre wird H_2S z. B. durch OH^* , Sauerstoff und HO_2^* zu SO_2 oxidiert, welches weiter zum Sulfat reagieren kann.

Für Pflanzen ist H_2S toxischer als für den Menschen.

7.4. Aufnahme und Umsetzungen in Pflanzen

Pflanzen können sowohl Senke als auch Quelle für H_2S sein. Senke, wenn es über die Stomata aufgenommen und metabolisiert wird; Quelle, wenn nach Einwirkung hoher Konzentrationen von SO_2 oder von Sulfid in geringem Umfang H_2S gebildet und aus den Blättern emittiert wird (siehe Kapitel 6.6). H_2S wird über die Stomata aufgenommen. Die Giftwirkung beruht zum Teil auch auf der Bindung essentieller Metalle. Zu den Umsetzungen von Schwefelverbindungen in der Zelle siehe Kapitel 6.

Wegen seiner Eigenschaft, Schwermetalle in wenig lösliche Sulfide zu verwandeln, hemmt H_2S die Assimilation und Atmung (letztere durch Bindung von Eisen).

7.5. Entgiftung und Metabolisierung

Zunächst entsteht nach der Aufnahme über die Spaltöffnungen Sulfid, das mittels Cystein-Synthase (das Enzym, das die Bildung des Cysteins katalysiert; es kommt in Chloroplasten, dem Hauptort der Sulfatreduktion und der Cystein/Glutathionsynthese, und im Cytosol vor) zur Aminosäure Cystein und in weiteren Schritten zu Glutathion umgewandelt werden kann. Dieses wandert als solches in die Wurzel (siehe Abbildung 7-1).

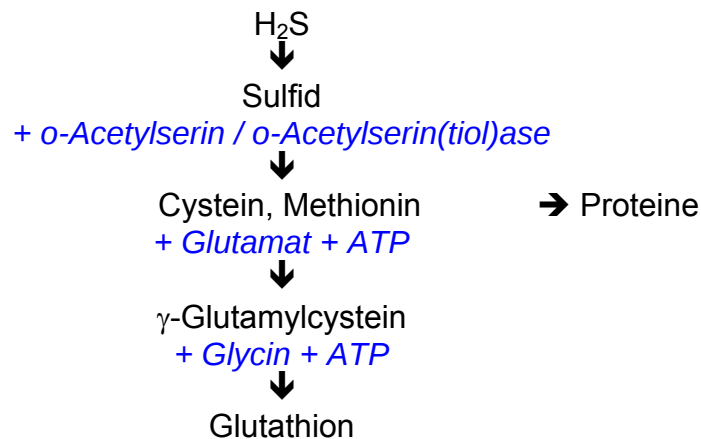


Abbildung 7-1: Die Entgiftung von H₂S in der Pflanze (am Beispiel der Blätter von Zwiebel).

Die Umsetzungen des H₂S in Blattorganen entsprechen weitgehend jenen des SO₂ bzw. Sulfat (stark vereinfacht nach DeKok et al. 1998). Sulfid wird im Spross auch durch Reduktion von Sulfat und Sulfit gebildet. Bei der Entgiftung werden zelleigene Verbindungen wie Glutathion gebildet. Die Umsetzungen erfordern Energie in Form von ATP.

Bei längerer H₂S-Exposition wird Schwefel in Form von Thiolen in Blattorganen akkumuliert, wobei der Thiolgehalt auf ein Mehrfaches ansteigen kann. Eine hohe Cysteinsynthase-Aktivität ist mit einer hohen Sulfidtoleranz verbunden. Die Akkumulation in Form von Thiolen wird nicht nur durch das aufgenommene H₂S gesteuert, ein Teil des Schwefels wird auch für den Aufbau der Zellsubstanz verwendet. Überschüssiger Schwefel wird in Form von Sulfat in der Vakuole abgelegt. Beide Reaktionen erhöhen somit den Schwefelgehalt der Blattorgane.

H₂S kann die Membranpermeabilität und die Keimung negativ beeinflussen. Auch die Funktion der Spaltöffnungen und der Abbau von Kohlenhydraten wird beeinträchtigt.

Die Aufnahme von H₂S über Blätter drängt die Sulfat-Aufnahme über die Wurzel zurück. Bei Schwefelmangel kann via Stomata aufgenommener H₂S Schwefelmangelerscheinungen aufheben; in geringen Konzentrationen kann H₂S deshalb das Wachstum stimulieren. Als Form der Nährstoffzufuhr hat H₂S jedoch keine Bedeutung, weil die hierfür erforderlichen Konzentrationen von zirka 200 ppb in der Regel nicht erreicht werden und schon ziemlich nahe an der Toxizitätsschwelle liegen.

Aufnahme über die Wurzeln: Durch die Wurzel wird Schwefel aus dem Boden in Form von Sulfat aufgenommen und via Sulfit und Sulfid in Cystein und Glutathion übergeführt (vgl. Kapitel 6).

7.6. Sichtbare Wirkungen auf Pflanzen

H₂S greift wie SO₂ Chlorophyll bzw. die Chloroplasten an. Infolge dessen wird die Photosynthese und das Wachstum verschiedener Pflanzen gehemmt. Als unmittelbar sichtbare Symptome treten – ähnlich wie bei SO₂ - Blattnekrosen an Spitzen und Rändern sowie nekrotische Läsionen auf.

Bereits 300 ppb können Pflanzen schädigen und sichtbare Symptome – z. B. fahlgelbe Flecken, metallischer Glanz, Nekrotisierung und Blattverfärbungen von der Blattspitze her - sowie Blattfall hervorrufen, aber meist erst, wenn H₂S bereits geruchlich wahrnehmbar ist. Auch Welkeerscheinungen ohne typische Blattverfärbungen wurden bereits festgestellt. H₂S ist weniger giftig als SO₂.

Wirkungsindikatoren: Douglasie, Spinat; empfindlich sind ferner Tabak, Rettich, Klee, Gladiole und Sojabohne. Wenig empfindlich sind hingegen Apfel, Kirsche und Erdbeere.

7.7. Konzentrationen in der Luft und in Blattorganen

Luft: H₂S wird in Österreich heute nicht mehr gemessen. In den Jahren 1987 - 1992 wurde in Lenzing/OÖ. nahe eines H₂S-Emittenten Jahresmittelwerte zwischen 9 und 35 ppb registriert. Schädigend können bereits Konzentration von 30 ppb wirken (Tabelle 7-1). Gesetzliche Grenzwerte zum Schutz der Vegetation gibt es in Österreich und in der Europäischen Union nicht.

Tabelle 7-1: H₂S-Konzentrationen, oberhalb derer Schädigungen an Pflanzen auftreten können (Richtwerte).

Mittel	ppb
Halbstundenmittel	300
Jahresmittel	30

Blattorgane: Zu Schwefelkonzentrationen in Blattorganen siehe Kapitel 6.8.

Bewertung: H₂S spielt zwar im globalen Schwefel-Kreislauf eine große Rolle, hat aber für die Vegetation als pflanzentoxischer Schadstoff relativ wenig Bedeutung.



Wellburn (1988), Hippeli und Elstner (1996), DeKok und Stulen (1998).

Fragen zu Kapitel 7

- *Welche Bedeutung kann die Bindung von Schwermetallen durch H_2S im Stoffwechsel haben?*
- *Wo liegen die Gemeinsamkeiten in der Giftwirkungen von H_2S und SO_2 ?*
- *Wie ist die Giftwirkung des H_2S im Vergleich zu SO_2 einzuschätzen?*

8. Stickstoffoxide – Radikale, Radikalbildner und „Überdünger“

Stickstoff ist ein Hauptnährstoff und in Proteinen zu 16 % enthalten. Ein Überschuss führt zu einer Eutrophierung von Ökosystemen. Stickstoffoxide ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) sind direkt als saure Luftschadstoffe und indirekt als Vorstufen des Ozons relevant. Lachgas (N_2O) wird im Kapitel 14.6 behandelt.

Während SO_2 an Bedeutung abgenommen hat, nehmen die Emissionen von NO_x in Österreich wieder zu.

8.1. Quellen

Anthropogene Quellen sind die Dünger-, Salpetersäure- und Schwefelsäureherstellung, die Verbrennung fossiler Brennstoffe, die Biomasseverbrennung, der Düngereinsatz und die Oxidation von NH_3 .

Bei der Verbrennung entsteht primär NO vor allem aus dem Luftstickstoff (N_2 ist die stabilste Stickstoffverbindung), aber auch aus dem Brennstoff selbst. Als NO_y wird die Summe der Stickstoffoxide ($\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_5$, HNO_3 , HNO_2 , Nitrat, PAN, aber nicht N_2O = Lachgas) bezeichnet.

Natürliche Quellen von gasförmigen Stickstoffverbindungen sind Ozeane, Böden (NO_x bzw. N_2O durch Nitrifikation und Denitrifikation; im Zuge der Denitrifikation werden global mehr als 100 Mio. Tonnen gebildet) und Blitze (NO_x). Auch Pflanzen können NO_x emittieren, wenn die Außenkonzentrationen entsprechend gering sind.

Die globalen Stickstoffemissionen liegen in der Größenordnung von 55 Mio. Tonnen p. a. (die Schätzungen liegen sehr weit auseinander). Die NO_x -Emissionen in Österreich betrugen 247.800 Tonnen im Jahre 1980 und 225.060 Tonnen im Jahre 2005; die Tendenz bis 1995 ist abnehmend, danach aber wieder zunehmend.

Senken sind Böden, die Vegetation bzw. trockene, nasse und okkulte Deposition.

8.2. Physikalische Eigenschaften

Stickstoffmonoxid (NO) ist ein farbloses, giftiges Gas, das in Wasser nur wenig löslich ist (0,07 Raumteile in einem Raumteil bei 0 °C). Es dimerisiert nur im flüssigen bzw. festen Zustand.

Stickstoffdioxid (NO_2) ist ein braunrotes, charakteristisch riechendes, äußerst korrosives, hochgiftiges Gas. Mit zunehmender Temperatur zerfällt es zu NO und Sauerstoff, bei 650 °C ist der Zerfall vollständig. Es löst sich besser in (Zellwand-)Wasser als NO, weist jedoch nur 7 % der Löslichkeit des SO_2 auf. Die Depositionsgeschwindigkeit auf der Vegetation ist mit rund 1 cm s^{-1} wesentlich größer als jene von NO, weil auch die Aufnahmerate durch die Pflanze höher ist; dies hängt auch mit seiner besseren Wasserlöslichkeit zusammen. Die Absorptionsrate ist 3-20x höher als jene von NO.

NO und NO_2 sind keine „Treibhausgase“, aber „indirekte Treibhausgase“, weil sie die Bildung des Treibhausgases Ozon fördern.

8.3. Chemische Eigenschaften

NO zerfällt bei 450 °C in N₂ und O₂. Es hat ein großes Bestreben, mit Sauerstoff NO₂ zu bilden, wobei braune Dämpfe entstehen. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich die exotherme Reaktion $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$ nach links; oberhalb von 650 °C reagiert NO nicht mehr mit Sauerstoff. Durch starke Oxidationsmittel kann NO zu Salpetersäure oxidiert werden. Das primär erzeugte NO wird mit zunehmender Entfernung vom Emittenten in NO₂ umgewandelt. Die Verweilzeit liegt zwischen 3 und 6 Tagen.

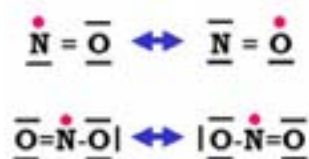
NO₂ ist ein kräftiges Oxidationsmittel, das die Verbrennung unterhält.

NO und NO₂ sind zwei „relativ stabile“ Radikale

Sowohl NO als auch NO₂ sind freie Radikale, also Verbindungen mit ungepaarten Elektronen. Sie sind nicht so kurzlebig wie andere Radikale, weil sie sich durch mesomere Zustände stabilisieren. Trotzdem sind sie, vor allem NO₂, reaktionsfreudig. NO₂ ist giftiger als das primäre Verbrennungsprodukt NO und weniger giftig als SO₂.

Die mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre kann bis zu 10 Tagen betragen.

Die Radikale NO und NO₂ und ihre „mesomeren Zwischenzustände“:



(das NO₂-Molekül ist in Wirklichkeit gewinkelt)

8.4. Aufnahme und Umsetzungen in Pflanzen

NO₂ wird vor allem über die Stomata aufgenommen. Durch die Kutikula dringt es deutlich leichter als SO₂ und O₃. Im Blatt passiert es das Plasmalemma und bildet in der wässrigen Phase Nitrit, das eigentlich toxische Ion.

In wässriger Lösung disproportioniert NO₂ auf der Blattoberfläche zu Nitrit und Nitrat. Nach der Aufnahme über die Blattoberfläche können diese Ionen direkt auf die Epidermis und weitere Zellverbände wirken.

Zunächst können durchaus positive Effekte auftreten: Bei geringer Dosierung kann die Photosynthese durch gesteigerte Chlorophyllsynthese und Chloroplastenbildung stimuliert werden. Bei N-Mangel kann NO_x auch als Dünger fungieren, sofern die Pflanze die toxischen Wirkungen beherrschen kann. Bei höherer Dosierung überwiegen jedoch negative Effekte. NO_x beansprucht als Oxidationsmittel das antioxidative System (siehe Kapitel B.7). Sekundäre Schäden entstehen, wenn ein erhöhter Kationenbedarf induziert wird, der nicht gedeckt werden kann.

Nitrit scheint die eigentlich toxische Komponente zu sein

Im Zellwasser entsteht aus NO_x Salpetrige Säure (NO_2^- und H^+), welche das alkalische Stroma ansäuert. Durch die Bindung von Nitrit an enzymatische SH-Gruppen werden Proteine geschädigt und Enzyme gehemmt (z. B. wird die Lipidsynthese gehemmt), die Verschiebung des pH-Wertes greift in den Protonengradient der Chloroplasten ein.

Spaltung von C=C-Doppelbindungen

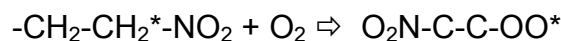
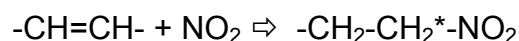
In der Zelle werden - zumindest bei höheren NO_x -Konzentrationen - Lipid-Doppelbindungen peroxidiert, wenn Wasserstoffatome durch NO_2 angezogen werden. Die Peroxide setzen – ähnlich wie Ozon - in der Zelle radikalische Kettenreaktionen in Gang. Aus NO_2 entstehen bei dieser Reaktion in der Zelle H_2O_2 sowie oxidierende Radikale wie das Superoxidanionradikal ($\text{O}_2^{\bullet-}$) und das $\text{OH}^{\bullet}$ -Radikal.

Dabei wird zunächst in zwei Teilreaktionen ein H-Atom aus dem Kohlenwasserstoff entfernt:



Dann leitet das Radikal $\text{-CH=CH}^{\bullet}\text{-CH-}$ in Gegenwart von Sauerstoff eine Kettenreaktion ein, wobei $\text{-COO}^{\bullet}\text{-C-C-}$ als Zwischenprodukt entsteht (an die C-Atome sind – ebenso wie bei den folgenden Gleichungen - noch H-Atome gebunden).

Auch die **Addition** von NO_2 , gefolgt von einer Reaktion mit Sauerstoff und einer Kettenreaktion, ist möglich. Dabei entstehen Peroxide mit Nitrogruppen:



8.5. Reduktive Entgiftung und Metabolisierung

NO_x kann wie SO_2 bis zu einem gewissen Grad in pflanzeigene Aminosäuren umgewandelt und so entgiftet werden. Im Gegensatz zum SO_2 spielt beim NO_x nur die reduktive Entgiftung eine Rolle. Die Toleranz hängt von der Kapazität der Nitratassimilation ab. Im Dunklen ist die Empfindlichkeit gegenüber NO_x erhöht.

Im Apoplasten kann NO_2 mittels Ascorbat zum Nitrit bzw. HNO_2 (salpetrige Säure) reduziert werden. Auch im **Cytoplasma** wird Nitrit gebildet, und zwar mittels Nitratreduktase. In den **Chloroplasten** erzeugen Nitritreduktasen Ammonium, das weiter zu Glutamin, Glutaminsäure und schließlich zu Aminosäuren und Proteinen umgewandelt werden kann.

Nitratassimilation und NO_x-Entgiftung brauchen Energie

NO_x wird in den Chloroplasten entgiftet, indem es zu „zelleigenem“ Glutamin umgewandelt wird. Die Umwandlung von Glutamat in Glutamin erfordert Energie in Form von ATP, die Umwandlung von Glutamat in Aminosäuren in Form von NAD(P)H bzw. Ferredoxin. Die Nitritreduktase erzeugt im Licht aus Nitrit und Wasser Ammonium und OH⁻-Ionen (und Sauerstoff), was zu einer vorübergehenden Alkalisierung führt (Abbildung 8-1). Säure stört die Entgiftung. Daher verstärkt SO₂ die Wirkung von NO_x; zudem hemmt SO₂ die Nitratreduktase, was den synergistischen Effekt dieser beiden Gase erklärt.

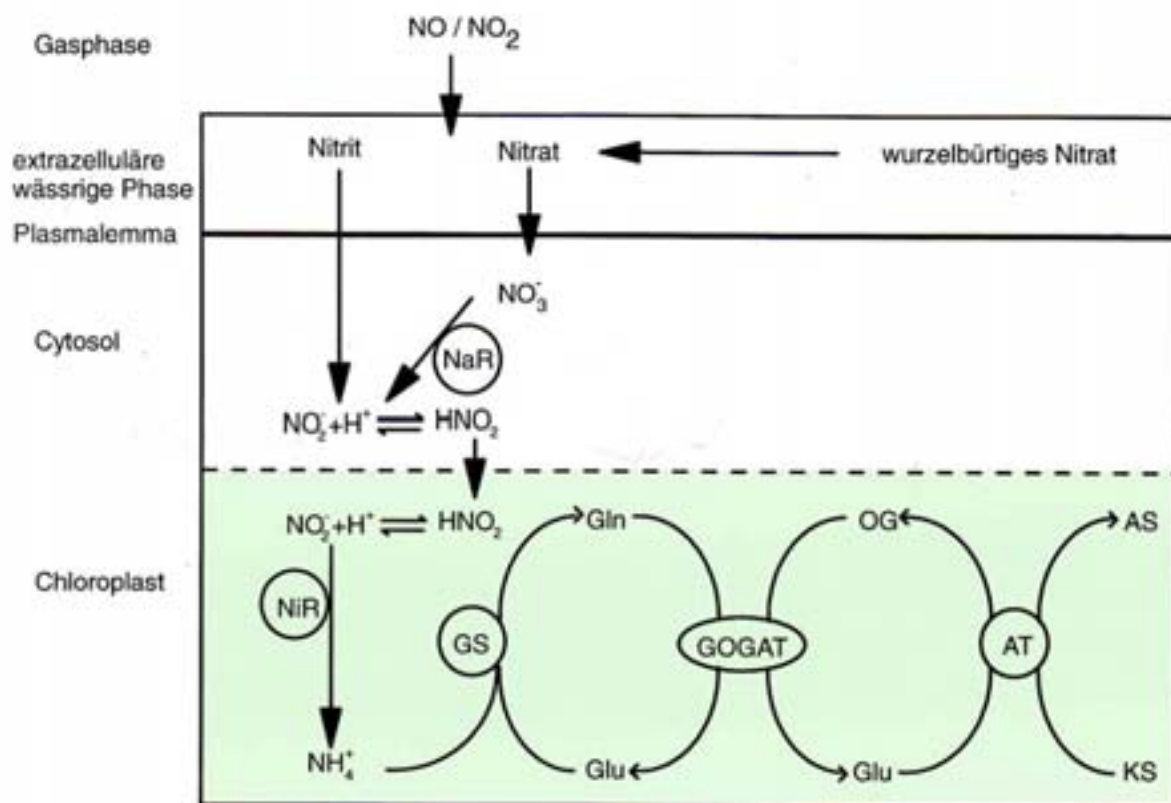


Abbildung 8-1: Entgiftung von Stickstoffoxiden (Guderian 2001).

Die reduktive Entgiftung erzeugt aus dem toxischen NO_x brauchbare Stoffwechselprodukte.

AS	Aminosäure
AT	Aminotransferase
KS	Ketosäure
Gln	Glutamin: CO-NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH-NH ₂ -COO ⁻
Glu	Glutamat: COO ⁻ -CH ₂ -CH ₂ -CH-NH ₂ -COO ⁻
GOGAT	Glutamatsynthase
GS	Glutaminsynthase
NaR	Nitratreduktase
NiR	Nitritreduktase
OG	2-Oxoglutarat COO ⁻ -CH ₂ -CH ₂ -CO-COO ⁻

Die Entgiftung des NO_x und seiner Folgeprodukte funktioniert in der Dunkelheit und bei Kälte schlechter als bei Licht. Deshalb müssen wirkungsbezogene

Immissionsgrenzwerte für den Winter ebenso niedrig angesetzt werden wie für die Vegetationsperiode und nicht höher.

8.6. Sichtbare Wirkungen auf Pflanzen

NO_x-Wirkungen an Nadeln

- Rotbraune Verfärbungen (Abbildung 8-2)
- Chlorotische Verbräunung

NO_x-Wirkungen an Blättern

- Interkostale Nekrosen und nekrotische Flecken auf beiden Blattseiten (bifaziale Nekrosen), Schädigung v. a. des Mesophylls, Quellung der Chloroplasten, die sich gelblich verfärben und allmählich mit dem sich zersetzenden Plasma zu einer homogenen Grundmasse verschmelzen; Plasmolyse
- Ausbildung chlorotischer Bereiche
- Wasserflecken
- Blattspitzennekrosen (Abbildung 8-2)



Abbildung 8-2: Akute NO_x-Schäden. Von links: Flecken- und Randnekrosen an Rotbuche (schematisch), Spitzennekrosen an Tanne und Kiefer, Fleckenbildung an Tabak.

Die Symptome nach Einwirkungen hoher Dosen ähneln jenen des SO₂.

Wirkungsindikatoren: Spinat, Sellerie, Tabak, Petunia-Hybride

Akkumulationsindikatoren: Fichte und Buche (bedingt)

8.7. Konzentrationen in der Luft und in Blattorganen, Einträge

Luft: In Österreich haben sich gemäß den NO_x-Emissionsminderungen zwischen 1980 und 1995 die Konzentrationen in der Luft verringert. Die mittleren Konzentrationen (Jahresmittel) liegen in österreichischen Waldgebieten heute meist unter 10 ppb; Überschreitungen der wirkungsbezogenen Grenzwerte kommen noch im Nahbereich von Hauptverkehrswegen (Inntalautobahn) vor. Die registrierende

Messung von NO_x beruht auf dem Prinzip der Chemolumineszenz, die bei der Reaktion von NO und Ozon entsteht.

Schädigungen an der Vegetation können oberhalb von 15 ppb auftreten (Tabelle 8-1).

Tabelle 8-1: NO_2 -Konzentrationen, oberhalb derer Schädigungen an Pflanzen auftreten können (Richtwerte).

Mittel	ppb
Halbstundenmittel	100
Tagesmittel	40
Jahresmittel	15

Blattorgane: Angaben zu N-Konzentrationen in Blattorganen, die auf Mangel bzw. auf Immissionseinwirkungen schließen lassen, sind in Kapitel 9.8 enthalten. Die chemische Analyse beruht auf der Messung der Wärmeleitfähigkeit des N_2 im Verbrennungsgas der getrockneten Probe, welches im Heliumstrom nach Reduktion der entstehenden Stickstoffoxide entsteht.

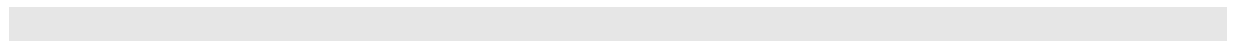
Einträge: Die Stickstoff-Einträge durch nasse Freilanddeposition liegen in Österreich (Level II Messnetz) im langfristigen Mittel zwischen 5 und 8 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ und können 20 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ übersteigen. Im Freiland überwiegt in Österreich der Ammoniumstickstoff-Eintrag gegenüber dem Nitratstickstoff-Eintrag (unter dem Kronendach ist es umgekehrt, weil Ammonium bevorzugt von der Baumkrone absorbiert wird). Die trockene Deposition von NO_x kann 2 bis über 10 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ betragen. In den Benelux-Ländern ist der Stickstoffeintrag u. a. aufgrund der Agrarwirtschaft noch wesentlich höher. In Nebellagen (Berglagen) kann die okkulte Deposition die Summe aus nassem und trockenem Eintrag um rund 25 % erhöhen.

Bewertung: Aufgrund ihrer direkten und indirekten Wirkungen haben Stickstoffoxide weiterhin große Bedeutung für die Vegetation: Einerseits werden NO_x -Grenzwerte im Nahbereich von Hauptverkehrswegen punktuell überschritten, andererseits treten großflächig Überschreitungen von Critical Loads (Eutrophierung) in Österreich, aber vor allem in den Benelux-Ländern und Deutschland, auf.



Wellburn (1988), Österreichische Akademie der Wissenschaften (1987), Hock und Elstner (1995), Hippeli und Elstner (1996), DeKok und Stulen (1998), WHO (2000), Guderian (2001), Elling et al. (2007).

Fragen zu Kapitel 8

- *Grundsätzliche Giftwirkungen und Entgiftungswege von NO₂.*
 - *Wie unterscheidet sich prinzipiell die Entgiftung von NO₂ im Vergleich zu SO₂?*
 - *Warum kann die Einwirkung von NO₂ Ernährungsprobleme hervorrufen?*
 - *Worin bestehen die indirekten Wirkungen von Stickstoffoxiden auf die Biosphäre?*
 - *Warum ist NO₂ als Giftstoff für Pflanzen relevanter als NO?*
- 

9. Ammoniak – in der Luft alkalisch, im Boden versauernd

Ammoniak (NH_3) ist das einzige pflanzenrelevante alkalische Gas. Es entsteht hauptsächlich bei der Intensivtierhaltung und bei der Düngung. NH_3 und NH_4^+ (NH_y) sowie NO_3^- tragen gemeinsam zur Eutrophierung und Versauerung von Ökosystemen bei.

9.1. Quellen

Anthropogene Quellen: Globale Hauptquellen sind vor allem die Landwirtschaft (Intensiv-Viehhaltung, Entstehung aus Harnstoff $\text{CO}-(\text{NH}_2)_2$) bzw. die Düngung, gefolgt von Verbrennungsvorgängen (Biomasseverbrennung, Waldbrände, industrielle Prozesse, KFZ-Verkehr). Weiters wird NH_3 beim DENOX-Verfahren zur Entstickung von Abgas eingesetzt und auch zum Teil wieder emittiert. Im KFZ-Abgas entsteht ebenfalls NH_3 ; der Dreiwegkatalysator erzeugt, verglichen mit NO_x , anteilig mehr NH_3 : 1 bis 170 mg pro Kilometer). Weitere Quellen sind die Leuchtgas- und Koksgewinnung und die Herstellung von Düngern.

Natürliche Quellen sind die Zersetzung von Eiweiß und Harnstoff. Auch der Boden kann eine NH_3 -Quelle sein (Produkt der Nitrat- / Nitritreduktion). Sogar Pflanzen können Ammoniak emittieren.

Global tragen die anthropogenen und natürlichen NH_3 -N-Emissionen zu mehr als 40 % zur Gesamtstickstoffemission bei. 2005 wurden in Österreich 63.940 Tonnen NH_3 emittiert, die Tendenz ist seit 1980 etwa gleich bleibend. Der Wirkungsradius um einen Emittenten ist 4 - 5 km (ähnlich HF). Die Konzentrationen in der Luft zeigen, bedingt durch den Düngereinsatz, ein Frühjahrs- oder Sommermaximum. Im Zuge der Transmission wird es zu NH_4^+ -Aerosolen umgewandelt, die als solche großräumig verfrachtet werden können.

9.2. Physikalische Eigenschaften

NH_3 ist ein farbloses, stechend riechendes Reizgas. Die Geruchsschwelle beträgt 33 mg m^{-3} ; in diesen Konzentration wirkt es bereits hoch pflanzentoxisch.

9.3. Chemische Eigenschaften

NH_3 löst sich leicht in Wasser und wirkt schwach basisch und kann relativ leicht zu Stickstoff und Wasser oxidiert werden. Es ist kein Treibhausgas. Die mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre liegt zwischen 2 und 14 Tagen.

9.4. Aufnahme und Umsetzungen in Pflanzen

Die Vegetation als Senke für NH_3

NH_3 wird nach seiner Emission schnell als NH_3 und NH_4^+ auf Blattoberflächen deponiert. Pflanzen nehmen NH_3 hauptsächlich nach der trockenen Deposition als NH_3 , aber auch gelöst im Wasserfilm durch die Stomata als NH_4^+ auf. Auch die Abwaschung von der Blattoberfläche und ein Weitertransport in den Boden ist

möglich. Der Weitertransport folgt vom Apoplasten zum Cytoplasma des Mesophylls, wo die Assimilation von NH_4^+ durch die Glutamatsynthetase in Aminogruppen in den Plastiden stattfindet.

Böden und Pflanzen als NH_3 -Quelle

Böden werden nach einer intensiven N-Düngung und bei entsprechend hohen Boden-pH-Werten zur NH_3 -Quelle. Pflanzen können unter besonderen Voraussetzungen – bei hohen Innenkonzentrationen aufgrund eines alterungsbedingten Eiweißabbaues und unter Reinluftverhältnissen – zu einer NH_3 -Quelle werden.

9.5. Aufnahme und Umsetzungen in Pflanzen

NH_3 und NH_4^+ können ober- und unterirdisch aufgenommen werden

Aufnahme durch das Blatt: NH_3 und NH_4^+ wird vor allem über die Stomata aufgenommen. Die Aufnahme über die Kutikula hat geringe Bedeutung. Treibende Kraft bei der stomatären Aufnahme ist der Konzentrationsgradient: Die Diffusion in die Atemhöhle findet wie bei allen Gasen nur statt, wenn in dieser geringere Konzentrationen als in der Außenluft herrschen. Die Aufnahme von NH_y durch Baumkronen kann einen Verlust von K, Mg und Ca zur Folge haben. Membranen sind keine Barriere von NH_3 bzw. NH_4^+ .

Aufnahme über die Wurzeln: Das im Boden mikrobiell erzeugte oder atmosphärisch eingetragene NH_4^+ wird durch die Wurzeln aufgenommen, obwohl es im Boden – ganz im Gegensatz zum Nitrat – nicht mobil ist. Mit dieser Aufnahme tritt NH_4^+ in Konkurrenz mit den ebenfalls positiv geladenen K^+ -, Ca^{++} - und Mg^{++} -Ionen, außerdem werden diese Elemente bei der Aufnahme in die Wurzel an den Boden abgegeben. Im Zuge der Nitrifikation wird es zu Nitrat umgewandelt, wobei Protonen freigesetzt werden. Aminosäuren regulieren die Aufnahme von Stickstoff, der auch vom Spross über das Phloem (= Bastgewebe) in die Wurzeln transportiert werden kann.

Stickstoff kann als einziges Element von Pflanzen als Anion und Kation aufgenommen werden:

- **Nitrat-Bevorzuger:** Schnellwachsende einjährige Pflanzen (Gräser, Getreide) und schnell wachsende Pionierbaumarten (Birke, Pappel)
- **Ammonium-Bevorzuger:** Langsam wachsende Pflanzen (Buche, Weißbuche, Eiche; Koniferen). Diese haben eine geringe Ammonium-Assimilationsfähigkeit der Blätter. In versauerten Böden mit gehemmter Nitrifikation oder in N-defizitären Systemen mit starker Konkurrenz um den mineralischen Stickstoff wird auch Ammonium aufgenommen.

In welcher Form Stickstoff aufgenommen wird, hängt auch vom Boden-pH, der Wurzeltiefe, Mykorrhizierung, Ionenkonzentration und der vorherrschenden N-Assimilation der betreffenden Pflanze ab.

N-Eintrag und Temperaturerhöhung haben zwei Nachteile

Eine Klimaerwärmung hat im Hinblick auf den Stickstoffaustrag zwei negative Effekte: Einerseits wird die Nitratbildung und -auswaschung in das Grundwasser,

andererseits die Bildung des Treibhausgases N_2O erhöht. Hauptursache ist eine höhere Aktivität der Nitrat bildenden Mikroorganismen im Boden bei höheren Temperaturen.

Zellschäd(igung)en treten auf, wenn die Depositionsrates die Detoxifikationsrate übersteigt

NH_3 stimuliert die Glutamin-Synthetase und damit die Bildung von Aminosäuren. NH_3 kann einerseits zur N-Versorgung und Biomasseproduktion der Pflanzen beitragen, andererseits können Nährstoffimbilanzen auftreten, wenn der relative Anteil an angebotenem N zu hoch wird oder wenn die übrigen (Haupt-)Nährstoffe nicht in entsprechender Höhe vorhanden sind. Bis zu einem gewissen Grad können Pflanzen ein unausgewogenes Nährstoffangebot selbst regulieren.

Eine verstärkte Versorgung mit NH_3 kann die Photosyntheseaktivität zunächst steigern, weil zusätzlich C-Komponenten für die N-Assimilation benötigt werden. Damit in Zusammenhang steht eine gesteigerte Transpiration, durch die gleichzeitig mehr CO_2 aufgenommen werden kann.

NH_3 erzeugt auch in der Pflanzenzelle Protonen

Bei der Assimilation entstehen aus NH_3 bzw. NH_4^+ Protonen (H^+). Demgegenüber erzeugt die Nitratreduktion OH^- -Ionen. Das unterschiedliche Verhalten von Ammoniak und Stickstoffoxiden in der Ökosphäre ist in Tabelle 9-1 wiedergegeben.

Tabelle 9-1: Das unterschiedliche Verhalten von Ammoniak und Stickstoffoxiden in den verschiedenen Kompartimenten eines Ökosystems.

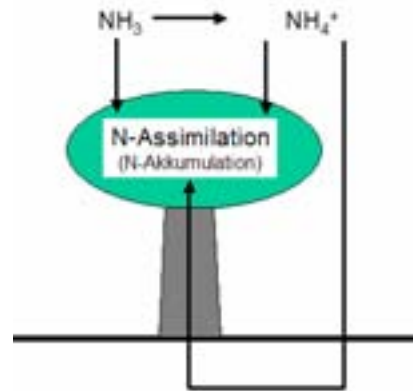
	Ammoniak (NH_3)	Stickstoffoxide (NO_x)
Einwirkung	Als NH_3 oder als Ammoniumion.	Als NO_x oder als Umwandlungsprodukt salpetrige Säure (Nitrit) bzw. Salpetersäure (Nitrat).
Pflanze	Einbau von Ammonium in organische Substanz durch Umwandlung in Aminosäuren (R-NH_2 ; R: organischer Rest)	Zunächst Reduktion von Nitrat zu Nitrit und weiter zu Ammonium; anschließend Umsetzung wie Ammonium.
Boden	Nitrifikation: Bildung von Nitrat aus Ammonium. Es entstehen Protonen, NO und N_2O . Denitrifikation: Reduktion von Nitrat bis zum molekularen Stickstoff. Es entstehen N_2 und N_2O . Ammonifikation bzw. Mineralisation: Bildung von Ammonium aus organischer Substanz; es werden Protonen verbraucht.	Denitrifikation: Reduktion von Nitrat bis zum molekularen Stickstoff.
Grundwasser	Kaum Übergang des immobilen NH_4^+ in das Grundwasser.	Auswaschung des mobilen Nitrats in das Grundwasser.

NH_3 -Umsetzungen in Pflanzen und Folgen

Die Assimilation bzw. Akkumulation von NH_3 geschieht über oberirdische Organe und über die Wurzeln (Abbildung 9-1).

Abbildung 9-1: Aufnahme von NH_3 .

Reduzierter Stickstoff kann sowohl über die Baumkrone als auch über die Wurzeln aufgenommen werden.

**9.6. Entgiftung und Metabolisierung**

Sowohl im Blatt als auch nach der Aufnahme über die Wurzeln werden Ammoniumionen rasch metabolisiert. Dabei wird der Stickstoff des Ammoniaks in Aminosäuren umgewandelt und trägt somit zur Proteinsynthese bei. Alternativ kann der Stickstoff durch Amidierung (= Überführung in eine Verbindung des Typs $\text{R}_1\text{-CO-NR}_2\text{R}_3$) der Aminosäuren Glutaminsäure und Asparaginsäure in Glutamin und Asparagin eingebaut werden und dort als Stickstoffspeicher fungieren (siehe Abbildung 8-1).

9.7. Wirkungen auf Pflanzen

Zunächst kann auf dem Weg des NH_3 in das Zellinnere der Energiestoffwechsel, der Wasser- und der Mineralstoffhaushalt gestört werden:

- Veränderung von Membranlipiden (Angriff auf C=C-Doppelbindungen)
- Entkopplung der Elektronentransportkette bzw. der photosynthetischen Phosphorylierung; in der Folge kann es durch Verminderung des ATP zu einer Abnahme der Kohlenhydratproduktion kommen.
- Erhöhung des Aminosäuregehaltes und Inhibierung der Eiweißsynthese. Andererseits können in Blättern und Nadeln die Aminosäure Arginin sowie lösliche Proteine verstärkt gebildet werden.
- Die Assimilation von Stickstoff ist ein reduktiver Vorgang und verbraucht Energie in Form von ATP bzw. NADPH. Dadurch kann die photosynthetische Kapazität, bei der ATP bzw. NADPH bereitgestellt werden, beeinträchtigt werden. In der Dunkelheit - ohne Photosynthese - ist die Entgiftung von NO_x weniger effizient.
- Quellung der Chloroplasten, Hemmung der Chlorophyllsynthese
- Hemmung der Atmung
- Steigerung der Transpiration durch Erhöhung der stomatalen Leitfähigkeit.
- Korrosion der Wachsschicht und Ätزشäden, Erosion der kristallinen Wachsstrukturen
- Erhöhung des Spross - Wurzelverhältnisses. Dies kann zu Wasserstress führen.

- Ätزشäden an Blättern; braunrote bis schwarze interkostale Flecken, die durch Ausfällen von Gerbstoffen an der Epidermis und an Mesophyllzellen, beginnend vom Blattrand / von der Blattspitze, entstehen; Welken (Abbildung 9-2)
- Chlorosen und Braunverfärbung vor allem von jüngeren Koniferennadeln, Spitzennekrosen, Nadelabwurf (beginnend bei den älteren Nadeln)
- Das Pflanzenwachstum kann stimuliert werden. Eine einseitige Versorgung mit Stickstoff führt aber zu Nährstoffungleichgewichten.
- Die Resistenz gegen Frost, Pathogene, Insekten und Trockenheit kann verringert und die Mortalität erhöht werden, die Mykorrhizierung kann beeinträchtigt werden.

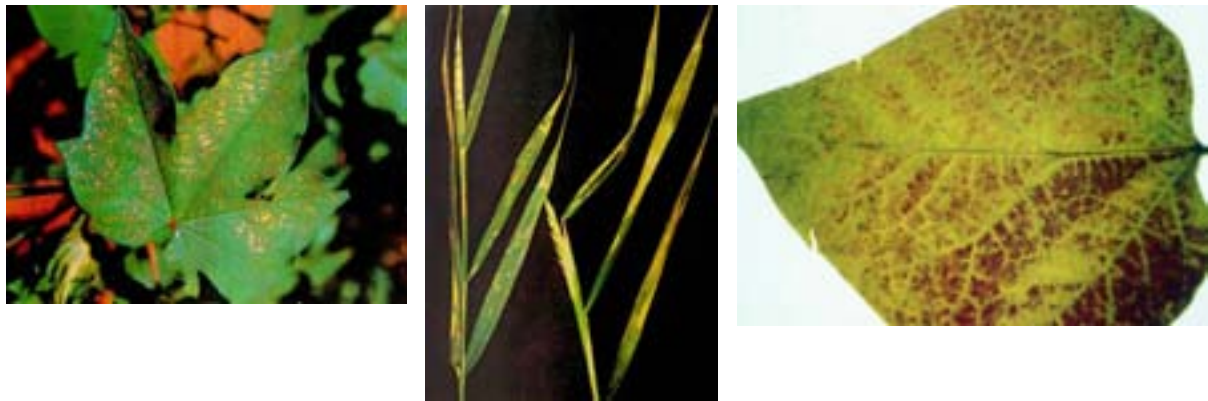


Abbildung 9-2: Akute NH_3 -Schäden. Helle Flecken an Baumwolle (links) und Roggen (Mitte), dunkle Nekrosen am Blatt des Trompetenbaumes (rechts).

Wirkungsindikatoren: Grünkohl, Blumenkohl, Eibe. Sehr NH_3 -empfindlich sind ferner Koniferen (z. B. Strobe), Winterlinde, Weißbuche und Petunie. Relativ wenig empfindlich sind Spitzahorn und Roteiche. Moose und Flechten, die N über die Assimilationsorgane aufnehmen, reagieren ebenfalls empfindlich.

Akkumulationsindikatoren: Fichte (bedingt)

9.8. Konzentrationen in der Luft und in Blattorganen

Luft: Toxische NH_3 -Konzentrationen können im Nahbereich von Intensivtierhaltungen auftreten. NH_3 wird im Rahmen der Luftüberwachung nicht routinemäßig gemessen. Das Prinzip der registrierenden Messung beruht auf der Oxidation des NH_3 zu Stickstoffoxiden und der Chemolumineszenz, die bei der Reaktion von NO und Ozon entsteht.

Oberhalb von etwa 4 ppb können Konzentrationen phytotoxisch wirken (Tabelle 9-2).

Tabelle 9-2: Gesetzliche Grenzwerte gemäß Zweiter VO gegen forstschädliche Luftverunreinigungen sowie Critical Levels für NH_3 -Konzentrationen in der Luft nach Van der Eerden et al (1991). Werte umgerechnet auf ppb.

Mittel	Zweite VO gegen forstschädliche Luftverunreinigungen	Van der Eerden et al. (1991)
Halbstundenmittel	126	
1h-Mittel		1386
Tagesmittel	42	113
Jahr		3,4

Blattorgane: Man muss zwischen den N-Gehalten von Fichtennadeln unterscheiden, die Auskunft über den Ernährungszustand (Tabelle 9-3) geben und solchen, die auf Immissionseinwirkungen schließen lassen.

Nährstoffgrenzwert für Fichtennadeln: Er gibt Auskunft über die Versorgung mit Stickstoff.

Tabelle 9-3: Klassifizierung der Stickstoffgehalte hinsichtlich des Ernährungszustandes bei Fichte.

Mangelhaft versorgt	< 1,3 % N
Nicht ausreichend versorgt	1,31 – 1,5 % N
Ausreichend versorgt	> 1,5 %

Immissionsgrenzwert für Fichtennadeln: Werden im jüngsten Nadeljahrgang (Herbstentnahme) 2,2 % (Trockensubstanz) überschritten, ist eine NH_3 -Immissionseinwirkung wahrscheinlich, sofern ein nahe gelegener einschlägiger Emittent (Tierintensivhaltung) in Frage kommt. Dieser Grenzwert ist in der Zweiten Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen verankert. Zum Messprinzip siehe Kapitel 8.7.

Bewertung: NH_3 -Konzentrationen wirken zwar nur im unmittelbaren Nahbereich von Emittenten (Tierintensivhaltungen) pflanzenschädigend. Der Eintrag als Ammonium in Ökosysteme kann jedoch einen bedeutsamen Beitrag zur Eutrophierung und Bodenversauerung liefern.



Wellburn (1988), Hock und Elstner (1995), Hippeli und Elstner (1996), DeKok und Stulen (1998), WHO (2000), Guderian (2001), Krupa (2003), Elling et al. (2007).

Fragen zu Kapitel 9

- *Welches sind die wichtigsten Emittenten von Ammoniak?*
- *Grundsätzliche Giftwirkungen und Entgiftungswege von NH_3 .*
- *Warum kann der alkalische Ammoniak den Boden versauern? Was passiert bei der Aufnahme von Ammonium durch die Wurzeln?*
- *Warum kann die Einwirkung von NH_4^+ Ernährungsprobleme hervorrufen?*
- *Primäre und sekundäre Effekte von Ammoniak.*

10. Eutrophierung und Versauerung von Waldökosystemen

Ein Überangebot an Nährstoffen (Eutrophierung) führt zu einer Kette von nachteiligen Wirkungen. Es sind vor allem die Stickstoffverbindungen, die solche Wirkungen hervorrufen. Weiters fördert der Eintrag von Stickstoff-, aber auch von Schwefelverbindungen die Versauerung von Waldökosystemen; die sauren Komponenten Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff tragen hingegen insgesamt nur wenig zur Versauerung von Böden bei.

10.1. Umsetzungen von N-Verbindungen im Boden

Der Stickstoffzyklus in Waldökosystemen wird durch Einträge, interne Umsetzungen und Austräge bestimmt (Abbildung 10-1).

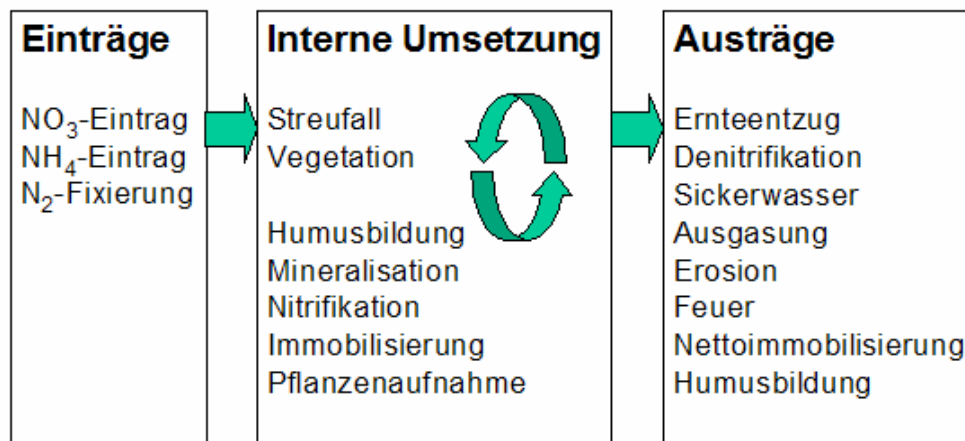


Abbildung 10-1: Stickstoffzyklus in Waldökosystemen.

NH_3 bzw. NH_4^+ kann direkt nach einer Ab- und/oder Auswaschung aus Baumkronen in den Boden gelangen.

Ammonium setzt im Boden Protonen frei

(a) Protonenfreisetzung bei der Aufnahme von Ammonium durch die Wurzeln:
 Bei der Aufnahme von NH_4^+ werden im Gegenzug Protonen freigesetzt.

Im Boden findet ein N-Kreislauf statt, bei dem organische Substanz in mineralische Komponenten („Mineralisation“) und umgekehrt umgewandelt werden. Nitrifikation (Nitratbildung) und Denitrifikation (N_2 -Bildung aus Nitrat) finden gleichzeitig statt (Abbildung 10-2). Welche Reaktionen bevorzugt ablaufen, hängt von den vorhandenen Mikroorganismen, der Bodenfeuchte und dem Sauerstoffgehalt ab.

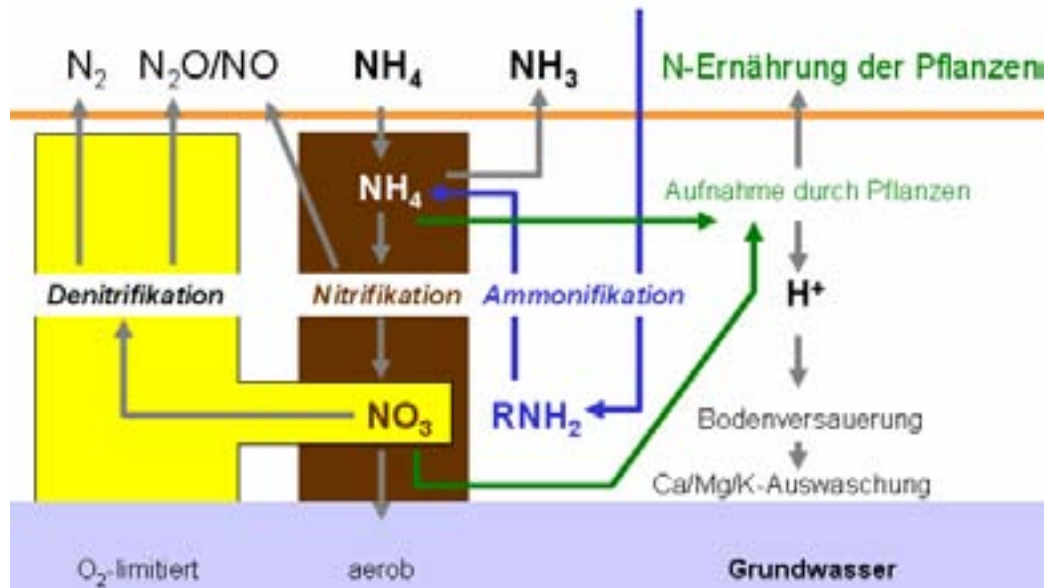


Abbildung 10-2: Stickstoffkreislauf im Boden.

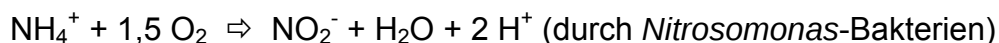
In welchem Ausmaß die mikrobiellen Aktivitäten stattfinden, hängt vor allem von der Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff ab. (RNH_2 : organische Substanz)

Das gebildete Nitrat ist im Boden sehr mobil. Es kann sowohl von den Wurzeln aufgenommen und auch in das Grundwasser ausgewaschen werden.

In neutralen bis basischen Böden überwiegt die autotrophe Nitrifikation (Nitratbildung aus anorganischen Substanzen). Wesentlich weniger bedeutsam ist die heterotrophe Nitrifikation (Nitratbildung aus organischen Substanzen): Hierbei wird durch heterogene Bakterien und Pilze organischer Stickstoff zu Nitrit abgebaut. In sauren Böden von Nadelwäldern hingegen gewinnt sie an Bedeutung. Andauernder N-Eintrag, aber auch eine Temperaturerhöhung stimulieren die Nitrifikation.

(b) Protonenfreisetzung bei der mikrobiellen Oxidation von Ammonium im Boden (Nitrifikation = Nitratbildung)

Im Zuge der energieliefernden aerob ablaufenden Nitrifikation wird zunächst aus Ammonium Nitrit und Protonen gebildet:



In einem zweiten, ebenfalls exergonischen Prozess entsteht Nitrat:



Stickstoffoxide können sowohl bei der Nitrifikation als auch bei der Denitrifikation im Boden entstehen („Hole in the Pipe-Modell“)

Sowohl bei der Nitrifikation als auch bei der Denitrifikation können N_2O und NO entstehen. Diese beiden Gase werden im Zuge der Denitrifikation weiter zu elementarem Stickstoff umgewandelt. Dadurch wird anorganisch gebundener Stickstoff wirkungsvoll „entgiftet“ (Abbildung 10-3, Box 10-1).

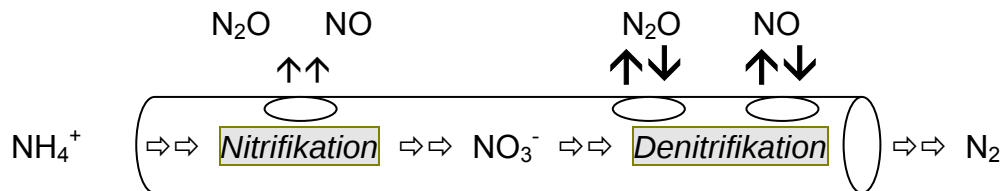


Abbildung 10-3: „Hole-in-the-pipe-Modell“.

Sowohl bei der Nitrifikation als auch bei der Denitrifikation entstehen N_2O und NO . Zum Großteil wird das mikrobiell umgewandelte Ammonium jedoch in molekularen Stickstoff umgewandelt.

Für einen Waldboden in den Nordtiroler Kalkalpen wurde ermittelt, dass pro Jahr und Hektar rund 1 kg N_2O -N + NO -N und 16 kg elementarer Stickstoff ausgegast werden. In das Grundwasser werden rund 6 kg NO_3^- -N pro Hektar und Jahr ausgewaschen.

Die mikrobielle Fixierung von Luftstickstoff ist die primäre Quelle für den Bodenstickstoff, global werden 170 Mio. Tonnen N_2 von Bodenmikroben fixiert; pro Hektar und Jahr sind das 1-3 kg N durch frei lebende Mikroorganismen und 100 – 300 kg N durch symbiontische Stickstofffixierung in Leguminosen. Elementarer Stickstoff ist die stabilste Stickstoffverbindung. Dieser Vorgang ($\text{N}_2 + 8 \text{H} \Rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2$) ist deshalb sehr energieaufwändig. Die Stickstofffixierung kann aerob (*Azotobacter*), anaerob (*Clostridium*, *Purpurbakterien*) oder in Symbiose (Knöllchenbakterien bei Leguminosen; *Rhizobium*) ablaufen. Sie benötigt Nitrogenase (diese enthält Mo und Fe) und – wegen der hohen Stabilität des molekularen Stickstoffs – große Mengen an ATP (Energie). Auch Wurzelknöllchen von Erlen können in Symbiose mit *Actinomyceten* Luftstickstoff fixieren (deshalb werfen Erlen die Blätter oft schon in grünem Zustand ab, weil sie nicht so gut mit dem Stickstoff haushalten müssen wie andere Bäume). Die N-Fixierung ist protonenneutral. Erhöhte Nitratkonzentrationen im Boden hemmen die Stickstoff-Fixierung.

Box 10-1: Autotrophe Nitrifikation und Denitrifikation im Boden.**Autotrophe Nitrifikation**

Nitratbildung aus Ammonium

In trockenen Böden

aerob

pH-Optimum 6,6 – 8 (Hemmung im sauren Bereich)

Temperatur-Optimum 26 °C

Im Boden ist Ammonium Substrat für aerobe autotrophe Mikroben: Aerobe *Nitrosomonas*-Bakterien wandeln es zu Nitrit um, das die ebenfalls aeroben *Nitrobacter*-Bakterien weiter zu Nitrat umsetzen. Bei diesen exothermen Reaktionen werden insgesamt zwei Protonen pro Molekül NH_4^+ frei.



↓ *Nitrosomonas*

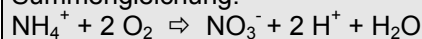


↓ *Nitrobacter*



Protonenquelle

Summengleichung:



Nitrat ist das Hauptprodukt.

 N_2O und NO werden als Nebenprodukte gebildet.**Denitrifikation**

Nitratreduktion bis zum elementaren Stickstoff

In feuchten Böden

Bei Sauerstoffmangel

pH-Optimum 7 - 8

Das Nitrat im Boden kann als Elektronenakzeptor (Oxidationsmittel) bei der Denitrifikation dienen, zu der *Bacillus*-, *Paracoccus*- und *Pseudomonas*-Arten fähig sind.



↓ *Nitratreduktase*



↓ *Nitritreduktase*



↓ *Stickoxid-Reduktase*



↓ *Distickstoffoxid-Reduktase*



Protonensenke

Summengleichung:



Elementarer Stickstoff ist das Hauptprodukt.

Weiters werden N_2O und NO gebildet.

Im Zuge der Mineralisierung wird organische Substanz im Boden abgebaut

Mineralisierung ist die Umwandlung von organischen in anorganische Verbindungen, Freisetzung der organisch gebundenen Elemente und Umwandlung in anorganische Verbindungen sowie oxidativer Abbau zu Wasser, CO_2 , Sulfaten, Nitraten und Phosphaten. Hierbei wird Sauerstoff verbraucht.

Unter **Ammonifikation** versteht man die Mineralisierung des Stickstoffs. Dabei wird NH_3 bzw. NH_4^+ aus organischer Substanz („ R-NH_2 “ = Aminosäuren, Peptide, Proteine, Harnstoff) durch Desaminierung mittels zahlreicher heterotropher Organismen (Bakterien, Pilze) gebildet.

Immobilisierung von Stickstoff ist die Umwandlung von Ammonium in mikrobielle Biomasse.

10.2. Eutrophierung von Waldökosystemen durch überhöhte Stickstoffeinträge**Stickstoffüberschuss hat auf Boden, Pflanzen und Grundwasser vorwiegend negative Wirkungen**

Fast alle terrestrischen Ökosysteme der temperierten Zone sind stickstofflimitiert. Waldökosysteme sind an Stickstoffarmut angepasst. Fast 50 % der europäischen Pflanzenarten sind an N-arme Böden angepasst und 4/5 der Pflanzen der Roten Listen sind nur auf N-Mangelstandorten konkurrenzfähig. Ein erhöhter Stickstoffeintrag kann zu einer Eutrophierung, aber auch zu einer Bodenversauerung führen (der Phosphor ist im Zusammenhang mit der Eutrophierung für Gewässer relevant). Vor allem die atmosphärischen Stickstoffeinträge überschreiten in Europa meist die von Waldökosystemen für den Aufbau der Biomasse erforderlichen Mengen.

Critical Loads (kritische Einträge) für Stickstoff liegen für Wälder zwischen 10 und 15 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ (10 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ entsprechen weniger als 3 $\text{mg m}^{-2} \text{Tag}^{-1}$), für besonders empfindliche Ökosysteme (Hochmoore) noch niedriger. Die Auswirkung ist zunächst eine Artenverschiebung in der Krautschicht (Tabelle 10-1).

Actual Loads (tatsächliche Einträge): In Österreich werden derzeit durch die Summe aus nasser und trockener Absetzdeposition 5 bis über 20 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ Stickstoff eingetragen. Durch okkulte Deposition (Nebeleintrag) erhöht sich dieser Betrag besonders in höheren Lagen. In Deutschland und in den Niederlanden werden infolge der starken landwirtschaftlichen Aktivitäten auch Einträge von 50 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ erreicht. Im Vergleich dazu werden bei einmaligen N-Düngung in der Land- bzw. Forstwirtschaft bis zu 200 $\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ ausgebracht.

Tabelle 10-1: Critical Loads für eutrophierende N-Einträge für Bäume und Waldökosysteme ($\text{kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$), nach Bobbink et al. (1995).

	Kritische Eintragsraten und Zuverlässigkeit der Werte	Beobachtungsmerkmale
Nadelbäume (auf sauren Böden niedriger Nitrifikation)	10 – 15 (c)	Nährstoffungleichgewichte
Nadelbäume (auf sauren Böden mäßiger bis hoher Nitrifikation)	20 - 30 (b)	Nährstoffungleichgewichte
Laubbäume	15 – 20 (b)	Nährstoffungleichgewichte, erhöhtes Spross-Wurzel-Verhältnis
Saure Nadelwälder	7 - 20 (c)	Veränderungen der Bodenflora und Mykorrhiza, erhöhter Schadstoffaustrag
Saure Laubwälder	10 - 20 (b)	Veränderungen der Bodenflora und Mykorrhiza
Wälder auf kalkreichen Böden	15 – 20 (a)	Veränderungen der Bodenflora
Wälder humider Klimate	5 – 10 (a)	Rückgang der Flechten, Zunahme freilebender Algen
Nicht bewirtschaftete Wälder saurer Standorte	7 – 15 (a)	Veränderung der Bodenflora und erhöhter Stoffaustrag

a) bestmögliche Schätzung, b) ziemlich verlässlich, c) verlässlich

Die in Österreich festgestellten N-Einträge sind zum Teil hoch genug, um nachteilige Auswirkungen auf Forstböden und auf die Nährstoffdynamik zu haben. Der Bedarf wird in den meisten Gebieten überschritten. In Österreich werden über einen Zeitraum von über 100 Jahren weniger als $7 \text{ kg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ in der Biomasse akkumuliert. Gegenüber Stickstoffeinträgen empfindlicher als Waldökosysteme reagieren Hochmoore und Heiden.

Nachteilige Wirkungen

Zunächst treten Wuchsteigerungen auf, die vor allem dominierenden Arten zugute kommen; konkurrenzschwächere Arten werden unterdrückt, was zu einer Verarmung der Artengarnitur führt. Mit zunehmendem Eintrag überwiegen jedoch die negativen Wirkungen.

Gestörte Nährstoffbalancen: Ein Überangebot an Stickstoff kann ungünstige Verhältnisse des Nährstoffangebotes bzw. einen erhöhten Kationenbedarf zur Folge haben. Wenn die N/P-Verhältnisse in Nadeln ohnehin schon zu hoch sind, führen N-Einträge zu einer weiteren Verschlechterung des Ernährungsstatus. N-Überschuss kann Mg-Mangel zur Folge haben, was auch als Mitursache der montanen Vergilbung der Fichte (Schwarzwald/BRD) diskutiert wurde.

Erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Stress: Hohe Stickstoffgaben erhöhen die Frostempfindlichkeit bzw. vermindern die Winterhärte. Die Gründe sind eine verminderte Zellwandstabilität und schlechtere osmotische Voraussetzungen aufgrund des beschleunigten Wachstums (während des Streckungswachstums ist keine Frostabhärtung möglich). Auch eine stärkere Anfälligkeit gegen Insekten und Pilze ist möglich. Erhöhte N-Gaben fördern das Sprosswachstum, während das

Wurzelwachstum zurückgeht. Die erhöhten Spross-Wurzelverhältnisse können Wasserstress induzieren und die mechanische Stabilität des Baumes verringern.

Beeinträchtigung der Naturverjüngung: Bei einem erhöhten N-Eintrag werden Pflanzen mit einem höheren N-Bedarf gegenüber jungen Fichten konkurrenzfähiger. Dadurch wird der Wuchs von Stickstoff liebenden Waldreitgrasdecken wie *Calamagrostis epigejos* gefördert; sie erschweren die natürliche Verjüngung von Waldbäumen durch Wurzelkonkurrenz und Verdämmung.

N-Überschuss und Artenvielfalt: Überhöhte N-Einträge reduzieren die Artenvielfalt, z. B. in Heiden (hier vor allem durch den Versauerungseffekt).

Grundwasserbelastung: Der eingetragene Stickstoff ist nicht zur Gänze verfügbar oder wird bei Sättigung des Systems gar nicht aufgenommen, sondern geht aufgrund der Beweglichkeit des $\text{NO}_3\text{-N}$ zum Teil ins Grundwasser. Der EU-Grenzwert für Trinkwasser beträgt $50 \text{ mg Nitrat L}^{-1}$.

Nach Kahlschlägen wird über einen bestimmten Zeitraum ebenfalls mehr Nitrat durch erhöhte Wärmeeinstrahlung und Stoffwechselaktivität und Rohhumusabbau frei, welches in das Grundwasser gelangt. Auswaschung von Nitrat hat Basenverlust und damit Bodenversauerung zur Folge.

Bei einer Klimaerwärmung ist zu erwarten, dass die Aktivität der Bodenmikroorganismen und damit auch die Nitrifikation forciert wird, wodurch das Grundwasser belastet werden könnte, wenn Stickstoffsättigung eingetreten ist.

Stickstoffgesättigte Ökosysteme sind Systeme, in denen:

- die Verfügbarkeit von anorganischem Stickstoff höher ist als der Ernährungsbedarf der Vegetation und der mikrobiellen Biomasse
- die Stickstoffeinträge gleich hoch oder höher sind als die Stickstoffverluste
- die Primärproduktion durch weitere Stickstoffgabe nicht mehr gesteigert werden kann

N-gesättigte Waldökosysteme haben im Vergleich zu N-limitierten Systemen eine niedrigere Mykorrhizierung, ein niedrigeres C/N-Verhältnis (wegen der erhöhten N-Aufnahme) und höhere N-Blattkonzentrationen. In N-limitierten Systemen überwiegt die Aufnahme von Ammonium, da die Nitrifizierungsrate gering und die Immobilisierung von Nitratzersetzern hoch ist.

Ein N-Mangel in Nadeln muss noch nicht bedeuten, dass die N-Einträge nicht zu hoch sind: In den Fichtennadeln des Österreichischen Bioindikatornetzes wird vorwiegend eine Unterversorgung mit Stickstoff festgestellt. Daraus lässt sich folgern, dass – zumindest gebietsweise – auch ein überhöhter Stickstoff-Eintrag nicht in ausreichendem Maße aufgenommen und metabolisiert werden kann.

Düngungseffekt: Die natürlichen N-Entzüge sind – im Gegensatz zur Landwirtschaft – in Waldökosystemen gering und die N-Speicherungsfähigkeit ist begrenzt. Stickstoffeinträge durch atmosphärische Spurenstoffe sind somit eine Art unkontrollierte Düngung, die den Bedarf übersteigen können. Zunächst werden bei entsprechend hohen Eintrag höhere Holzzuwächse und eine gesteigerte Verjüngungsfreudigkeit festgestellt. Die Wachstumssteigerung erhöht jedoch auch den Bedarf an anderen Nährstoffen.

10.3. Bodenversauerung

Stickstoffverbindungen: Da das Ammoniumion im Boden Protonen abgibt, trägt es zur Versauerung bzw. zur Reduktion des Pufferungsvermögens bei. Bodenversauerung hat den Verlust der Artenvielfalt bei den nicht an saure Böden angepassten Zersetzerketten und Symbionten (Mykorrhizen) zur Folge, was unter anderem die Streu- und Humuszersetzung verhindert. Die Verschlechterung des Bodenzustandes hat eine erhöhte Ca- und Mg-Auswaschung und eine Freisetzung von Schwermetallen und von Aluminium, welches unterhalb eines pH-Wertes von 4,5 für Wurzeln toxisch ist, zur Folge. Die zur Neubildung von Wurzelmasse benötigte Energie muss von oberirdischen Pflanzenteilen zur Verfügung gestellt werden.

Auch **Schwefelverbindungen** tragen zur Bodenversauerung bei.

Die Bodenversauerung wird in Koniferenbeständen, die basenarme und schwer zersetzbare Streu erzeugen, gefördert. Auch der Entzug von Biomasse, insbesondere im Zuge der Ganzbaumernte bzw. Nutzung von Baumkronen und Ästen für die Hackschnitzelerzeugung, steigert den Basenentzug.

Den Protonenkreislauf gibt Abbildung 10-4 wieder. Die Folgen einer Bodenversauerung sind in Box 10-2 angeführt.

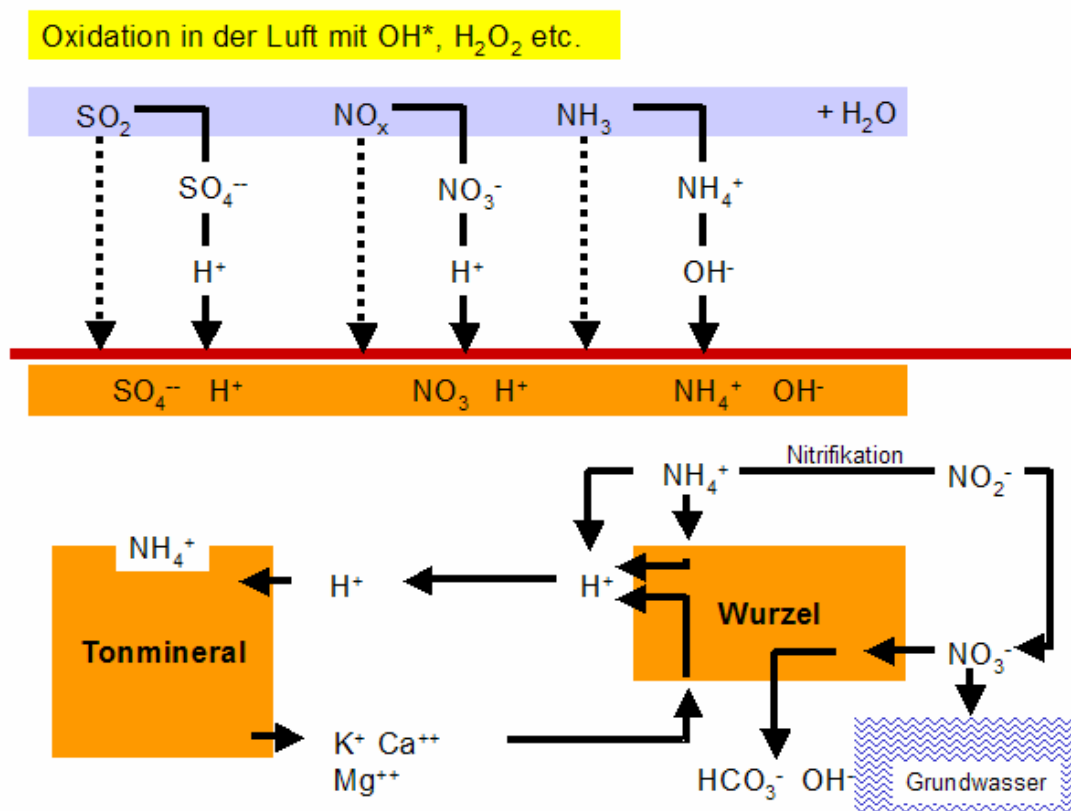


Abbildung 10-4: Protonenkreislauf.

SO₂, NO_x und NH₃ werden trocken deponiert (strichlierte Linie).

Luft: SO₂ und NO_x werden in der Luft oxidiert; mit Wasser entstehen Sulfat bzw. Nitrat. Dabei entstehen Protonen (H⁺), während Ammonium OH⁻-Ionen freisetzt. Diese gelangen in den Boden.

Boden: Die Wurzel gibt bei der Aufnahme von Nitrat OH⁻-Ionen und bei der Aufnahme von NH₄⁺ Protonen ab. Im Zuge der Nitrifikation werden aus NH₄⁺ H⁺-Ionen gebildet. Das Tonmineral des Bodens setzt nach Aufnahme von H⁺-Ionen basische Kationen frei.

Box 10-2: Folgen von Protoneneinträgen

(Larcher 2001/2003, Elling et al. 2007).

Abiotische Wirkungen

Verlust der basischen Kationen (M_b : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) und Rückgang der Basensättigung bzw. erhöhtes $H^+/(Ca^{++} + Mg^{++})$ -Verhältnis

Abnahme des pH-Wertes und Freisetzung von Kationensäuren Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}

Abnahme der Kationenaustauschkapazität

Abnahme des M_b/Al^{3+} - Molverhältnisses in der Bodenlösung

Lösung von Schwermetallen

Abnahme der P- und Mo-Löslichkeit

Bildung von Auflagehumus und steilen chemischen Gradienten im Boden

Direkte biotische Wirkungen

Auswaschung von Nährstoffen aus Blattorganen (besonders K und Mn)

Erosion von Kutikeln

Zellmembranzerstörung

Zellwandauflösung

Indirekte biotische Wirkungen

Schädigung der Feinwurzeln

Inhibierung der M_b -Kationenaufnahme

Nährstoffmangel und Nährstoffimbancen

Erhöhtes Risiko gegen Trockenheit und Windwurf

Reduktion der biotischen Vielfalt in Pflanzengesellschaften und bei den Bodenbiota (Regenwürmer)

Hemmung der Nitrifikation

Metalltoxizität

Ionenkonkurrenz

Nährstoff-Festlegung (P, Mo)

In Nachbarsystemen

Versauerung und Toxifizierung des Grundwassers und der Oberflächengewässer

Erhöhte Emissionen von Lachgas (N_2O) und NO_x

Der jährliche Protoneneintrag wird aus dem mengengewichteten pH-Wert und der Niederschlagshöhe (mm) berechnet: $kg\ H^+\ ha^{-1}\ a^{-1} = mm * 10 * 10^{-pH}$. Durchschnittlich werden in Österreich im Freiland Einträge zwischen 0,02 und 0,53 $kg\ H\ ha^{-1}\ a^{-1}$ und unter dem Kronendach 0,01 bis 0,45 $kg\ H\ ha^{-1}\ a^{-1}$ gemessen.

In Österreich werden Critical Loads für versauernde Schwefel- und Stickstoffeinträge (Tabelle 10-2) nur auf 0,6 % der Fläche und nur in der Böhmisches Masse überschritten. Die höchsten Critical Loads wurden für die gut gepufferten Kalkalpen, die niedrigsten für die Böhmisches Masse (Grundgestein Granit, welches schlecht puffert), die Zentralalpen und das Oststeirische Hügelland errechnet.

Tabelle 10-2: Critical Loads für Säureeinträge auf unterschiedlichen Grundgesteinen.

Kritischer Protoneneintrag	äquivalenter Schwefeleintrag	Gestein
< 0,2	< 3	Quarzite, Granite
0,2 - 0,5	3 - 8	Granite, Gneise
0,5 - 1	8 - 16	Grauwacken, Gabbro, Schiefer
1 - 2	16 - 32	Gabbro, Basalt
> 2	> 32	Kalkstein, Mergel

Bewertung: Bei den Stickstoffverbindungen scheinen heutzutage die indirekten Wirkungen bedeutsamer zu sein als die direkten, etwa von überhöhten NO_x - oder NH_3 -Konzentrationen in der Luft. Die Bedeutung der Einträge von Stickstoffverbindungen liegt vor allem in der Eutrophierung N-limitierter Ökosysteme. In deren Folge werden zwar zunächst bessere Wachstumsleistungen bei den dominierenden Arten erzielt, zu erwarten sind aber eine Artenverarmung in Wäldern, Heiden und artenreichen Graslandschaften sowie eine höhere Stressempfindlichkeit.



Manning (1998), Nagl und Gregor (1998), WHO (2000), Guderian (2001), Elling et al. (2007).

Fragen zu Kapitel 10

- Warum können überhöhte Stickstoffeinträge ein Versauerungs- und ein Eutrophierungsproblem nach sich ziehen?
- Wie unterscheidet sich das Verhalten von Nitrat im Vergleich zu jenem von Ammonium im Boden?
- Müssen Überschreitungen von Critical Loads für Eutrophierung zu Schädigungen der Vegetation führen? Welcher „Wert“ eines Ökosystems kann vor allem durch überhöhte Stickstoffeinträge verringert werden?
- Lassen sich aus einer Eutrophierung positive Aspekte ableiten?
- Was kann eine Klimaerwärmung im Zusammenhang mit Stickstoffumsetzungen im Boden bewirken?

11. Fluorwasserstoff - ein Breitband-Enzymhemmer

Pflanzen sind die empfindlichsten Wirkobjekte gegenüber fluorhaltigen Luftverunreinigungen. Fluorwasserstoff (HF) ist der pflanzengiftigste Luftschadstoff. Er hemmt viele wichtige Enzyme, deren Funktion an Ca oder Mg gebunden ist. Er entsteht bei technischen Prozessen, nebenbei wird SiF_4 gebildet. Fluor ist für Mensch und Tier, aber nicht für Pflanzen essentiell.

11.1. Quellen

Anthropogene Quellen: Industrien, die F-hältige Mineralien (Fluss-Spat CaF_2 , Kryolith Na_3AlF_6 , Apatit $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6\text{F}_2$) verarbeiten: Glas- und Keramikindustrie, Aluminiumerzeugung; Schmelz- und Brennprozesse (Stahlindustrie), Kohleverbrennung, Düngerhersteller (Superphosphat; Fluorapatit). Die globalen Emissionen betragen über 2 Mio. Tonnen pro Jahr.

Natürliche Quellen sind Vulkane (0,06 – 6 Mio. Tonnen pro Jahr), Seesalzaerosole (0,4 – 1 Mio. Tonnen pro Jahr), Bodengrauer (< 0,5 Mio. Tonnen pro Jahr).

Senken: Vegetation bzw. trockene und nasse Deposition.

11.2. Physikalische Eigenschaften

HF ist ein stechend riechendes, hygroskopisches Gas. Aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit wird es schnell mit dem Regen aus der Atmosphäre ausgewaschen.

11.3. Chemische Eigenschaften

Elementares Fluor ist das am stärksten elektronegative Element sehr aggressiv. Fluorwasserstoff ist eine schwache Säure, der wasserfreie flüssige HF jedoch eine starke Säure. HF kann Glas angreifen, wobei Siliziumtetrafluorid entsteht.

Der Wirkungsradius eines HF-Emittenten ist relativ gering: er beträgt „nur“ etwa 5 km. In extrem belasteten Industriegebieten können 20 ppb erreicht werden, in Waldgebieten meist < 1 ppb.

11.4. Aufnahme, Verlagerung und Umsetzungen in Pflanzen

Aufnahme: Fluorid wird vor allem passiv über die Spaltöffnungen der Blattoberflächen als HF- oder SiF_4 -Gas und auch in gelöster Form aufgenommen. Es kann in hoher Konzentration die Kutikula ätzen und durch diese in das Blattinnere gelangen. Ein großer Anteil des Gesamtfluorgehaltes von Blattoberflächen aus Immissionsgebieten ist abwaschbar. Über die Wurzeln wird es praktisch nicht aufgenommen, obwohl Gehalte im Boden nahe von Emittenten mehrere 100 ppm betragen können; in solchen Fällen kann der Gehalt an löslichen Fluoriden bis zu 25 ppm betragen. Die F-Verfügbarkeit für Pflanzen ist auf stark sauren pH-Werten am höchsten. Die F-Gehalte der Pflanzen sind vom Gesamt-F-Gehalt des Bodens unabhängig, da nur

der lösliche Anteil aufnehmbar ist. Die Aufnahme ist deutlich schneller als bei anderen Schadgasen.

Verlagerung in der Pflanze: HF löst sich nach der Aufnahme über das Blatt im Zellwandwasser und wird mit dem Transpirationsstrom zu den Blatträndern bzw. Blattspitzen transportiert. In den parallelnervigen Blättern der einkeimblättrigen Pflanzen und in den Koniferennadeln wird Fluorid in Richtung Spitze verlagert, während in den netznervigen Blättern der meisten zweikeimblättrigen Pflanzen neben einer spitzenwärts gerichteten Verlagerung auch eine in Richtung Blattrand zu beobachten ist. Erst wenn die - artspezifisch sehr unterschiedlichen - Schwellenkonzentration erreicht wurde, dringt Fluorid in die Zellen ein. Die Anreicherung in den Organellen ist stark von deren pH-Wert abhängig: Mit der Zunahme um eine pH-Einheit von sauer in Richtung alkalisch steigt der F-Gehalt um das Zehnfache. Neutrale und schwach alkalische Kompartimente sind somit stärker belastet als saure (z. B. Chloroplasten). Die Anhäufung in diesen Regionen führt zu Nekrosen. Die Ausscheidung in den Boden und Abgabe von gasförmigen F-Verbindungen sind zwar möglich, aber quantitativ von untergeordneter Bedeutung.

Bei Tieren ruft Fluor nach der Aufnahme von F-verseuchtem Futter Verfärbungen an Zähnen (Fluorose) hervor.

HF ist 10 - 1000 mal giftiger als andere Spurenstoffe. Die Wirkungen lassen sich meist auf die feste Bindung von Ca und Mg zurückführen. Es bildet aber auch H_2O_2 und ist somit eine Vorstufe für Radikale.

Aktivierung von Enzymen

Die folgenden Reaktionen sind vor allem Abbaureaktionen, die *auch* mit einem zusätzlichen Bedarf von Energie für eine Entgiftung im Zusammenhang stehen können.

- **Abbau von Proteinen:** Bildung von freien Aminosäuren
- **Abbau von Estern:** Erhöhung der Aktivität von Esterasen (Enzyme, die Fettsäureester in Alkohole und Säuren spalten)
- **Abbau von Desoxyribonukleinsäure (DNA):** Erhöhung der Aktivität von Ribonukleasen
- **Zerstörung von Chlorophyll** (Entfernung des Mg) und **Chloroplasten**
- Die **enzymatische Entgiftung** wird von Peroxidasen (Enzymen, die H_2O_2 spalten) bewerkstelligt, deren Aktivität erhöht wird

Hemmung von Enzymen

HF bildet mit Ca, Mg und Mn unlösliche Fluoride. Dies entzieht der Pflanze zwar Fluor, aber auch diese essentiellen Elemente. Es stört somit Stoffwechselvorgänge, an denen Ca und Mg als Kofaktor von Enzymen beteiligt ist („Breitbandenzymhemmung“). Auch der Phosphathaushalt wird beeinträchtigt. Fluor greift Biomembranen an und führt zu Schwellungen der Thylakoide. Längere Einwirkung führt zu Stomataschluss. Die Reaktion mit Aluminium bindet beide toxischen Elemente.

Gehemmt werden Reaktionen, bei denen das „Mg-abhängige“ ATP (ADP) beteiligt ist:

- **Photosynthese:** Hemmung des gekoppelten photosynthetischen Elektronentransportes durch Entzug des Mg (Pigmentsynthese; Chlorophyll enthält Mg!)
- Steigerung bzw. bei bereits eingetretenen Schädigungen von Zellen Hemmung der **Atmung**
- **Zuckerstoffwechsel:** Hemmung des oxidativen und reduktiven Pentosephosphatzzyklus (Stoffwechselweg der Oxidation von Glucose-6-Phosphat zur Gewinnung von Pentosephosphat); Hemmung der Enolase (Enzym, das die Umwandlung von 2-Phosphoglyzerat in Phosphoenolpyruvat beim Glucoseabbau katalysiert) und der Phosphoglucomutase
- **H₂O₂-Entgiftung:** Je nach Dosierung Hemmung oder Stimulierung der Katalasen (H₂O₂-abbauende Enzyme) in Peroxisomen

11.5. Sichtbare Wirkungen auf Pflanzen

- Veränderungen der Chloroplasten und anderer Organellen
- Schädigung v. a. des Mesophylls bis zum Kollaps, aber auch der Epidermis
- **Chronische Schäden:** Zwergwuchs, Kleinblättrigkeit, Kurznadeligkeit und Kurztriebigkeit. Aufhellungen (Chlorosen) an Trieben und Blättern von Laub- und Nadelbäumen
- **Akute Schäden:** Oft entstehen nach Chlorosen hellbraune bis schwarze Rand- und Spitzennekrosen, die sich deutlich von gesundem Gewebe abheben; Aufwölbung von Blättern (Abbildungen 11-1 bis 11-3)

Auf **Organismusebene** kommt es zu Habitusänderungen von Bäumen: Fichten bilden ein „Fenster“ unterhalb der Krone aus („Sub Top Dying“), Kiefern reagieren mit einer Abflachung der Krone.

Auf **ökosystemarer Ebene** zeigen sich negative Wirkungen auf den Ertrag und die Qualität von Nahrungs- und Futterpflanzen wie Verminderung der Samengröße, des Samengewichtes und der Anzahl der Zapfen von Koniferen. Im Mais wird mehr als 90 % des Fluors in den Blättern und nur 2 % in den Körnern akkumuliert. In Waldbeständen sterben vor allem Koniferen ab, während Grauweide, Schwarzerle und Birke ein gutes „Ausharrvermögen“ zeigen. Endet die Immissionseinwirkung auf einen Bestand etwa nach der Schließung des Emittenten, wird die Belastung der Vegetation stark vermindert, während die Humus- und Bodenbelastung noch lange anhalten. Die mit hohen F-Immissionen verbundene verschlechterte Nährstoffversorgung schwächt die Pflanzen und schafft so günstigere Lebensbedingungen für Schadinsekten.

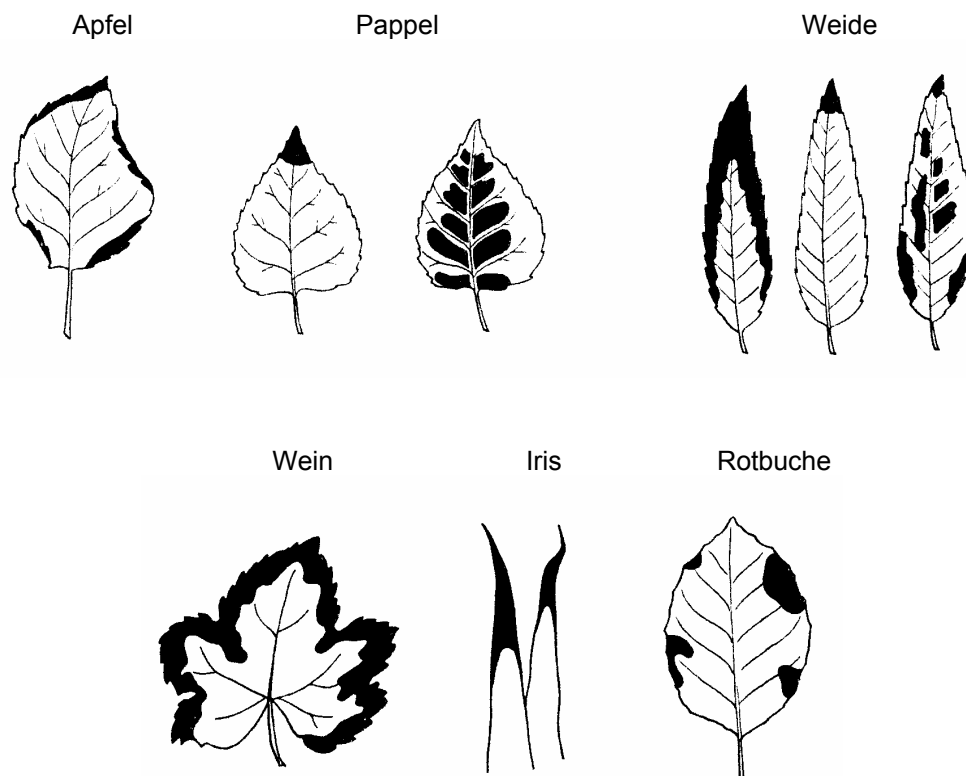


Abbildung 11-1: Akute Schäden durch HF: Flecken- und Randnekrosen (schematisch; Dässler 1991).

Abbildung 11-2: Immissionsschäden durch Fluorwasserstoff im Nahbereich eines Aluminiumwerkes.

Die empfindlichen Fichten in Werksnähe sind abgestorben. Die Fichten im Hintergrund werden durch die widerstandsfähigeren Erlen und Birken im Vordergrund („Rauchriegel“) etwas geschützt.



Abbildung 11-3: Akute Schäden durch HF an Kiefernadeln.

Kiefer



Wirkungsindikatoren: Gladiole, Schwertlilie, Tulpe, Begonie, Kirsche. Sehr empfindlich sind ferner Mais, Weinrebe, Hainbuche, Buche, Lärche, Fichte, Tanne und Douglasie. Relativ widerstandsfähig sind Tomaten, Tabak, Weide, Erle, Eiche, Schwarzkiefer, Eibe.

Akkumulationsindikatoren: Fichte, Kiefer, Buche, Welsches Weidelgras.

Abbildung 11-4 zeigt, dass sich auch extrem immissionsgeschädigte Bestände nach entsprechenden Immissions-Reduktionsmaßnahmen regenerieren können.

Abbildung 11-4: Waldregeneration im „Rauchschadensgebiet“ Arnoldstein.

In Arnoldstein (Kärnten), einem klassischen Immissionsgebiet mit SO_2 , HF und Schwermetallen als Schadstoffen, hat sich der Wald aufgrund von Sanierungsmaßnahmen des Emittenten zwischen den 1960er und 1980er Jahren gut erholt.

Die gesunde, resistente Fichte („R-Fichte“, oberes Bild) hat den umgebenden, widerstandsfähigeren Bestand begründet.



11.6. Konzentrationen in der Luft und in Blattorganen

Luft: HF kann mit dem Silberkugilverfahren mit hohem Aufwand gemessen werden, Messwerte liegen für Österreich nicht vor.

Pflanzentoxische Konzentrationen (Untergrenze) sind in Tabelle 11-1 angeführt.

Tabelle 11-1: HF-Konzentrationen (ppb) in der Luft, oberhalb derer Schädigungen an Pflanzen auftreten können (Grenzwerte).

Mittel	Grenzwerte der Zweiten VO gegen forstschädliche Luftverunreinigungen	Verein Deutscher Ingenieure (sehr empfindliche Pflanzen)
Halbstundenmittel	1,1	
Tagesmittel	0,6	1,2
30 Tage-Mittel		0,3
7 Monate (April bis Oktober)		0,2

Blattorgane: Fluorid kommt in Pflanzen vor, ist aber kein essentieller Pflanzenbestandteil. Die natürlichen Konzentrationen sind sehr gering (Fichtennadeln: 10 ppm, in Pflanzenteilen anderer Pflanzen bis 10 ppm; Tabelle 11-2). Immissionseinwirkungen erhöhen die natürliche Konzentration in Blattorganen auf das 20 bis über das 100-fache. Der Nachweis einer Immissionseinwirkung ist deshalb leicht möglich. Grenzwerte für Gehalte in Blattorganen sind im Forstgesetz (Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen) festgesetzt. Die chemische Analyse der im Schönigerkolben verbrannten und in einer Reaktionslösung absorbierten Probe auf Fluorid wird mit fluorselektiven Elektroden durchgeführt (Potenzialmessung).

Tabelle 11-2: Natürliche Fluorgehalte (Obergrenze in Fichtennadeln, bezogen auf Trockensubstanz).

Nadeljahrgang 1	8 ppm
Nadeljahrgang 2	10 ppm
Nadeljahrgang 3	10 ppm

Die Anreicherung von Fluor korreliert nicht mit den Schädigungen: Tee kann mehrere 100 ppm Fluor enthalten, Rainfarn bis über 2000 ppm und Baumwolle bis 4000 ppm ohne sichtbare Symptome.

Der Gehalt in Futtermitteln soll nicht mehr als 40 ppm betragen.

Bewertung: Obwohl HF das giftigste gasförmige Pflanzengift ist, ist seine Bedeutung lokal in Emittentennähe begrenzt. Trotz der Emissionsminderungsmaßnahmen werden Überschreitungen des Grenzwertes der Zweiten Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen für Blattorgane in Österreich noch immer registriert, z. B. in der Nähe von Ziegelwerken.



Treshow (19846), Wellburn (1988), Dässler (1991), Hock und Elstner (1995), Guderian (2001).

Fragen zu Kapitel 11

- Grundsätzliche Giftwirkungen und Entgiftungswege von HF.
- Wie ist die starke Giftwirkung von HF zu erklären?
- Welche Aussagen lassen sich über das Fluor-Akkumulationsvermögen von Pflanzen machen?

12. Chlorwasserstoff und Chloride – Teile des „Sauren Regens“

Chlor, das im Stoffwechsel nicht kovalent gebunden ist, ist ein essentielles Element. Chlorwasserstoff (HCl) und Chloride sind jedoch in erhöhter Konzentration aggressiv. Die Bedeutung des HCl ist deutlich geringer als die von SO₂ und NO_x. Er ist Bestandteil des „Sauren Regens“.

Chloride werden als Auftausalze im Straßenbereich noch immer in großem Umfang verwendet.

12.1. Quellen

Anthropogene Quellen von HCl bzw. Chlorid sind industrielle Verarbeitungen chlorhaltiger Stoffe: Verzinkereien, Verhüttung chloridischer Erze, Chlorelektrolyse, Salzsäureherstellung, Salzkohleverbrennung, die Dünger- und Kaliindustrie sowie die PVC-Verbrennung.

Natürliche Quellen sind Vulkane und Seesalz (Alkalichlorid).

Senken sind die trockene, nasse und okkulte Deposition.

12.2. Physikalische Eigenschaften

HCl ist ein farbloses Gas mit stechendem Geruch, das schwerer als Luft ist und sich sehr gut in Wasser zu Salzsäure löst.

12.3. Chemische Eigenschaften

HCl ist ein stechend riechendes, korrosiv wirkendes Reizgas. Als Säure ist sie in verdünnter wässriger Lösung vollständig dissoziiert. Das Chlorid-Ion wirkt in der Pflanzenzelle quellend, was u. a. bei der Stomataregulation von Bedeutung ist. Weiters fungiert es bei der Sauerstoffentwicklung im Zuge der Photosynthese als Enzymaktivator bzw. beim Elektronentransport. Chlorid ist im Boden und in Pflanzen sehr mobil.

12.4. Aufnahme, Umsetzungen und Wirkungen in Pflanzen

HCl-Gas wird über die Stomata aufgenommen und wandert im Imbibitionswasser des Apoplasten mit dem Transpirationsstrom zur Blattspitze (Nadelspitze) und zum Blattrand. HCl kann die Quellung beeinflussen und so einen Stomataschluss hervorrufen. Hydrolytische Enzyme werden gehemmt, das Kohlenhydratbudget gestört und die Proteinsynthese gehemmt. In der Zelle kommt es zunächst zu einer Steigerung der Atmung, die jedoch bei zunehmender Einwirkung absinkt. Bei stärkerer Dosierung werden Membranen zerstört, die Photosynthese gehemmt und die Zellwand deformiert. Die Hemmung der Photosynthese kann auch eine Folge der Chlorophyllzerstörung sein. Es kann auch zu einer Plasmolyse und Schrumpfung des Zellinneren kommen.

12.5. Entgiftung und Metabolisierung

Chlorid kann in die Vakuole transportiert und damit „entschärft“ werden.

12.6. Sichtbare Wirkungen auf Pflanzen

- Ätزشäden an der Blattoberfläche
- Rotbraune bis braune Nekrosen (Flecken, Punktierungen), ausgehend von den Blatträndern bzw. Nadelspitzen, aber auch zwischen den Leitgefäßen
- Gelblich-hellbraune Verfärbung des Mesophylls (Zerstörung der Chloroplasten)

Chlorgaseinwirkung erzeugt weiße Nekrosen. Die HCl-Symptome ähneln oft jenen, die durch SO_2 , HF oder O_3 sowie durch Trockenheit und Salzüberschuss hervorgerufen werden (Abbildung 12-1).

Abbildung 12-1: Randnekrosen an Rotbuche durch HCl (links: schematisch nach Dässler 1991).



Wirkungsindikatoren: Spinat, Bohnen, Salat, Mais. Sehr empfindlich sind Fichte, Tanne, Weißkiefer, Douglasie, Weißbuche und Schwarzerle. Relativ wenig empfindlich sind Schwarzkiefer, Thuje, Robinie und Zitterpappel.

Akkumulationsindikatoren: Welsches Weidelgras

12.7. Chloride und Auftausalze

Chlor hat physiologische Bedeutung bei der Sauerstoffentwicklung im photochemischen Prozess und bei der Bewegung der Stomata.

Die Aufnahme ist über Wurzeln und Blätter möglich

Alkali- und Erdalkalichloride, die im Auftausalz enthalten sind, sind leicht löslich. Da sie im Boden und innerhalb der Pflanze mobil sind, werden sie leicht ausgewaschen. Chlorid wird von den Wurzeln bzw. vom Cytoplasma aufgenommen. Das

Überangebot führt zu Ernährungsstörungen, weil die notwendigen Elemente nicht im optimalen Verhältnis aufgenommen werden können.

Wirkungen von Auftausalzen

- Beeinträchtigung der physiologischer Aktivitäten
- Chlorid hemmt bei einem Überangebot Photosynthese und Transpiration. Das Gewebe altert vorzeitig
- Ein überhöhter Salzgehalt im Boden und in der Pflanzenzelle übt sowohl eine osmotische als auch eine ionenspezifische Wirkung aus, wodurch der Stoffwechsel gestört wird. Die osmotische Komponente besteht in der schlechteren Wasserverfügbarkeit. Die ionenspezifische Wirkung wird durch einen Überschuss im Protoplasma, Ionenungleichgewichte, Veränderungen von Enzymen und Proteinen und durch die Veränderung von Membraneigenschaften hervorgerufen.
- Die kritische Konzentration im Pflanzengewebe liegt bei $10 \text{ mg Cl kg}^{-1} \text{ TS}$, also etwa beim 100-fachen der natürlichen Konzentration

„Herbstverfärbung“ bei Alleeebäumen schon im Sommer

Chlorid ruft sichtbare Symptome wie Vergilbungen sowie Rand- und Spitzennekrosen, gefolgt von Blattabfall, hervor. Das Wurzelwachstum kann gehemmt und ganze Sprossbereiche können verdorren (vorgezogene Seneszenz). Durch Streusalz werden die Blätter der besonders chlorid-empfindlichen Kastanien, Linden und Ahornbäume in Alleen nach dem Ausbringen von Auftausalzen schon im Sommer des Folgejahres braun (die Fleckungen an Kastanien in den letzten 15 Jahren gehen jedoch auf die Kastanienminiermotte und auf Pilzinfektionen zurück). Schäden an jungen Kiefern zeigt Abbildung 12-2. Relativ salztolerant sind Platane, Eiche und Robinie.

Abbildung 12-2: Salzschiiden an Kiefern am Rand der Autobahn.

Infolge der Einwirkung von Auftausalzen entstehen Spitzen-schiiden und Totalnekrosen.



12.8. Konzentrationen in der Luft und in Blattorganen

Luft: HCl wird in Österreich nicht gemessen.

Die Chloridkonzentrationen in der Luft und im Regen hängen von der Entfernung vom Meer ab. Die Einträge mit der nassen Deposition liegen in österreichischen Waldgebieten in der Größenordnung von $7 \text{ kg Cl ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$. HCl-Konzentrationen oberhalb von 70 ppb können pflanzenschädigend wirken (Tabelle 12-1).

Tabelle 12-1: HCl-Konzentrationen in der Luft, oberhalb derer Schädigungen an Pflanzen auftreten können (Richtwerte).

Mittel	ppb
Halbstundenmittel	260
Tagesmittel	70

Blattorgane: Bei Immissionseinwirkungen von löslichen Chloriden können die Gehalte auf das Zehnfache des natürlichen Gehaltes ansteigen. Die chemische Analyse basiert auf einer elektrochemischen Titration der Extraktionslösung mit Silbernitrat und Endpunktsbestimmung mit einer Silberelektrode.

Die natürlichen Chlorgehalte in Fichtennadeln werden für die ersten drei Nadeljahrgänge gleich hoch angenommen; bei ihrer Überschreitungen kann Immissionseinwirkung angenommen werden (Tabelle 12-2).

Tabelle 12-2: Natürliche Chlorgehalte (Obergrenze in Fichtennadeln, bezogen auf Trockensubstanz).

Nadeljahrgang 1	0,1 %
Nadeljahrgang 2	0,1 %
Nadeljahrgang 3	0,1 %

Bewertung: HCl hat heute allenfalls lokale Bedeutung als pflanzenschädigende Komponente. Die Wirkungen von chlorhältigen Auftausalzen sind für Bäume in deren Nahbereich bedeutsam.



Guderian (1977), Dässler (1991), Hock und Elstner (1995), DeKok und Stulen (1998).

Fragen zu Kapitel 12

- *Warum rufen unterschiedliche saure Luftschadstoffe oft ähnliche Symptome hervor?*
 - *Große und schnell einwirkende Dosen, z. B. von Chlorgas, töten Blätter, ohne jedoch den Chlorgehalt stark zu erhöhen. Was könnte hierfür die Ursache sein?*
 - *Welche Konsequenzen hat die Mobilität von Chlorid in Pflanzen und im Boden?*
- 

13. Ozon – heute der Luftschadstoff Nr. 1

Das Ozon (O_3) in der Stratosphäre schützt die Biosphäre vor UV-Strahlung („**good ozone**“) und wirkt dort geringfügig als „Anti-Treibhausgas“. Es ermöglicht seit mehr als 300 Mio. Jahren das Überleben von Organismen in den oberen Schichten des Wassers und auf dem Land. In der Stratosphäre nimmt die Ozon-Konzentration in den letzten Jahren merklich ab (Vergrößerung des Ozonlochs).

In Bodennähe belastet es die Biosphäre („**bad ozone**“) und wirkt als Treibhausgas. Die Konzentrationen nehmen bis zur Waldgrenze markant zu. Zwischen 1900 und 1995 hat sich wegen der Zunahme der Vorläufersubstanzen die troposphärische Konzentration verdoppelt.

13.1. Quellen

Ozon wird nicht emittiert, sondern sekundär aus Vorläufersubstanzen gebildet. Diese Vorläufersubstanzen sind zum Teil natürlichen Ursprungs. Etwa ein Zehntel des troposphärischen Ozons stammt aus der Stratosphäre.

Ozon wird im photochemischen Kreislauf aus Luftsauerstoff, Stickstoffoxiden, niedermolekularen Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid mit UV-Strahlung (< 420 nm) gebildet (Abbildung 13-1).

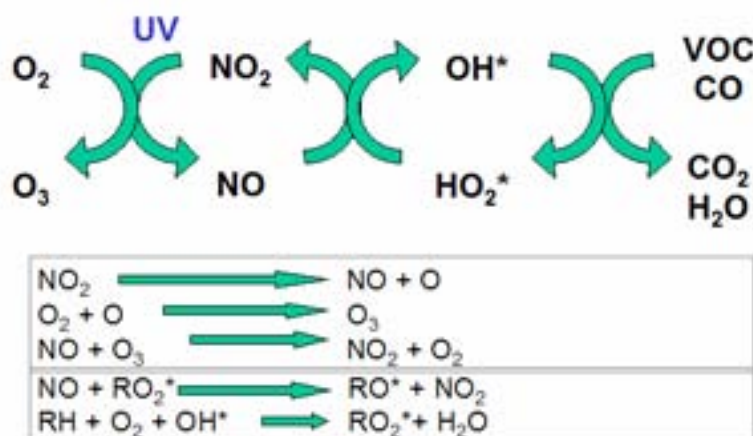


Abbildung 13-1: Photochemische Ozonbildung (stark vereinfacht).

RH: Kohlenwasserstoff, RO^* : Alkoxyradikal, RO_2^* : Alkyldioxyradikal, HO_2^* : Hydroperoxyradikal. UV: < 420 nm. Eine Netto-Produktion von Ozon tritt nur in Gegenwart von VOCs ein. Auch durch die Emission von Terpenen aus Blattorganen entsteht im Kronenbereich Ozon.

Global werden pro Jahr 1600 Mio. Tonnen aus CO , 1500 Mio. Tonnen aus CH_4 , 500 Mio. Tonnen aus Nichtmethankohlenwasserstoffen und 400 Mio. Tonnen aus Isopren und Terpenen gebildet.

Tagsüber baut sich die Ozonkonzentration aus den Vorläufersubstanzen unter Einfluss der UV-Strahlung auf. Die Beteiligung von VOCs (VOC = volatile organic compounds = flüchtige organische Verbindungen) bzw. HO_2^* führt zu einer Nettoproduktion von Ozon. Nebenbei werden mit dem OH^* -Radikal auch Salpetersäure (HNO_3) und Radikale gebildet.

Nachts überwiegt der Ozonabbau, weil Ozon bei der Reaktion von NO zu NO_2 und weiter zu NO_3 verbraucht wird. In der Nacht sinkt die Konzentration deshalb sinkt.

Ein wichtiger Vorläufer ist Kohlenmonoxid (Box 13-1).

Box 13-1: Kohlenmonoxid (CO) – eine Vorstufe des Ozons.

CO ist farb- und geruchlos, brennbar und wenig wasserlöslich. Es wirkt reduzierend und ist stark humantoxisch. Die mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre liegt zwischen zwei und sechs Monaten. Quellen sind die Industrie, die Biomasseverbrennung und die Oxidation von CH_4 und NMHC bzw. mikrobielle Umsetzungen in Pflanzen, Böden und im Meer. Die globale Emission beträgt unterschiedlichen Schätzungen entsprechend 1,2 – 5 Mrd. Tonnen pro Jahr, davon rund 1000 Mio. Tonnen durch Biomasseverbrennung (Brandrodungen!).

CO beeinträchtigt die Selbstreinigungskraft der Atmosphäre und fördert ihre Anreicherung mit CH_4 (CO ist Vorstufe) und Ozon (über die Bildung von HO_2^* mit VOCs, welches die Oxidation von NO zu NO_2 fördert). Es entsteht bei unvollständigen Verbrennungen und bei der Oxidation von CH_4 mit dem OH^* -Radikal. Mikroben können es oxidieren, ein Teil entweicht in die Stratosphäre.

CO spielt bei der photochemischen Ozonbildung eine entscheidende Rolle. Im Gegensatz zum Menschen ist über die Empfindlichkeit von Pflanzen gegenüber CO wenig bekannt. Es kann in der Pflanze zu CO_2 oxidiert und auch in die Aminosäuren Serin und Glycin umgewandelt werden. Bei grünen Algen inhibiert CO den Stickstoff-Stoffwechsel. Einige Meeresalgen emittieren CO. Die Konzentrationen in der Luft können etwa 100 ppb und in Ballungsräumen noch wesentlich höhere Werte erreichen. CO ist kein Treibhausgas, aber ein „indirektes Treibhausgas“, weil es die Ozonbildung fördert.

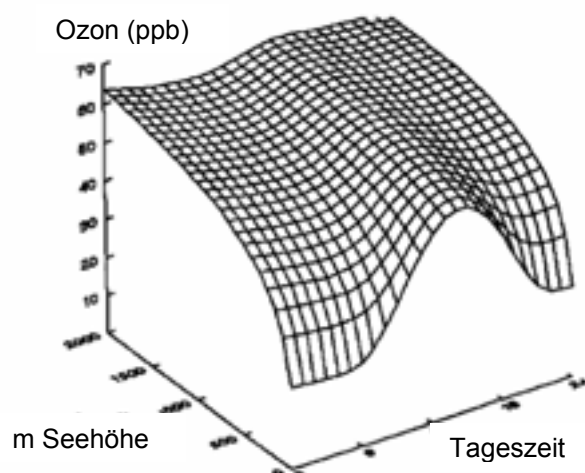
Abbildung 13-2 zeigt für Österreich einen modellierten Tagesgang von Ozon in Abhängigkeit von der Seehöhe.

Abbildung 13-2: Ozontagesgang und Seehöhenabhängigkeit.

Die schematische Darstellung zeigt einen ausgeprägten Tagesgang in tieferen Lagen und einen schwachen Tagesgang nahe der Waldgrenze auf einem deutlich höheren Niveau. Der aktuelle Tagesgang ist witterungsabhängig.

Mit der Seehöhe nehmen die mittleren Konzentrationen zu.

Die aktuellen Ozonkonzentrationen resultieren einerseits aus photochemischen Prozessen, andererseits aus An- und Abtransporten von Luftmassen.



Zur Ozonkonzentration in der Grenzschicht tragen bei:

Sockelbetrag (Hintergrund. anthropogener Anteil rund 50 %):

- Stratosphärisches Ozon: 10 ± 2 ppb (natürlich, nicht beeinflussbar; Intrusionen („Tropopause-Faltungen“) im Frühjahr und Herbst)
- Biogene Vorläufer: 6 ± 2 ppb (Isopren, Terpene aus Wäldern, Grasland und Getreidefeldern, natürlich, nicht beeinflussbar) und anthropogen gebildete Kohlenwasserstoffe (Verkehr; Alkane, Aromate)
- CO und CH₄: 16 ± 2 ppb (langsam reagierend)

„Heißes Ozon“

- NMVOC (non methane volatile organic compounds = flüchtige Nichtmethankohlenwasserstoffe): 5 ppb; dieses reagiert im Gegensatz zu den obigen Komponenten schnell

Die Zahlen bedeuten, dass auch bei einer drastischen Reduktion der NMVOC-Emissionen die mittlere Ozonkonzentration kaum merklich beeinflusst werden kann. Ozonspitzen können jedoch vermindert werden.

Bei **Föhn** werden in den Alpen, wo dieser ca. 60 mal pro Jahr auftritt, erhöhte Ozonkonzentrationen gemessen, weil ozonreichere Luft aus der unteren Troposphäre antransportiert werden.

Senken sind die Vegetation bzw. trockene Deposition an Oberflächen, NO und SO₂.

13.2. Physikalische Eigenschaften

Ozon löst sich in Wasser fast 10x besser als Sauerstoff, aber viel schlechter als SO₂ oder NH₃: Bei 0°C sind 0,5 Raumteile in einem Raumteil Wasser löslich. Es hat einen charakteristischen, stechenden Geruch, der ab einer Konzentration von etwa 2 ppm wahrnehmbar ist. Das Ozonmolekül hat eine gewinkelte, symmetrische Gestalt. Ozon ist in der Troposphäre aufgrund seiner Eigenschaft, IR-Strahlung zu absorbieren, ein Treibhausgas, in der Stratosphäre ist der Strahlungsantrieb hingegen schwach negativ. Global nahm die Ozonsäule nach 1980 deutlich ab und nimmt seit der Mitte der 1990er Jahre wieder leicht zu. Über der Antarktis begann die Abnahme schon in den 1970er Jahren von etwa 300 DU (Dobson-Einheiten) auf 120 DU (1993); danach folgte wieder ein Anstieg auf rund 200 DU (zu Dobson-Einheiten siehe Box 1-2).

13.3. Chemische Eigenschaften

Ozon ist eine endotherme und daher thermodynamisch instabile Verbindung, die leicht unter Bildung von Sauerstoff zerfällt. Katalysatoren, Erwärmung und längerwelliges UV-Licht beschleunigen den Zerfall. Ozon ist im Wasser in saurem Milieu beständig, im alkalischen Bereich zerfällt es zu OH* und O₂ oder es reagiert mit H₂O₂ zu HO₂*, OH* und O₂. Ozon hat ein hohes Oxidationsvermögen (wesentlich höher als das von Sauerstoff) z. B. für Jodid (alte Nachweismethode mit Stärkepapieren nach Schönbein). In saurer Lösung wird die Oxidationskraft unter den umweltrelevanten Gasen nur vom Fluor übertroffen.

Der natürliche bzw. vorindustrielle Background entspricht etwa 5 - 15 ppb. Seit den 90er Jahren nimmt der Ozonpegel in österreichischen Waldgebieten um 0,2 ppb pro Jahr zu, die Maximalwerte nehmen hingegen ab. Die mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre liegt zwischen 30 und 150 Tagen.

13.4. Aufnahme und Umsetzungen in Pflanzen

Ozon wird über die Stomata aufgenommen und erzeugt sofort Radikale

Ozon dringt 10.000 mal leichter durch die Stomata ein als durch die Kutikula. Da die Ozonkonzentration im Blatt nahe Null ist, wird die Aufnahme durch den Öffnungszustand der Stomata und die Ozonkonzentration der Außenluft gesteuert. Ozon kann auch den stomatären Widerstand und damit den Wasserhaushalt beeinflussen.

Sobald sich Ozon in der Flüssigkeit des Apoplasten löst, wird es in der Atemhöhle abgebaut, was einen weiteren Fluss ins Blattinnere ermöglicht.

Die Aufnahme in (Fichten-)Nadeln erfolgt vor allem tagsüber, die nächtliche Ozonaufnahme ist vergleichsweise sehr gering. In der substomatären Atemhöhle reagiert Ozon sofort mit Komponenten der Interzellularluft, z. B. Ethen (C_2H_4) oder Isopren. Dabei entstehen freie Radikale und in weiterer Folge Wasserstoffperoxid (H_2O_2 ; Box 13-2). Das restliche in der Interzellularenluft vorhandene Ozon löst sich in der wässrigen Phase der angrenzenden Zellwände. Ist das Zellwasser alkalisch, entstehen aus dem gelösten Ozon sofort kurzlebige Sauerstoffradikale (reactive oxygen species - extern, ROS_{ext}), während Ozon im sauren Milieu zum größten Teil als solches gelöst bleibt. Über einen z.T. extrazellulär verlaufenden Stoffwechselweg zur Ansäuerung des Zellwandwassers mit dem Antioxidans Ascorbat werden weitere Ozonmoleküle aus dem Verkehr gezogen. Nur jenes Ozon, das die der Zellwand anliegende, äußere Biomembran (Plasmalemma) erreicht, kann dieses schädigen.

Box 13-2: Wasserstoffperoxid.

Wasserstoffperoxid – eine der Pflanze bekannte reaktive oxidierende Substanz

H_2O_2 in der Luft: Wasserstoffperoxid (H_2O_2) entsteht photochemisch in der Gasphase aus HO_2^* - (Hydroperoxid-)Radikalen, welche ihrerseits durch Oxidation verschiedener atmosphärischer Radikale aus O_2 generiert werden, sowie bei der Ozonolyse von Alkenen. Es ist oxidierend (Bleichmittel), instabil und gut wasserlöslich. Die Konzentrationen in der Luft betragen maximal wenige ppb. In der Luft oxidiert es SO_2 zu H_2SO_4 und trägt somit zur Versauerung der Atmosphäre bei. H_2O_2 ist als *Luftschadstoff* praktisch bedeutungslos. Im Zuge der Photosynthese entsteht es auch ohne besondere Stresseinwirkung in den Chloroplasten.

In Eisbohrkernen von Grönland wird ein Anstieg der Konzentration seit etwa 1960 beobachtet, heute betragen die Konzentrationen ca. 100 ppb.

H_2O_2 in der Pflanzenzelle wird beim Zerfall von Ozon in wässriger Lösung gebildet. In der Pflanzenzelle oxidiert es Lipide und hemmt die Photosynthese durch SH-Oxidation von Enzymen des Calvin-Zyklus. Ort der Entstehung sind u. a. Peroxisomen.

Ozon spaltet Doppelbindungen von ungesättigten Fettsäuren

Liegen extrem hohe Ozonkonzentrationen an der Biomembran vor, kommt es zur Ozonolyse: Hierbei werden $C=C$ -Doppelbindungen, insbesondere jene der ungesättigten Fettsäuren der Membranlipide, angegriffen, wobei H_2O_2 entsteht. Dieses greift ebenfalls $C=C$ -Doppelbindungen unter der Bildung neuen H_2O_2 an,

sodass theoretisch ein einziges Ozonmolekül eine Lipidautoxidation "zünden" kann. Dadurch werden Biomembranen geschädigt (Abbildung 13-3).

Die Peroxidation von Lipidmolekülen kann auch über Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) ablaufen, welcher bei der Reaktion von Ozon mit Cystein, Methionin, Ascorbinsäure und Alkenen entstehen kann.

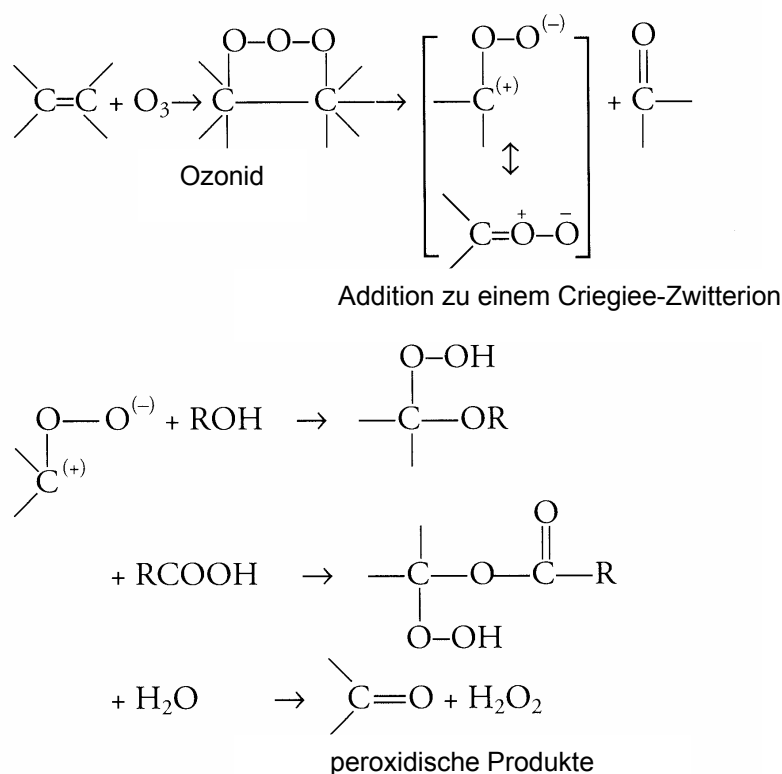


Abbildung 13-3: Spaltung von Doppelbindungen z. B. von ungesättigten Fettsäuren.

Über das „Criegee-Zwitterion“ werden Ozonide und peroxidische Produkte und in weiterer Folge Ketone gebildet (Hippeli und Elstner 1996).

Ozon oxidiert SH-Gruppen in Membranproteinen

Bei geringen Ozonkonzentrationen reagieren die Ozonmoleküle an der Biomembran hauptsächlich mit den Membranproteinen, die für alle Aufnahmemechanismen der Zelle zuständig sind. Insbesondere werden die SH-Gruppen von Aminosäuren wie Cystein angegriffen (Umwandlung von R-SH in RSSR), womit auch membranangelagerte Enzyme (Membranproteide) zum Ziel der Ozonattacke werden. Dies gilt auch für die **Carbonat-Anhydratase**, welche für die CO_2 -Aufnahme in die Zelle und in die Chloroplasten zuständig ist. Aber auch integrale Membranproteine wie Aquaporine können betroffen sein, sodass die Permeabilität für Wasser und CO_2 in Mitleidenschaft gezogen werden. Ein "Angriff" über ozonbürtige, kurzlebige (>1 Millisekunden) Sauerstoffradikale im alkalischen Zellwandwasser ist nur bei einem kontinuierlichen Ozonnachschub möglich.

Bei der Oxidation der SH-Gruppen können S-S- oder SO_3H -Gruppen (Sulfonat) entstehen, wobei auch Singulett-Sauerstoff gebildet wird. Aus Cystein wird Cystin oder Cysteinsulfonsäure ($\text{HCOOH-CHNH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$). Auch die SH-Gruppe des

Glutathion wird oxidiert. In Eiweißkörpern wird dadurch die Sekundär- und Tertiärstruktur verändert.

Die hohe Reaktivität von Ozon gegenüber verschiedenen Komponenten der Biomembranen, aber auch des Cytoplasmas bedingt, dass ein weiteres Vordringen von Ozon in die lebende Zelle unwahrscheinlich ist. Sind Proteine und Proteide sowie folglich die Lipide des Plasmalemmas geschädigt, wird sowohl die CO₂-Aufnahme als auch der Weitertransport zu den Chloroplasten rasch beeinträchtigt.

CO₂-Mangel in den Chloroplasten erzeugt reaktive Sauerstoffspezies und führt in weiterer Folge zu oxidativen Schäden

Solange in den Chloroplasten die von Ozon unbeeinflusste und vom Sonnenlicht betriebene Wasserspaltung abläuft, erfolgt über den Elektronen- bzw. Protonentransport die Bildung von chemischer Energie und Reduktionskraft zum Betrieb der CO₂-Fixierung (Calvin-Zyklus) in vollem Umfang. Steht zu wenig oder gar kein CO₂ zur Verfügung, kommt es zum sogenannten **"oxidativen Burst"**: Hierbei entstehen an verschiedenen Stellen im lichtbetriebenen Elektronentransport verschiedene "reaktive Sauerstoffspezies" (ROS) am Photosystem II und am Photosystem I (ROS_{int}; int = intern).

Reaktive Sauerstoffspezies werden routinemäßig entgiftet

ROS werden anfänglich - da sie regelmäßig im „Normalbetrieb“ auftreten - von Schutzmechanismen abgefangen. Im Lichtsammelkomplex (LHC II), der die Wasserspaltung über das Photosystem II (PS II) mit Energie beliefert, läuft der so genannte Xanthophyll-Zyklus verstärkt an, um überschüssige Lichtenergie in Wärme umzuwandeln. Am PS II, das mit der Wasserspaltung direkt verbunden ist, wirkt als ROS_{int}-Fänger das α-Tocopherol. Das β-Carotin entgiftet den Singulett-Sauerstoff (¹O₂) und Zeaxanthin deaktiviert „überschüssige Energie“. Diese Schutzmechanismen verhindern sowohl eine Zerstörung des Reaktionszentrums des PS II als auch eine Lipidautoxidation der Chloroplastenmembranen.

Das Schutzsystem kann durch „zuviel ROS“ überfordert werden

Bei längerer Belastung der Schutzsysteme, insbesondere im Starklicht und unter CO₂-Mangel, kommt es bald zu oxidativen Schäden am PS II und PS II-(Core-)Proteinen, die wiederum über eine Protein-Neusynthese kompensiert werden können. Läuft der Elektronen-Transport vom PS II zum Photosystem I (PS I) weiter, wird Reduktionskraft (NADPH+H⁺) zur CO₂-Fixierung gebildet, während die gleichzeitig angereicherten Wasserstoffionen (Protonen, H⁺) die Energie zur Bildung von Adenosintriphosphat (ATP) liefern, mit dem Zucker und gegebenenfalls Stärke aufgebaut wird. Ist jedoch durch CO₂-Mangel die Fixierungsreaktion im Calvin-Cyclus stark reduziert, gibt es kaum Bedarf an "Assimilationskraft" (NADPH+H⁺ and ATP) und es entstehen in der "Mehler-Reaktion" am PS I auch ROS_{int} wie das Superoxidanionradikal (O₂⁻).

Ozon und die von ihm gebildeten Radikale führen zwar nicht unmittelbar zum Absterben der Blattzellen (Mesophyllzellen), ein zellinterner CO₂-Mangel bewirkt jedoch einen „oxidativen burst“, der die Kapazität der Schutzmechanismen übersteigen kann, sodass die in den Zellen entstandenen reaktiven Sauerstoffformen (ROS_{int}) von „innen heraus“ schädigend wirken (Abbildung 13-4).

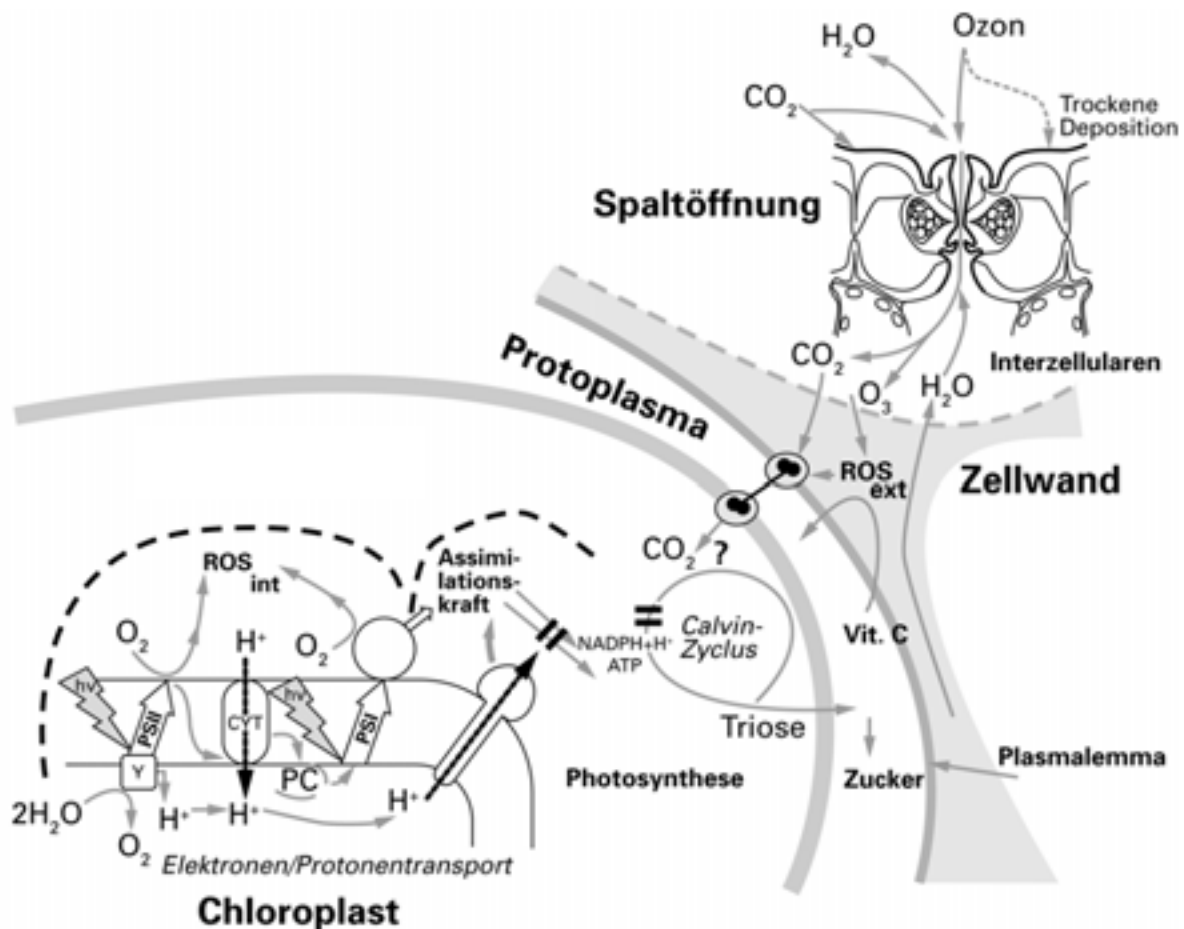


Abbildung 13-4: Die reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) blocken die CO₂-Versorgung des Calvin-Zyklus ab (Smidt et al. 2007).

Zahlreiche Stressfaktoren können direkt und indirekt die CO₂-Aufnahme in die Interzellularen und/oder in die photosynthetisch aktiven Zellen der Nadeln und Blätter behindern. Fehlt das CO₂ (=), kann der Calvin-Zyklus nicht ablaufen und benötigt daher keine Assimilationskraft mehr (=), die von der Elektronentransportkette zur Verfügung gestellt wird. Die Absorption von Lichtenergie kann praktisch nie völlig vermieden werden, sodass die Elektronentransportkette ROS_{int} zu bilden beginnt. Für diese ROS_{int} gibt es im "Normalbetrieb" zahlreiche Schutz-, Abwehr- und Reparaturmechanismen, sodass sich erst eine Überbelastung dieser Systeme zum "oxidativen burst" und zum programmierten Zelltod führt.

ATP (Adenosintriphosphat): Verbindung, die Energie für zahlreiche Stoffwechselreaktionen liefert.

Vit. C = Vitamin C = Ascorbat. **Calvin-Zyklus**: Jener Zyklus im Chloroplasten, bei dem CO₂ mit „Assimilationskraft“ aus der Lichtreaktion in Form von Triosephosphat fixiert wird; dieses ist Ausgangsprodukt für die Bildung von Zucker (Saccharose) im Cytoplasma. •• **Carbonat-Anhydratase**: Ein membrangebundenes Enzym, welches das pH-abhängige chemische Gleichgewicht zwischen Hydrogencarbonat (HCO₃⁻) und CO₂ fördert, um den Transport durch Membranen als CO₂ und im Protoplasma als HCO₃⁻ zu optimieren. **CYT** (Cytochrom/b₆-Komplex): Protein, das zur Übertragung von Protonen dient („Protonenpumpe“), um mehr Reduktionskraft bilden zu können. **H⁺**: Wasserstoffionen (Protonen). **hν**: Lichtenergie. **NADPH.H⁺**: Reduktionskraft aus Lichtreaktion. **O₂^{*}**: Superoxidanionradikal (ROS_{int}). **PC**: Plastocyanin; bewegliches Protein zum Transport von Elektronen zum PS I. **Plasmalemma (Plasmamembran)**: Membranen, die das Cytoplasma gegen die wässrigen Phasen des Apoplasten nach innen und der Vakuole nach außen abgrenzen. **PS I, PS II** (Photosystem I und II): Jene Komplexe in den Thylakoidmembranen, die durch die Absorption von Lichtquanten Energie für die Photosynthese binden. **ROS**: Hoch reaktive Sauerstoffmoleküle (reactive oxygen species). **ROS_{ext}**: ROS, die in der Zellwand (Apoplast) entstehen. **ROS_{int}**: ROS, die im Chloroplasten entstehen. **Thylakoidmembran** (Granamembran): Teil des internen Membransystems der Chloroplasten. **Y**: Wasserspaltungskomplex.

Sauerstoff ist der Ursprung von reaktiven Sauerstoffspezies in der Zelle

Im Wesentlichen wird das Sauerstoffmolekül in der Pflanzenzelle durch Elektronenaufnahme auf ein höheres Energieniveau gehoben. Dabei entsteht das **Superoxidanion-Radikal** ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Im sauren Milieu wird in weiterer Folge das **Perhydroxylradikal** ($\text{HO}_2^{\cdot}$), unter weiterer Elektronenaufnahme **Wasserstoffperoxid** (H_2O_2) und schließlich das **$\text{OH}^{\cdot}$ -Radikal** gebildet. Als Endprodukt entsteht schließlich Wasser (siehe Abbildung 13-5 und Anhang 7).

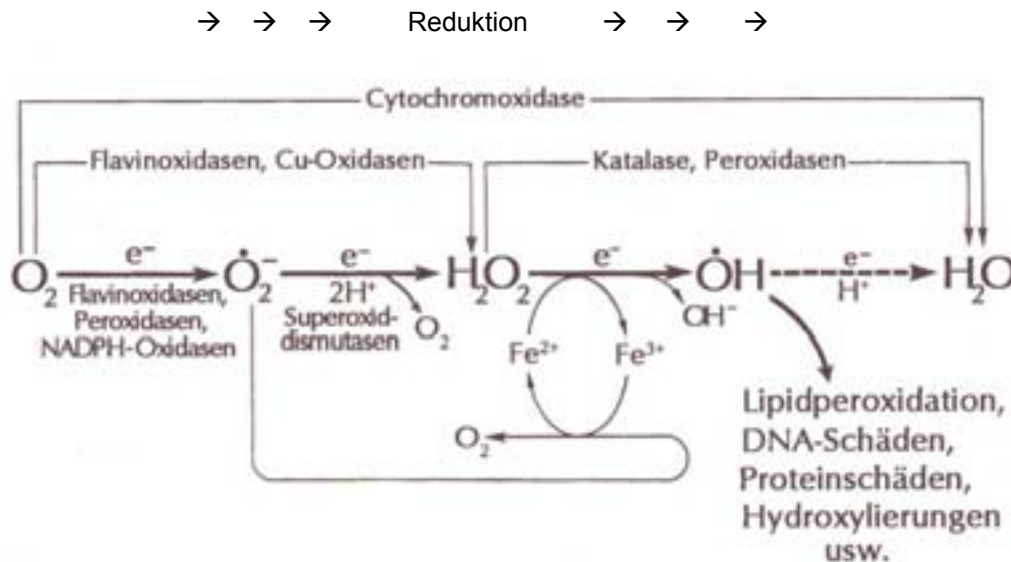
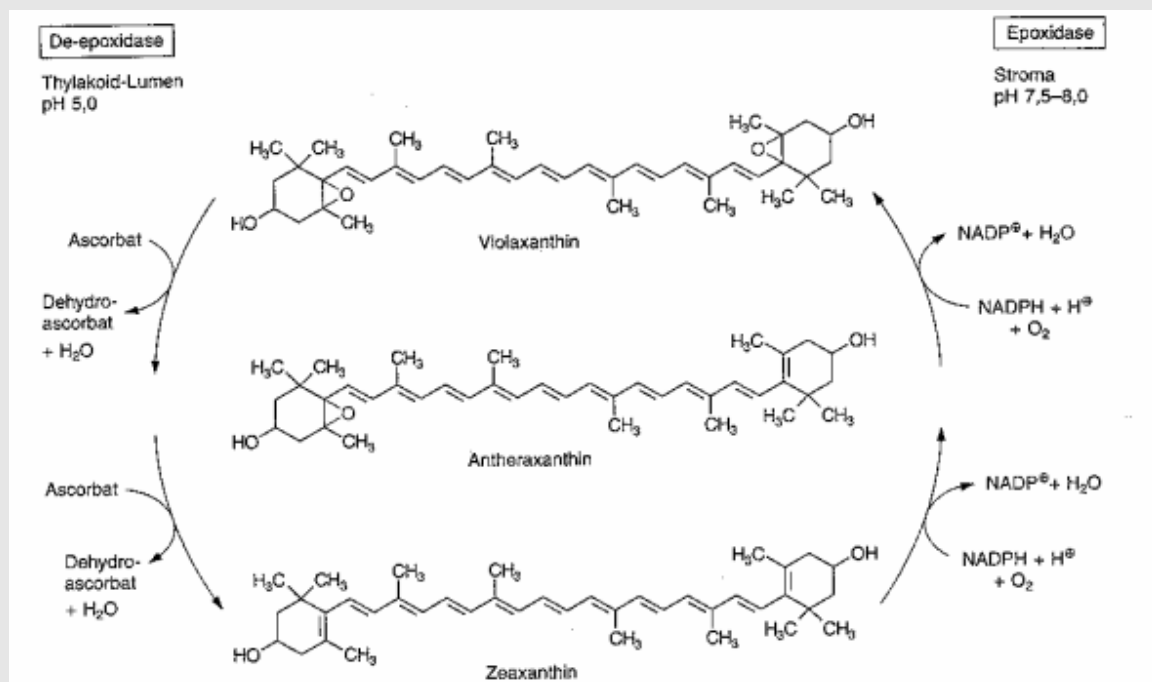


Abbildung 13-5: Die vierstufige univalente Reduktion von Sauerstoff zu Wasser und die biologisch wichtigen Reaktionen, mit denen verschiedene Abschnitte dieser Sequenz übersprungen werden können (schematisch; Schopfer und Brennicke 2006).

Ein Schutzmechanismus des Photosyntheseprozesses ist der Xanthophyllzyklus (Box 13-3).

Box 13-3: Der Xanthophyllzyklus schützt den Photosyntheseprozess.

Xanthophylle tragen ebenfalls zum Schutz des Photosystems bei. Die gelben bis roten, sehr ähnlich aufgebauten Xanthophylle Violaxanthin, Antheraxanthin und Zeaxanthin sind sauerstoffhaltige Carotinoide, die in den Thylakoid-Membranen der Chloroplasten vorkommen und diese gegen Oxidation schützen, indem sie überschüssige Strahlungsenergie in Form von Wärme deaktivieren. Das sauerstoff-freie β -Carotin verhindert die Peroxidation von Lipiden. Komponenten des Xanthophyllzyklus werden mit reduziertem Ascorbat (Vitamin C) und NADPH regeneriert.



Umsetzungen des Sauerstoffs in den Thylakoidmembranen

Im Zuge der Photosynthese in den Photosystemen I und II entstehen reaktive Sauerstoffspezies wie das Superoxidanionradikal ($O_2^{\cdot -}$) oder das $OH^{\cdot}$ -Radikal. Die von der reduzierten Form des Ferredoxin (fd_{red}) gebildeten Elektronen reduzieren Sauerstoff. Die Reduktion von $NADP^+$ und in weiterer Folge auch der Calvin-Zyklus werden gehemmt.

Die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies in den Thylakoid-Membranen ist lichtabhängig (siehe Abbildung 13-6).

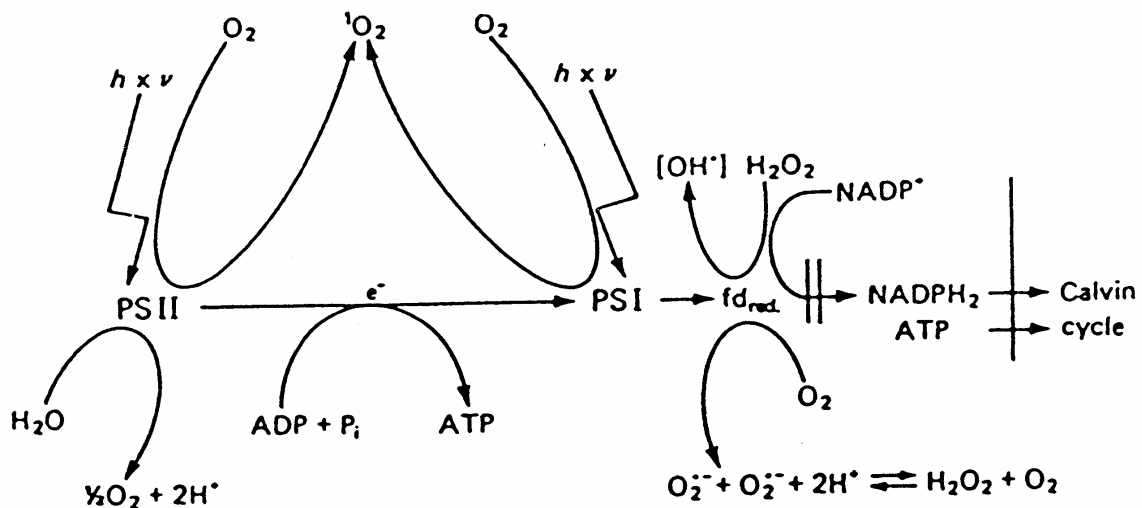


Abbildung 13-6: Umsetzungen des Sauerstoffs in den Thylakoidmembranen (Hippeli und Elstner 1996). PS I / PS II: Photosystem I und II.

13.5. Entgiftung und Metabolisierung von Ozon und reaktiven Sauerstoffspezies

ROS bzw. sauerstoffhaltige Radikale und H_2O_2 entstehen in Chloroplasten auch im Zuge der durch Photooxidantien der Luft ungestörten Photosynthese. Höhere Pflanzen haben in rund 300 Mio. Jahren Mechanismen entwickelt, diese „feindlichen“ Komponenten unschädlich zu machen. Die Wirkung dieser Verbindungen hängt unter anderem vom pH-Milieu ab und davon, wie hydrophil oder lipophil das Medium ist.

Das Enzym **Superoxid-Dismutase** (SOD) entgiftet das Hyperoxid unter Bildung von H_2O_2 , das über die Haber-Weiss-Reaktion $\text{OH}^{\bullet}$ -Radikale bilden kann. Im Chloroplasten wird H_2O_2 durch Ascorbinsäure-Peroxidase zu Wasser reduziert. Regeneriert wird die dabei entstehende **Dehydro-Ascorbinsäure** im Halliwell-Asada-Cyclus, bei dem mit Hilfe der überschüssigen Reduktionskraft ($\text{NADPH} + \text{H}^+$) zuerst reduziertes **Glutathion** gebildet und dann die Dehydro-Ascorbinsäure wieder zur Ascorbinsäure reduziert wird. Über eine Art Shuttle wird auch in den angelagerten Peroxisomen H_2O_2 mittels **Katalase** zu H_2O und O_2 gespalten. Somit sind Chloroplasten in der Lage, den oxidativen Stress durch die Sauerstoffradikale (ROS_{int}) abzuwehren. Schäden entstehen erst bei Überbelastung der Schutzsysteme. Anstatt der CO_2 -Fixierung (Photosynthese) generiert die Elektronentransportkette den „oxidativen burst“, der den Zelltod (Apoptose) zur Folge hat. Alle Stressfaktoren, welche die CO_2 -Aufnahme hemmen oder den Calvin-Zyklus stören, können ebenfalls über den „oxidativen Burst“ zum Zelltod führen. Es wird daher einsichtig, dass in photosynthetisch aktiven Zellen alle diese Stressfaktoren die gleichen Schutz-, Abwehr- und Reparaturmechanismen auslösen.

Hauptverantwortlich für die Abwehr im **Apoplasten** dürften Ascorbat, Polyphenole und Peroxidasen sein. Wie für andere Luftschadstoffe auch sind die **Chloroplasten** ein wichtiger Ort der Entgiftung für ROS. Dort stehen einige der in Tabelle 13-1 angeführten Antioxidantien für die Entgiftung zur Verfügung (Details siehe Anhang 7).

Die Abbildungen 13-7 und 13-8 zeigen Entgiftungswege im Chloroplasten. Schlüsselsubstanzen sind die reduzierten Formen der Antioxidantien, z. B. der Ascorbinsäure (Vitamin C).

Reduziertes Ascorbat (AA) als Antioxidans

H_2O_2 wird im **Ascorbat-Glutathion-Zyklus** im Stroma der Chloroplasten entgiftet. Dabei regenerieren drei in Serie geschaltete Enzyme die notwendigen Reduktionsmittel. Ascorbat (AA bzw. seine oxidierte Form DHA) nimmt eine zentrale Rolle ein; es reduziert das Superoxidanionradikal und H_2O_2 (Abbildung 13-7).

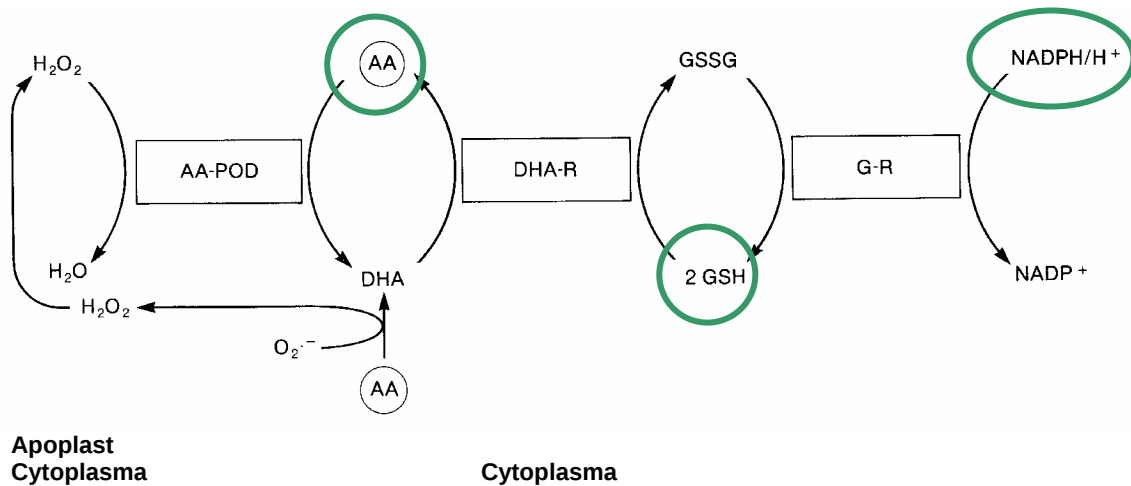


Abbildung 13-7: Ascorbat-Glutathion-Zyklus: Reaktionskette zur Entgiftung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) im Chloroplasten (Hock und Elstner 1995).

AA	Ascorbat (reduzierte Form) - grün umrandet
AA-POD	Ascorbat-Peroxidase
DHA	Dehydroascorbat (Ascorbat, oxidierte Form)
DHA-R	Dehydroascorbat-Reduktase
GSSG	Glutathion (oxidierte Form)
GSH	Glutathion (reduzierte Form) - grün umrandet
GR	Glutathionreduktase
NADP^+	Nicotinamid-adeninukleotidphosphat (oxidierte Form)
NADPH/H^+	Nicotinamid-adeninukleotidphosphat (reduzierte Form) - grün umrandet

Fettdruck: Enzyme

α -Tocopherol als Antioxidans

Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) und das $\text{OH}^\bullet$ -Radikal werden in den Thylakoidmembranen über Fettsäuren und α -Tocopherol entgiftet. Auch hier spielt Ascorbat eine Rolle (Abbildung 13-8).

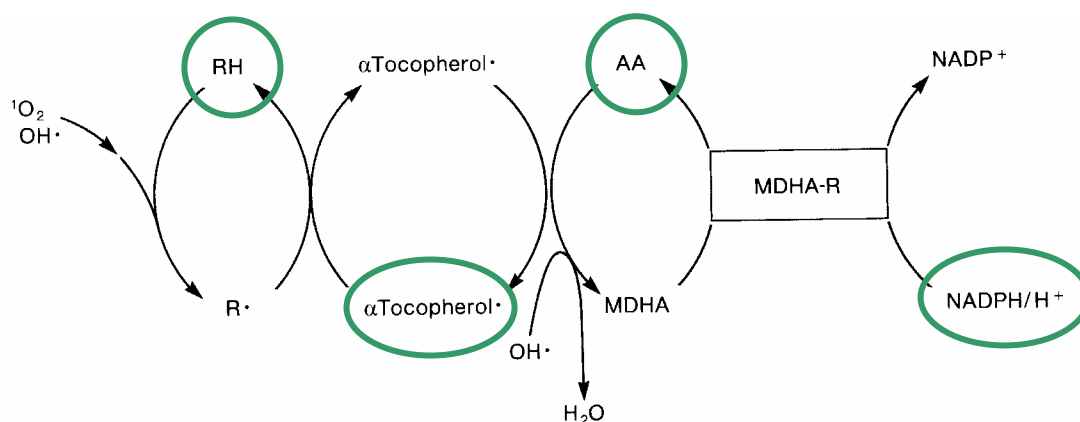


Abbildung 13-8: Entgiftung von $^1\text{O}_2$ (Singulett-Sauerstoff) und $\text{OH}^\bullet$ im Chloroplasten (Hock und Elstner 1995).

AA	Ascorbat (reduzierte Form) - grün umrandet
MDHA	Monodehydroascorbat
MDHA-R	Monodehydroascorbat-Reduktase (es disproportioniert zu AA und DHA)
$\text{R}^\bullet$	Fettsäureradikal
RH	Fettsäure

Orte der Entgiftung sind in Tabelle 13-2 aufgezählt.

Tabelle 13-2: Orte der antioxidativen Entgiftung.

Ort der Entgiftung / Antioxidans	Ascorbat	β -Carotin	Glutathion	α -Tocopherol	Polyphenole	Polyphenoloxidasen	Peroxidasen	Katalasen	Superoxiddismutasen	Ascorbat-Peroxidase	Monodehydroascorbat-Reduktase	Glutathionreduktase
	Niedermolekulare Verbindungen					Enzyme						
Chloroplasten bzw. Thylakoidmembrane	+	+	+	+					+	+	+	+
Apoplast	+				+		+			+		
Zellwand	+		+			+	+					
Cytoplasma	+		+							+		+
Mitochondrien			+					+	+			
Vakuole							+					

13.6. Sichtbare Wirkungen auf Pflanzen

Sichtbare Ozon-Symptome an Blättern und Nadeln sind oft nicht eindeutig (Abbildung 13-9).

- **Zerstörung der Ultrastruktur** der Zelle. Durch die Schädigung der Membrane ist der Stofftransport gestört und die Fähigkeit der Kontrolle des osmotischen Potenzials verringert: Veränderung der Flüsse von Zuckern, Aminosäuren und Natrium als Folge
- **Zerstörung von Pigmenten**, Hemmung der Photosynthese als Folge
- **Zerstörung von Palisadenzellen**. Dadurch entstehen – im Gegensatz zu PAN, welches das Mesophyll stark angreift – die Symptome zunächst an der Blattoberseite
- **Chlorosen** von Nadeln und Blättern durch die Zerstörung von Chlorophyll; gelbe Bänderung und Bleichung
- **Wasserflecken** oft als erste mit freiem Auge sichtbare Anzeichen an Blättern. Hierbei werden die betroffenen Zellen unterhalb der Epidermis löchrig. Es kann Ethen entstehen, welches seinerseits Blattfall und Seneszenz fördert
- **Helle (chlorotische) Punktierungen** an Tabak, Pappel und Ahorn. Ähnliche Punktierungen an Koniferennadeln können auch von Zikaden stammen
- **Dunkle Punktierungen** und **nekrotische Flecken** (Ursache: Stimulation der Tanninbildung), z. B. an Esche
- **Bronzierung**: Gleichmäßige und mehr oder weniger typische Verfärbungen der Blattober- und Unterseite an krautigen Pflanzen
- **Chlorotische Verzweigung** nach chronischer Einwirkung

Nach Ozonbegasungen können sogenannte **Memory-Effekte** auftreten. Hierbei treten Symptome - verstärkter Blattfall, verzögerter Knospenaustrieb und Pigmentverluste - erst mit großer zeitlicher Verzögerung auf. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Dosis und Schädigung ist nicht erkennbar.

Empfindlich aufgrund von Kurzzeitbegasungen sind Lärche, Schwarzkiefer und Esche, weiters Spinat, Kartoffel, Tomate, Bohnen und Rettich. Weniger empfindlich sind Fichte, Rüben, Karotten, Erdbeeren (VDI-Richtlinie 2310; Hock und Elstner 1984).

Bioindikatoren:

Gut geeignet (empfindlich bzw. ozonspezifisch reagierend): Tabak Bel W 3, Spinat, Sojabohne / Pintobohne und Esche.

Bedingt geeignet: Rotbuche und Weißbuche.

Nicht geeignet: Fichte.

Zu Dosis-Wirkungsbeziehungen von Ozon siehe Kapitel 4.2.

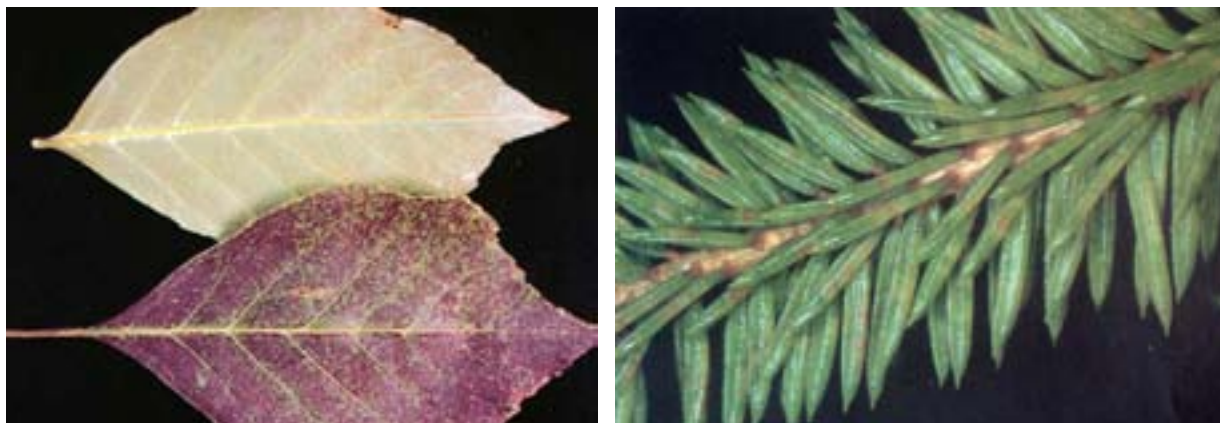


Abbildung 13-9: Sprenkelungen an Blattoberseite von Esche und Fichte durch Ozon.

13.7. Konzentrationen in der Luft

Ozon wird in Österreich an mehr als 100 Stationen gemessen. Die Jahresmittelwerte in Waldgebieten liegen bei einer Bandbreite von rund 20 ppb meist zwischen 20 und 50 ppb und nehmen mit der Seehöhe zu. Demgemäß nehmen auch die AOT40-Werte zu; sie liegen meist zwischen 10 ppm.h (Tieflagen) und 40 ppm.h (Hochlagen).

Tabelle 13-32 gibt Konzentrationen und Dosen von Ozon auf, oberhalb derer Schädigungen auftreten können. Anders als bei anderen Luftschadstoffen ist das aktuelle Kriterium nicht ppb (wie bei den Luftqualitätskriterien der Österreichischen Akademie der Wissenschaften 1989 und der WHO 2000), sondern die Dosis (ppb.h; siehe Ozongesetz, bzw. Anhang 5-1 und 5-2).

AOT40 = Summe der Überschreitungen der Einstundenmittel von 40 ppb in einem bestimmten Zeitraum und für bestimmte Tageslichtzeiten (z. B. 8.00 – 20.00 MEZ). Der provisorische Grenzwert ist 10 ppm.h (April – Oktober; UN-ECE 1994), der EU-Zielwert 9 ppb.h (Mai - Juli).

Tabelle 13-2: Ozon-Konzentrationen (ppb) und Ozondosen (ppb.h; „AOT40“), oberhalb derer Schädigungen an Pflanzen auftreten können (Richtwerte); 8.00 - 20.00; *) Zielwert bzw. **) langfristiges Ziel gemäß Ozongesetz.

Mittel	ppb	ppb.h
Halbstundenmittel	100	-
Tagesmittel	65	-
Vegetationszeit	30	10.000
Mai - Juli	-	9.000 *) / 3000 **)

Die registrierende Ozonmessung beruht auf dem Prinzip der UV-Absorption, die proportional zur Ozonkonzentration ist.

Blattorgane: Ozon akkumuliert – im Gegensatz zu vielen anderen Luftschadstoffen - nicht in Pflanzen, da es sehr schnell in ROS umgewandelt wird. Es kann somit in der Pflanze nicht nachgewiesen werden. Die Gehalte an antioxidativen Komponenten (z. B. reduziertes Ascorbat) geben bedingte Hinweise auf eine Oxidantienbelastung.

Bewertung: Ozon ist die Leitkomponente des photochemischen Smogs. Heute ist Ozon - übrigens in der Troposphäre und nur dort - ein Treibhausgas, das zu 8 % zur globalen Erwärmung beiträgt - in unseren Breiten das Luftschadstoff-Risiko Nr. 1 für Pflanzen.

Modellierungen für Österreich haben gezeigt, dass Fichten nicht in den höchsten Lagen - wo die höchsten Konzentrationen herrschen -, sondern eher in den mittleren Lagen am stärksten gefährdet sind. In den höchsten Lagen ist die Fichte besser an die hohen Ozonlevels angepasst.



Guderian (1985), Österreichische Akademie der Wissenschaften (1989), Elstner (1990), Hock und Elstner (1995), Hippeli und Elstner (1996), Sandermann et al. (1997), Guderian (2000), WHO (2000), DeKok und Stulen (1998), Wieser und Tausz (2005), Elling et al. (2007).

Fragen zu Kapitel 13

- Wie sieht der Trend beim „good ozone“ und beim „bad ozone“ in Europa bzw. auf der Nordhalbkugel aus?
- Ozongrenzwerte werden in Mitteleuropa permanent überschritten. Warum stirbt der Wald trotzdem nicht? Der Holzvorrat nimmt sogar zu!
- Welcher grundsätzliche Unterschied besteht zwischen dem Nachweis einer Fluor- (Chlor-, Schwefel-)Einwirkung auf Pflanzen und jener von Ozon?
- Welche Probleme ergeben sich, wenn man Ozon-Immissionseinwirkungen an Pflanzen nachweisen will?

14. Organische Spurenstoffe – vor allem die indirekten Wirkungen sind relevant

Organische Spurenstoffe stellen eine breite Palette von pflanzenrelevanten Komponenten dar: Die wichtigsten sind Ethen, Peroxyacetylnitrat, Chlorkohlenwasserstoffe, persistente Kohlenwasserstoffe, Formaldehyd, reduzierende Schwefelverbindungen und Isoprenabkömmlinge. Dementsprechend differenziert ist auch ihre Bedeutung für die Vegetation zu bewerten. Die größten Mengen von Kohlenwasserstoffen werden natürlich gebildet.

14.1. Ethen - Schadstoff und Reifungshormon

Quellen

Anthropogene Hauptquelle für Ethen (C_2H_4) sind Kraftfahrzeuge, es wird aber auch von Industrien in großen Mengen emittiert. Ethen ist weiters ein Bestandteil des Leuchtgases. Pflanzen geben es bei Stress ab.

Ethen ist ein Smogbestandteil

Ethen ist ein ungesättigter und somit reaktiver Kohlenwasserstoff. Es ist bei der Bildung von Ozon und anderen toxischen Substanzen wie Ameisensäure oder Formaldehyd beteiligt. Es wird bei entsprechender Lichteinstrahlung photochemisch gebildet. Der Boden ist für Ethen eher eine Senke.

Ethen ist das einzige gasförmige Pflanzenhormon

Ethen entsteht bei der Fruchtreifung. Es beschleunigt die Alterung und löst Blatt-, Blüten- und Fruchtfall sowie Welke aus. Es kann die Zellstreckung hemmen oder fördern. Als „Bananengas“ wird es zur industriellen Fruchtreifung in großem Maßstab verwendet. Schon im 19. Jahrhundert beobachtete man Blattverlust an Birnenbäumen in der Nähe von undichten Erdgasleitungen.

Es entsteht aus der Aminosäure Methionin mit ATP, Zwischenprodukte sind SAM (S-Adenosylmethionin) und ACC (1-Aminocyclopropan-1-Carbonsäure). Letzteres wird durch das Enzym ACC-Oxidase in Ethen umgewandelt. Die Bildung der ACC-Oxidase wird durch Ethen selbst stimuliert.

Ethen ist ein Stresshormon

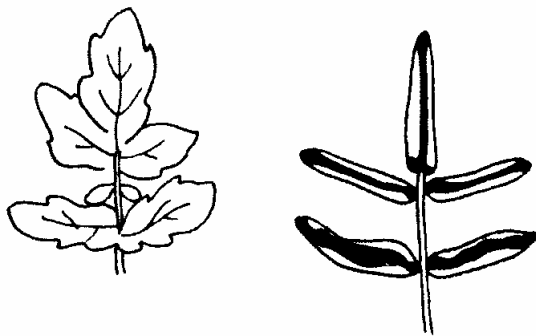
Pflanzen erzeugen Ethen nach Ozon-, SO_2 - und Cu-Einwirkung. Es entsteht auch bei der Lipidperoxidation und steigert die Peroxidase- und Chitinaseaktivität sowie die Ligninproduktion. Andererseits reagiert Ozon in der Atemhöhle der Blätter mit Ethen und Terpenen, wobei Radikale entstehen können. Ethen fungiert dann als Messenger-Molekül, das mit der Ausbildung von Symptomen zusammen hängt. Das so ausgelöste Signal führt zu einer Verwundungsreaktion.

Ethen schädigt Pflanzen

Ethen wird nicht akkumuliert. Es wirkt in erhöhten Konzentrationen negativ auf Pflanzen; natürlich gebildetes Ethen kann unter Umständen in Gewächshäusern oder Obstspeichern physiologisch wirksam werden. In den USA gab es nach Störfällen in den 1960er und 70er Jahren in der Zierpflanzenzucht Schäden in Mio. Dollar Höhe durch Ethen.

Schädigungen: Konzentrationen über 10 ppb können in Städten überschritten werden und folgende Schädigungen hervorrufen:

- Hemmung der Chlorophyllsynthese
- Vergilbungen, Chlorosen, Aufhellung von Spitzentrieben, (Interkostal-)Nekrosen
- Erhöhung der Membranpermeabilität
- Wachstumshemmung: Verringerung der Photosyntheserate, Inhibierung der Wurzel-Elongation und der Entwicklung von Sämlingen, Verringerung des Frischgewichtes
- Epinastie: Blätter wachsen nach unten oder rollen sich ein (Abbildung 14-1)
- Krümmung der Blattstiele (Tomate)
- Beschleunigung von Krankheitsverläufen



Tomatenblatt vor und nach der Einwirkung von Ethen (schematisch; Dässler 1991).



Epinastie an Rosenblättern.

Abbildung 14-1: Ethen-Symptome an Blättern.

Für Ethen existiert ein wirkungsbezogener (nicht gesetzlicher) Grenzwert der Österreichischen Akademie der Wissenschaften zum Schutz der Vegetation:

Grenzwert (Jahresmittelwert)	9,4 ppb
------------------------------	---------

Sehr empfindlich auf Ethen reagieren Tomaten, Buschbohnen und Erbsenpflanzen.

Wirkungsindikatoren: Petunia-Hybride, Salat, Tomate.

Akkumulationsindikatoren: Ethen wird nicht akkumuliert.

14.2. Peroxyacetylnitrat – in Europa bedeutungslos

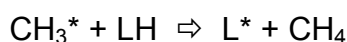
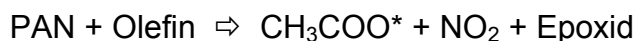
Quellen

Photochemische Bildung. In den USA hat Peroxyacetylnitrat (PAN; $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OONO}_2$) als Bestandteil des Los Angeles Smogs Bedeutung, wo es aus den Vorstufen NO_x und ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Acetaldehyd entsteht. Es ist hoch pflanzentoxisch und besteht zu 2/3 aus Sauerstoff. Die höheren Homologe Peroxybutylnitrat (PBN) und Peroxypropionylnitrat (PPN) sind noch toxischer, aber weniger relevant. In Europa ist PAN kaum von Bedeutung. Die Konzentrationen übersteigen nur selten 1 ppb, toxisch sind erst Konzentrationen über 15 ppb.

Aufnahme und Umsetzungen in Pflanzen

PAN wird über die Stomata aufgenommen. Es reagiert ähnlich wie Ozon.

- **Oxidation von Thiolgruppen**, z. B. im Enzym Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase
- **Oxidation von NAD(P)H**
- **Oxidation von primären Aminen**, wobei HNO_2 entsteht
- **Peroxidation von Alkenen und Lipiden** (LH = Lipid, L^* : Lipidradikal). Dabei werden im Zuge einer Kettenreaktion u. a. Epoxide (zyklische Äther), NO_2 , Radikale (z. B. CH_3^* = Methylradikal, CH_3COO^* : Acetatradikal) und als ein stabiles Endprodukt Methan gebildet:



Weitere Störungen des Stoffwechsels:

- **Hemmung der CO_2 -Fixierung** in isolierten Chloroplasten
- Hemmung der Metabolisierung von Aminosäuren und Proteinen

Sichtbare Wirkungen auf Pflanzen

- **Wachstumshemmungen:** PAN kann das Wachstumshormon Indoylessigsäure oxidieren, wobei ein Wachstumsinhibitor 3-Hydroxy-methyloxindol (HMO) entsteht.
- **Schädigungen auf der Blattunterseite** (Mesophyllzellen): Sie treten nur bei Lichteinwirkung auf. Symptome: Braune Nekrosen und/oder purpurne Verfärbung der Blattoberfläche. Im Gegensatz dazu treten die Veränderungen durch Ozon vornehmlich auf der Blattoberseite auf (Abbildung 14-2).
- **Bronzierung** und/oder silbriger Glanz („Glasur“) der Blattoberfläche (Abbildung 14-3)
- **Chlorosen**

Wirkungsindikatoren: Kleine Brennnessel, einjähriges Wiesen-Rispengras, Petunia-Hybride, Bohne

Akkumulationsindikatoren: Grünkohl

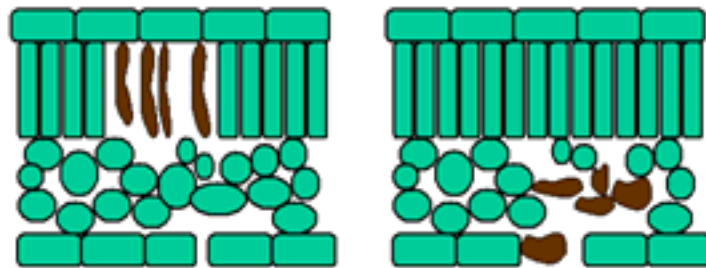


Abbildung 14-2: Schematische Gegenüberstellung akuter Schäden durch Ozon (links) und PAN. Nekrotisierte Zellen sind dunkelbraun.



Abbildung 14-3: PAN-Schäden an Blättern der Petunie (links) und der Pintobohne.

Für PAN wird eine Wirkungsschwelle für die Vegetation angegeben, oberhalb derer Schädigungen auftreten können:

Grenzwert (Wirkungsschwelle)	16 ppb
------------------------------	--------

14.3. Flüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (CKWs, FCKWs etc.) - Verursacher des Ozonlochs und Herbizidvorläufer

Eine ihrer Eigenschaften, derentwegen niedermolekulare CKWs und FCKWs industriell eingesetzt wurden – sie sind wenig giftig, inert, fettlösend und unbrennbar – ist ein entscheidender Nachteil: Sie sind langlebig, ihre Lebensdauer beträgt Wochen bis 10.000 Jahre. Die globale Produktion stieg bis 1988 auf über 1,6 Mio. Tonnen an und beträgt heute weniger als 1/3 dieser Menge. Sie können in die Stratosphäre diffundieren und die Ozonschicht schädigen, weil sie in Radikale umgewandelt werden, die Ozon abbauen. Die Ozonsäule nahm nach etwa 1970 drastisch ab.

Die lipophilen CKWs können sich in der Kutikula lösen, akkumulieren und nahe gelegene, empfindliche Gewebe schädigen.

Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) ist reaktionsträge, unbrennbar und nicht wasserlöslich. Unter Lichteinfluss wird es in das sehr humantoxische Phosgen (COCl_2) umgewandelt. In der Stratosphäre können die aus Tetrachlorkohlenstoff unter UV-Einfluss gebildeten Chlorradikale Ozon abbauen. Bei Fichtennadeln kann es die Transpiration und die Atmung reduzieren und Pigmente zerstören.

C₂-Chlorkohlenwasserstoffe: Kurzkettige CKWs hat man in den 1990er Jahren als Ursache der montanen Vergilbung in Betracht gezogen, was sich jedoch nicht bestätigt hat; sie sind Vorstufe der Trichloressigsäure (TCA). UV-B-Strahlung verstärkt ihre Wirkung. Pigmente und Thylakoidmembranen können so durch radikalische CKW-Komponenten auch unter „normalen“ Lichtbedingungen zerstört werden. Auch die Bildung von Addukten ist möglich. **Trichlorethan** führt zur Bleichung des jüngsten Nadeljahrganges bei Fichte und zu einer Hemmung des Wachstums. **Perchlorethen** erzeugt Chlorosen, Nekrosen und Nadelverluste an Fichten.

Trichloressigsäure (TCA, CCl_3COOH) entsteht aus C₂-Kohlenwasserstoffen und ist wesentlich saurer als Essigsäure (CH_3COOH). Sie denaturiert Proteine, wirkt als Herbizid und hemmt die Synthese von Lipiden und Pantothersäure (Vitamin B₆ = Bestandteil des CoenzymA). Im Laborversuch wurden Chlorosen an Koniferennadeln erzeugt. Toxische Konzentrationen treten jedoch im Freiland praktisch nicht auf. TCA schädigt Enzyme des Citrat-Zyklus und kann auch die Struktur von Epikutikularwachse verändern. Noch toxischer als TCA wirkt Monochloressigsäure (MCA).

Fluorchlorkohlenwasserstoffe sind flüchtige Treibhausgase mit extrem hohen Treibhauspotenzialen (nur SF₆ hat ein noch höheres). Direkte Pflanzenschäden sind nicht bekannt.

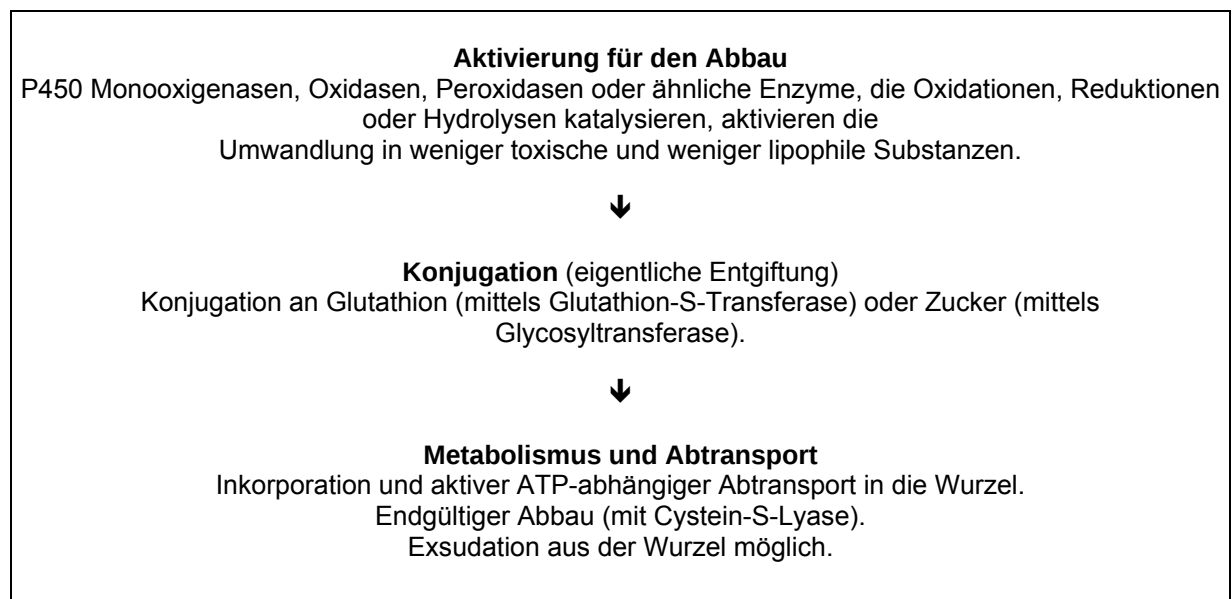
Indirekte Wirkungen von CKWs / FCKWs

- **Zerstörer der Ozonschicht:** Die langlebigen FCKWs werden in der Stratosphäre in reaktive Radikale umgewandelt und tragen zum Abbau der Ozonschicht v. a. über der Antarktis bei.
- **Treibhausgase:** FCKWs sind wirkungsvolle Treibhausgase.

Entgiftung von CKWs

Glutathion-S-Transferasen (GST) bilden mit niedermolekularen CKW ein hydrophiles Konjugat. Dieses Konjugat ist weniger toxisch und kann metabolisiert werden (Tabelle 14-1). In Fichtennadeln alter und junger Bäume korrelieren die CKW-Gehalte mit den Aktivitäten der GST.

Tabelle 14-1: Die drei Phasen der Entgiftung von Xenobiotica.

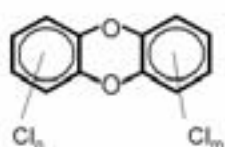


14.4. Wenig flüchtige und persistente organische Komponenten (POPs) sind vor allem humantoxisch

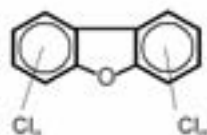
Polychlorierte Biphenyle (PCB) waren bis 1989 als Hydraulikflüssigkeiten in Transformatoren und als Weichmacher in Lacken zugelassen. Sie sind karzinogen (krebserregend) und teratogen (erbgutschädigend), können aber mikrobiell abgebaut werden. Effekte im unteren ppb-Bereich wurden bei Wasserlinsen (*Spirodela oligorrhiza*) in Form von Wachstumsreduktion und Photosynthesehemmung bei charakteristischer Verfärbung der Blätter beobachtet.



Polychlorierte Dioxine (PCDD) und Difurane (PCDF) entstehen bei unvollständigen Verbrennungen chlorhaltiger Substanzen, z. B. von Müll und PVC, und bei der Erzeugung von Pflanzenschutzmitteln und Stahl sowie auch bei Waldbränden. Die giftigste von Menschen erzeugte Substanz ist 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin („Seveso-Gift“; LD₅₀ für Mäuse: 100 µg kg⁻¹ Körpergewicht). In der Umwelt werden diese Verbindungen kaum abgebaut. Eine Aufnahme über die Wurzeln ist bei hohen Gehalten im Boden möglich, über die Möglichkeit einer Translokation in der Pflanze gibt es unterschiedliche Aussagen. Oberflächlich können PCDD in der Kutikula akkumuliert werden. Negative Effekte an Pflanzen sind nicht bekannt, die Anreicherung dieser hochtoxischen Komponenten in der Nahrungskette ist problematisch.



PCDD = Dibenzodioxine



PCDF = Dibenzofurane

Weitere aromatische Chlorverbindungen: Pentachlorphenol (PCP), ein bis 1989 zugelassenes Holzschutzmittel bzw. Fungizid, kann in Geweben akkumulieren (weitere Verbindungen dieser Klasse sind die Herbizide 2,4-D und 2,4,5-T und das Insektizid DDT). PCP entkoppelt die Elektronentransportkette bei der mitochondrialen oxidativen Phosphorylierung (Phosphatübertragung bei der Atmung). Im Versuch lässt sich eine Hemmung der Photosynthese an verschiedenen Pflanzen mit weniger als 1 g m⁻² erzeugen. Man nimmt an, dass PCB in Pflanzen metabolisiert werden kann, etwa durch o-Glykosyltransferase (ein Enzym, das die Übertragung von Zuckermolekülen katalysiert) oder Glutathion-S-Transferase (GST).

Diese im Abschnitt 14.4. genannten Komponentengruppen konnten im Humus und in Fichtennadeln auch in österreichischen „Reinluftgebieten“ nachgewiesen werden, was auf eine großräumige Verbreitung dieser wenig reaktionsfreudigen Substanzen hinweist.

14.5. Formaldehyd

Formaldehyd (H-CHO) entsteht bei allen unvollständigen Verbrennungen und bei der Spanplattenerzeugung. Es kommt auch im Holz, Tabakrauch, in Äpfeln und in Weintrauben vor. Es ist gut wasserlöslich, ein starkes Reduktionsmittel, karzinogen und wirkt als Reizmittel. Formaldehyd ist Bestandteil des Photosmogs. Es kann in Pflanzen das Trockengewicht reduzieren sowie Chlorosen, Interkostal- und Blattrandnekrosen hervorrufen. Es ist etwa dreimal so toxisch wie SO₂. Konzentrationen in der Luft – auch solche in Ballungsräumen – sind aber selten phytotoxisch. Im Zuge der Entgiftung wird Formaldehyd in organische Aminosäuren, freie Zucker, Lipide und Zellwandkomponenten umgewandelt.

Für Formaldehyd existiert ein wirkungsbezogener (nicht gesetzlicher) Grenzwert der Österreichischen Akademie der Wissenschaften zum Schutz der Vegetation:

Grenzwert (Jahresmittelwert)	16 ppb
------------------------------	--------

14.6. Reduzierte organische Schwefelverbindungen

Reduzierte organische Schwefelverbindungen wie z. B. Mercaptane (R-SH) und Carbonylsulfid (COS) entstehen in großen Mengen auf natürlichem Wege aus Ozeanen und Vulkanen, aber auch als Nebenprodukt in der chemischen Industrie. Sie haben keine nennenswerte phytotoxische Relevanz.

14.7. Isopren und Terpenoide

Isopren und Terpenoide - es gibt mehr als 8.000 von ihnen - sind Kohlenwasserstoffe, die im Sekundärstoffwechsel gebildet werden. Sie können als Pheromone (Insekten anlocken) und antimikrobiell wirken und Pathogene abwehren. Sie haben je nach Komponente einen mehr oder weniger ausgeprägten Geruch (z. B. Menthol). Diese häufig von Blättern oder Nadeln emittierten Verbindungen können im Bereich von Baumkronen in Gegenwart von NO_x als Ozonvorläufer fungieren. Den von Pflanzen emittierten Terpenen kommt insofern Bedeutung zu, als sie 10 % des globalen Ozons (400 Mio. Tonnen pro Jahr) erzeugen. Die Verweilzeit biogener Kohlenwasserstoffe beträgt Tage bis Wochen. Mit extremen Terpen-Konzentrationen können sogar aufgrund negativer Einflüsse auf Plastidenpigmente und Zellmembrane Blattschäden erzeugt werden. Terpenoide wirken überdies allelopathisch.

Allelopathie ist die gegenseitige Beeinflussung von (höheren) Pflanzen durch stoffliche Ausscheidungen, die meist auf Konkurrenten hemmend wirken. Einige Gase können indirekt allelopathisch wirken: Neben Terpenoiden sind dies Phenole, Cumarine, Camphen, Pinen und bestimmte Glykoside. Sie werden von Pflanzenoberflächen freigesetzt und in den Boden eingewaschen, wo sie keimungshemmend wirken. Beispiele: *Juglans* (Walnuss), *Artemisia* (Beifuß) und *Salvia* (Salbei).

Tabelle 14-2 gibt Richtwerte für toxische Konzentrationen ausgewählter flüchtiger organischer Verbindungen wieder.

Tabelle 14-2: VOC-Konzentrationen, oberhalb derer Schädigungen auftreten können.

Komponente	ppb	Mittel
Methan	1,000.000	Langzeitmittel
Tetrachlorkohlenstoff	25	Tagesmittel
1,1,1-Trichlorethen	25	Tagesmittel
Formaldehyd	16	Jahresmittel
Perchlorethen	6 – 20	2-30 Tage
Trichloressigsäure	0,6 - 0,9 ppm	

Abbildung 14-4 zeigt die Unterschiede einiger organischer Schadstoffe im Hinblick auf ihre Polarität und Flüchtigkeit.

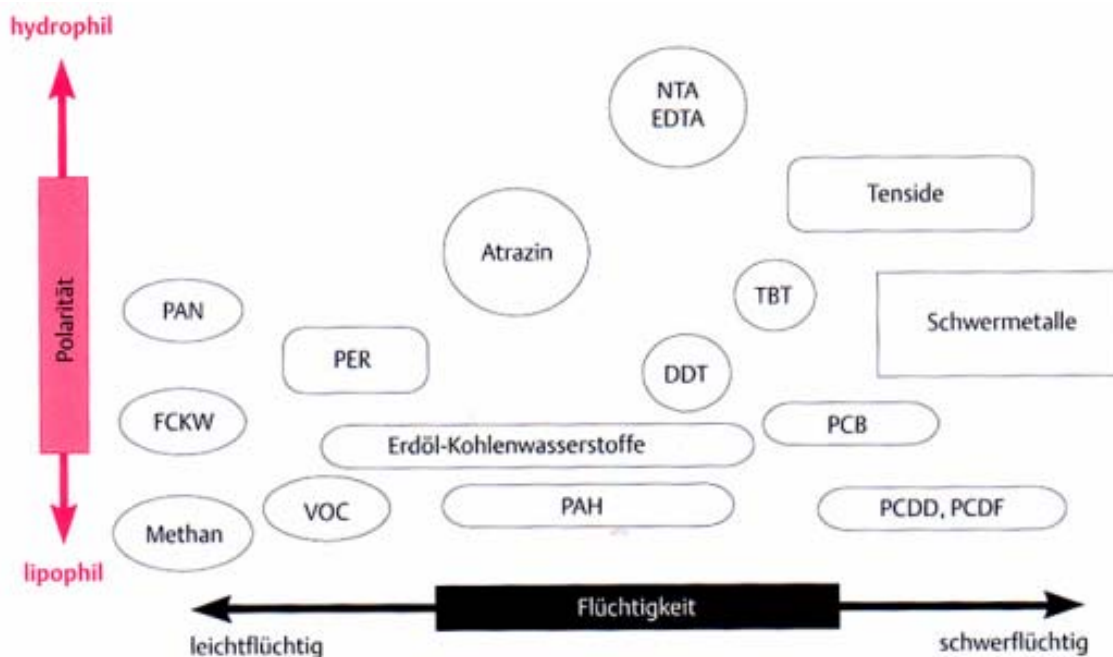


Abbildung 14-4: Unterschiedliche Flüchtigkeit und Polarität organischer Luftschadstoffe.

DDT: Dichlordiphenyltrichlorethan, EDTA: Ethylendiamintetraessigsäure (Komplexbildner, Detergens), FCKW: Fluorchlorkohlenwasserstoffe, NTA: Nitrilotriessigsäure (Komplexbildner), PAN: Peroxyacetylnitrat; PAH: polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, PCB: Pentachlorbenzol, PCDD: polychlorierte Dibenzodioxine, PCDF: polychlorierte Dibenzofurane, PER: Perchlorethen, TBT: Tributylzinn (Zusatzstoff für Schiffsanstriche), VOC: flüchtige organische Komponenten.

Methan wird im Kapitel 15 (Treibhausgase) eingehender behandelt.

Bewertung

Natürlich gebildete flüchtige organische Komponenten spielen mengenmäßig eine wesentliche größere Rolle als anthropogen erzeugte.

Die Wirkungen von **Ethen** als Luftschadstoff sind auf den unmittelbaren Einflussbereich eines Emittenten beschränkt; es spielt aber auch insofern eine Rolle, als es bei Stress in der Pflanze gebildet wird, wodurch hormonelle Wirkungen ausgelöst werden.

Obwohl **PAN** viel giftiger als Ozon ist, hat es in Europa keine nennenswerte Bedeutung als phytotoxische Komponente. Als Bestandteil des oxidierenden „Los Angeles Smog“ werden PAN und höhere Homologe in Ballungsräumen mit entsprechend hoher Sonneneinstrahlung und Verkehrsdichte zum Problem.

Halogenierte, leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge können Pflanzenschäden erzeugen, doch scheint ihre indirekte Wirkung als Treibhausgas und als Zerstörer der stratosphärischen Ozonschicht größer zu sein.

Die **persistenten und wenig flüchtigen Komponenten** (POPs) sind vor allem humantoxisch, ihre Pflanzentoxizität ist nur wenig belegt.

Formaldehyd ist zwar stark phytotoxisch, kommt aber nur im Nahbereich von einschlägigen Quellen in relevanten Konzentrationen vor.

Isopren und seine Abkömmlinge (Terpenoide) werden von der Vegetation in großen Mengen emittiert. Ihre direkte toxikologische Relevanz ist in den natürlichen Konzentrationen vernachlässigbar, nicht jedoch ihr Ozonbildungspotenzial.



Smidt (1996), Hock und Elstner (1995), Hippeli und Elstner (1996), Österreichische Akademie der Wissenschaften (1996), DeKok und Stulen (1998).

Fragen zu Kapitel 14

- Warum ist PAN in Europa weniger relevant als Ozon? Es ist doch viel pflanzentoxischer als Ozon.
- Welche Relevanz kann man flüchtigen und wenig flüchtigen organischen Luftschadstoffen im Hinblick auf die Wirkungen auf die Vegetation zuschreiben?
- Welche natürlichen Quellen von organischen Komponenten gibt es?
- FCKWs wurden u. a. wegen ihrer „Inertheit“ gepriesen. Gibt es überhaupt inerte Luftschadstoffe? Wenn nein: wo können FCKWs reagieren und welche Folgen könnte das für die Ökosphäre haben?
- Viele Chlorkohlenwasserstoffe sind in Waldökosystemen nachweisbar. Meist sind die Konzentrationen nicht pflanzenschädigend. Welche Relevanz hat diese Erkenntnis dennoch?

15. Treibhausgase – Ursache des Klimawandels

Die Sonne emittiert kurzwellige Strahlung zur Erde. Bestimmte Gase absorbieren die reflektierte längerwellige Infrarotstrahlung und halten sie als Wärme in der Atmosphäre. Dadurch wird die Temperatur der Erdoberfläche von etwa -18 °C auf 15 °C angehoben (Abbildung 15-1). Dies hat das Leben auf der Erde erst ermöglicht. Allerdings steigen die Konzentrationen wichtiger Treibhausgase und mit ihnen die Temperaturen seit den letzten 100 Jahren deutlich an.

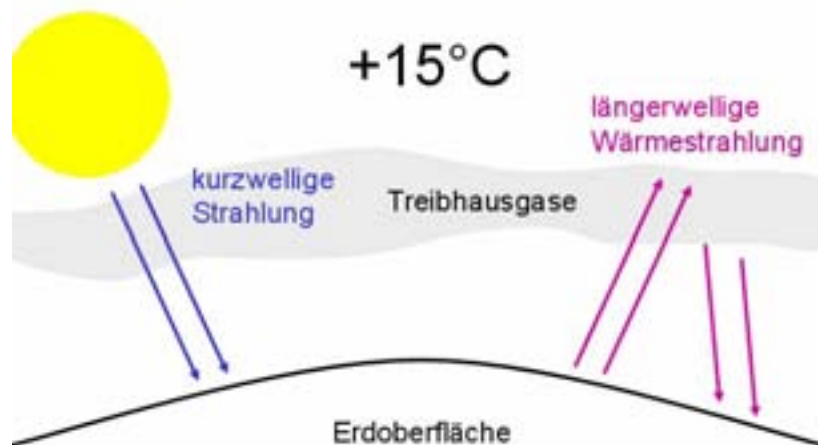


Abbildung 15-1: Wirkung von Treibhausgasen.

Die Luftreinhalteprotokolle (Kapitel 5) unterscheiden direkte und indirekte Treibhausgase:

- **Direkte Treibhausgase** (im Kyoto-Protokoll geregelt, das 2005 in Kraft getreten ist und 2012 ausläuft): CO_2 , CH_4 , N_2O , perfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW / PFKWs), teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (H-FKW), Schwefelhexafluorid (SF_6).
- **Indirekte Treibhausgase** (im Montrealprotokoll - 1989 in Kraft getreten - geregelt): CO, Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMHC) und NO_x , weil sie die Bildung von Ozon fördern, welches ebenfalls ein Treibhausgas ist.

Bei den Treibhausgasen sind direkte (primäre) Wirkungen zwar möglich, im Freiland doch selten in größerem Umfang festgestellt worden (Ausnahme: troposphärisches Ozon). Größere Relevanz haben ihre indirekten (sekundären) Wirkungen.

In Tabelle 15-1 sind die Treibhausgase und ihre relativen Treibhauspotenziale zusammengestellt.

Tabelle 15-1: Relative Treibhauspotenziale (bezogen auf CO₂ = 1), Beiträge zur globalen Erwärmung und jährliche Anstiege der globalen Konzentration.

Gas	Relatives Treibhauspotenzial (Treibhausgas-äquivalent) Lesch et al. (1990)	Beitrag zur globalen Erwärmung			
		Erhöhung der Temperatur (°C)	1850-1990 Möller (2003) ohne Berücksichtigung des Wasserdampfes	Möller (2003)	Anstieg pro Jahr 1998 (IPCC 2007)
Wasserdampf		20,6	-	66 %	
CO ₂	1	7,2	56 %	20 %	1,5 ppm
CH ₄	10 – 32 (21)	0,8	12 %	2,5 %	7 ppb
FCKW12 (CF ₂ Cl ₂)	3.700 – 18.000	0,6	19 %		-
FCKW 11 (CFCI ₃)	1.300 – 8.600				-1,4 ppt
CKW	(6.000)				-
troposphärisches Ozon	2.000	2,4	10 %	7 %	
N ₂ O	180 – 240 (310)	1,6	3 %	0,8 %	0,8ppb
H ₂ O (stratosphärisch)					
Schwefelhexafluorid (SF ₆)	(23.900)				
andere			-	2-7 %	

Die globalen Emissionen der Nicht-CO₂-Gase sind in Tabelle 15-2 angeführt. Abbildung 15-2 stellt den Strahlungsantrieb der Spurenstoffe und ihre Bandbreiten dar.

Tabelle 15-2: Globale Emissionen von Nicht-CO₂-Treibhausgasen, ausgedrückt als CO₂-Äquivalentbeträge von Kohlenstoff (Ceq p. a.), angegeben als Pg Ceq p. a. (1 Pg = 10¹⁵g = 1 Mrd. Tonnen; Field und Raupach 2004). Ceq berücksichtigt die unterschiedlich hohen Treibhauspotenziale der Treibhausgase.

Gas	Globale Emissionen (Pg Ceq p. a.)
Methan	3,8
Lachgas	2,1
Kyoto F-Gase	0,1
Kohlenmonoxid	1,5
Stickstoffoxide	0,15

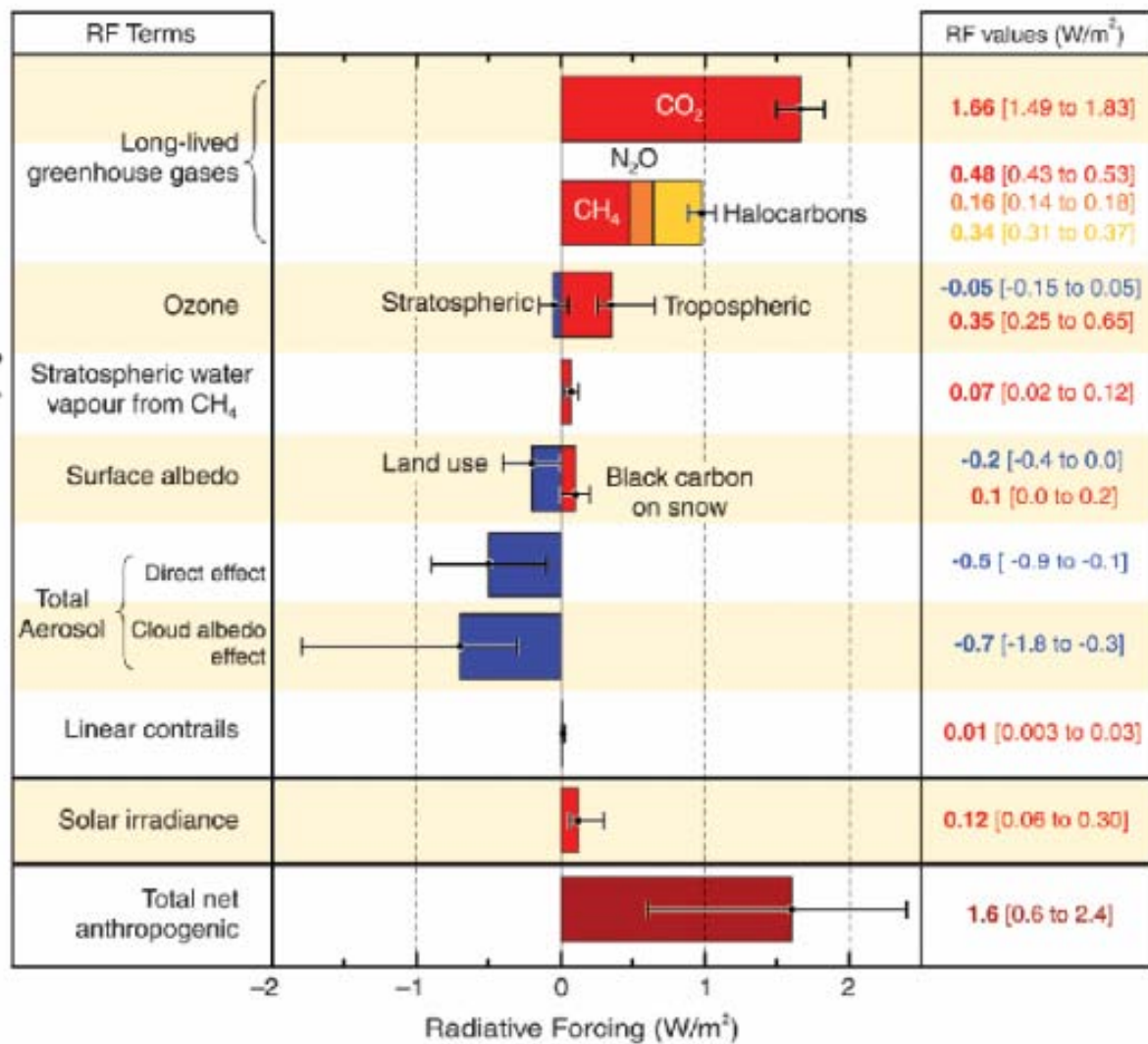


Abbildung 15-2: Strahlungsantrieb von Spurengasen (IPCC 2007).

Strahlungsantrieb = Änderung der vertikalen Nettoeinstrahlung an der Tropopause durch interne und externe Veränderungen im Klimasystem, ausgedrückt in Watt pro Quadratmeter.

Long-lived greenhouse gases: langlebige Treibhausgase

Ozone: Ozon

Stratospheric water vapour from CH₄: Stratosphärischer Wasserdampf von Methan

Total aerosol: Gesamtaerosol

Direct effect: direkter Effekt, cloud albedo effect: Wolkenalbedo-Effekt

Solar irradiance: Sonneneinstrahlung

Total net anthropogenic: Gesamtbeitrag durch menschliche Aktivitäten

Halocarbons: Chlorkohlenwasserstoffe

Stratospheric / Tropospheric: stratosphärisch / troposphärisch

Land use: Landnutzung

Black carbon on snow: Ruß auf Schnee

Radiative forcing (RF) = Strahlungsantrieb

15.1. Wasserdampf - das wichtigste Treibhausgas

Den größten Beitrag zum Treibhauseffekt leistet der Wasserdampf (Tabelle 15-1). Die in Tabelle 15-3 angegebenen Werte geben eine Vorstellung über die im Kreislauf befindlichen Wassermengen.

Tabelle 15-3: Globale Wasserspeichervolumina und Jahresflüsse (Nentwig et al. 2004).

Globale Speichervolumina (Mio. km ³)		Jahresflüsse (Mio. km ³ p. a.)	
Lithosphäre	25.000	Meer → Atmosphäre	0,42
Meer	1.370	Land → Atmosphäre	0,07
Eis	29	Atmosphäre → Land	0,11
Grundwasser	9,5	Atmosphäre → Meer	0,38
Flüsse, Seen	0,13		
Luftfeuchtigkeit	0,05		
Bodenfeuchte	0,05		

15.2. Kohlendioxid – Hauptnährstoff für Pflanzen und Treibhausgas

Kohlendioxid (CO₂) ist ein farbloses, nicht brennbares, chemisch sehr beständiges Gas. Es ist die energieärmste C-Verbindung. Die mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre wird sehr unterschiedlich angegeben und liegt in der Größenordnung von 100 Jahren. Bei 20 °C lösen sich 0,9 Liter in einem Liter Wasser. Reines Wasser erhält durch das CO₂ einen pH-Wert von 5,6. CO₂ liegt zu 99,8 % als hydratisiertes CO₂ und nicht als H₂CO₃ vor. CO₂ absorbiert infrarote Strahlung und ist daher ein „Treibhausgas“.

Der anthropogene Anteil an der CO₂-Produktion beträgt weniger als 1/20 der natürlichen. Der atmosphärische CO₂-Gehalt macht nur 1/5 des organisch gebundenen C aus. Der Gehalt an im Ozean gelöstem CO₂ ist um den Faktor 70 größer als der atmosphärische CO₂-Gehalt. Der Ozean ist für die Biosphäre der wesentliche CO₂-Speicher, der Wälder für terrestrische Ökosysteme.

Die globale Waldfläche beträgt 3,5 Mrd. Hektar entsprechend einem Bewaldungsanteil von 31,3 %; Wälder - sie enthalten 80 % der globalen Pflanzenmasse - sind nach den Ozeanen mit 1200 - 1400 Pg C (Mrd. Tonnen) der größte C-Speicher; die Nettoaufnahme der Wälder von Kohlenstoff wurde mit 60 Pg C pro Jahr angegeben (Schmidt 1994).

Die theoretischen globalen C-Einbindungspotenziale durch Wälder sind 2,6 ± 1,1 Mrd. Tonnen C pro Jahr. Global werden rund 17 Mio. ha pro Jahr gerodet und 2,6 Mio. ha pro Jahr aufgeforstet.

Globale C-Reservoirs und -Flüsse sind in Tabelle 15-4 aufgelistet. Die Aufstellung soll auch eine Vorstellung über die unterschiedlichen Größen geben.

Tabelle 15-4: Quellen von global produzierten Mengen von CO₂.

Landwirtschaft, Wälder (Forst), Urbanisierung; Verbrennung von Brennstoffen und Biomasse; Brände (Möller 2003; Daten nach Schlesinger 1997). Negatives Vorzeichen: Verbrauch.

	Schlegel (1992)	Möller (2003)	Field und Raupach (2004)
Reservoirs (Pg CO₂-C)			
Lufthülle	708	750 - 800	
Ozeane (etwa das 50-fache der Luft!)	35.422	38.000	
Oberflächenwasser		51	
Kohle und Erdgas	2.725		
Sedimente	681.200		
Landpflanzen		560	
Boden		1.450	
Flüsse (Pg CO₂-C pro Jahr)			
Atmosphärischer Anstieg			3,2 (± 0,1) *)
Ozeane ⇒ Atmosphäre			1,7 (± 0,5)
Land ⇒ Atmosphäre			1,4 (± 0,7)
Landnutzungsänderung			1,7 (± 0,6 - 2,5)
Restbetrag Senke Boden			1,9 (± 3,8 - 0,3)
Produktion durch Photosynthese	35		
Photosynthese Ozeane		-92	
Photosynthese Landpflanzen		-120	
Umsatz durch Phytoplankton	39,8		
Atmung Ozeane		90	
Atmung Landpflanzen	10	60	
Atmung Boden		60	
Verbrennung	4,9	6	6,3 (± 0,4)
Mineralisation	338		
Streufall Landpflanzen		55	
Oberflächenwasser ⇒ Tiefenwasser		7,4	
Tiefenwasser ⇒ Sediment		≤ 0,2	

Die **CO₂-Konzentration** steigt seit etwa 1800 permanent an. Ihr Beitrag zum Treibhauseffekt beträgt ohne Wasser ca. 50 %. Erhöhte Konzentrationen in der Luft haben zunächst „düngende“ Wirkung bei den photoautotrophen Pflanzen. Im Bereich der Waldgrenze wirkt sich - vereinfacht gesprochen - bei einem Klimawandel nicht die CO₂-Zunahme, sondern die Temperaturzunahme positiv auf das Wachstum aus. Eine Erhöhung der Temperatur fördert die CO₂-Bildung (durch Mikroorganismen-Respiration) im Boden; diese liegt in der Größenordnung von 4 Tonnen CO₂ ha⁻¹ a⁻¹.

Wirkung von erhöhten CO₂-Konzentrationen auf Pflanzen

CO₂ ist ein wesentlicher Grundstoff der Photosynthese und damit für das Leben von Pflanzen- und Tierwelt. Ein erhöhtes Angebot führt grundsätzlich zu einer Erhöhung der Photosyntheserate. Erhöht sich der CO₂-Partialdruck außerhalb des Blattes, kann entweder bei gleicher Spaltöffnungsweite mehr CO₂ in das Innere transportiert werden oder die Spaltöffnungsweite kann verringert und Wasserdampfverlust reduziert werden.

Die physiologischen Reaktionen treten vor allem bei einer plötzlichen Erhöhung des CO₂-Gehaltes der Luft auf. Ein allmählicher Anstieg kann in den meisten Fällen zu einer Anpassung führen. Die Nettoprimärproduktion (= Photosyntheseleistung abzüglich der pflanzeigenen Atmung) wird bei einer schnellen Erhöhung der CO₂-Konzentration nur kurzfristig erhöht. Eine erhöhte Produktivität einer bestimmten Pflanzenart ist nicht gleichbedeutend mit einer erhöhten Produktivität des Gesamtökosystems, da andere Organismen (konkurrierende Pflanzen, Schädlinge) gleichfalls ihre Produktivität erhöhen und so in negativer Weise auf die primär betrachtete Pflanze einwirken können.

Eine Erhöhung der CO₂-Konzentration bedeutet für die Vegetation zunächst eine Verbesserung der Versorgung mit dem Nährelement Kohlenstoff. Es genügen dann eine geringere Enzym-Ausstattung, geringere Bodenfeuchte und weniger Licht, um die gleiche Photosyntheseleistung zu erreichen.

Bäume bzw. „C₃-Pflanzen“ nutzen nur etwa 60-70 % ihrer potenziellen Photosynthesekapazität aus. (C₃-Pflanzen: Pflanzen, deren erstes fassbares CO₂-Fixierungsprodukt eine C₃-Verbindung, nämlich Glyceratphosphat, ist.)

Weiters wird die Wassernutzungskapazität (= das Verhältnis der Menge fixierten Kohlenstoffs pro Menge transpirierten Wasserdampfs), die Wuchseistung, der Ertrag bzw. die Biomasseproduktion verbessert. Auch die Stickstoffnutzungseffizienz (= produzierte Biomasse pro Menge aufgenommenen Stickstoffs) wird bei C₃-Pflanzen erhöht. Der Blattbedarf an Phosphor steigt unter erhöhtem CO₂ an.

Eine Wachstumsstimulierung durch CO₂ ist nur möglich, wenn Nährstoffe - vor allem Stickstoff und Phosphor - in entsprechendem Ausmaß zur Verfügung stehen.

Das Pflanzenwachstum unter einem erhöhten CO₂-Level hängt von einer Reihe von internen Faktoren (CO₂-Fixierungstyp) und externen Faktoren (Versuchsbedingungen) sowie von der Pflanzenart ab, weshalb die bisherigen über 3000 wissenschaftlichen Publikationen zu sehr unterschiedlichen Aussagen kommen.

Eine Verdopplung der CO₂-Konzentration hat z. B. auf *Plantago major* zu einer verstärkten Bildung von löslichen Kohlenhydraten und Stärke sowie zu einer erhöhten Biomasseproduktion geführt. Durch die erhöhte Verfügbarkeit löslicher Zucker wurde das Wurzelwachstum beschleunigt. Demgegenüber kam es zu einer geringeren Konzentration von Stickstoff und zu einer Abnahme der spezifische Blattfläche (m² pro kg Trockensubstanz).

Andere Versuche ergaben, dass der Bedarf an Proteinen und Enzymen oft reduziert, weniger Wasser abgegeben und weniger Licht benötigt wird. Unter Glashaushbedingungen mit optimalen Temperatur-, Bodenfeuchte- und Ernährungsbedingungen können mit 600 – 700 ppb pro Jahr 30 % mehr Ertrag erzielt werden.

Arktische und alpine Pflanzen scheinen nicht von einem höheren CO₂-Level zu profitieren. Der Langzeiteffekt einer erhöhten CO₂-Konzentration auf natürliche Wälder, die mehr als 80 % der Biomasse speichern, ist bislang unbekannt.

Bei der Betrachtung der Effekte einer Klimaerwärmung treten unzählige Wechselwirkungen im Zusammenspiel der CO₂-Konzentration, Temperatur, Feuchte (Niederschlag / Wasserversorgung), Nährstoffversorgung und Strahlungsbilanz auf. Auch das Entwicklungsstadium der Pflanzen spielt eine große Rolle. Man kann daher

nicht voraussagen, in welchem Ausmaß die Biosphäre oder große Vegetationszonen am Ende einen Produktionszuwachs erfahren werden (Abbildung 15-3).

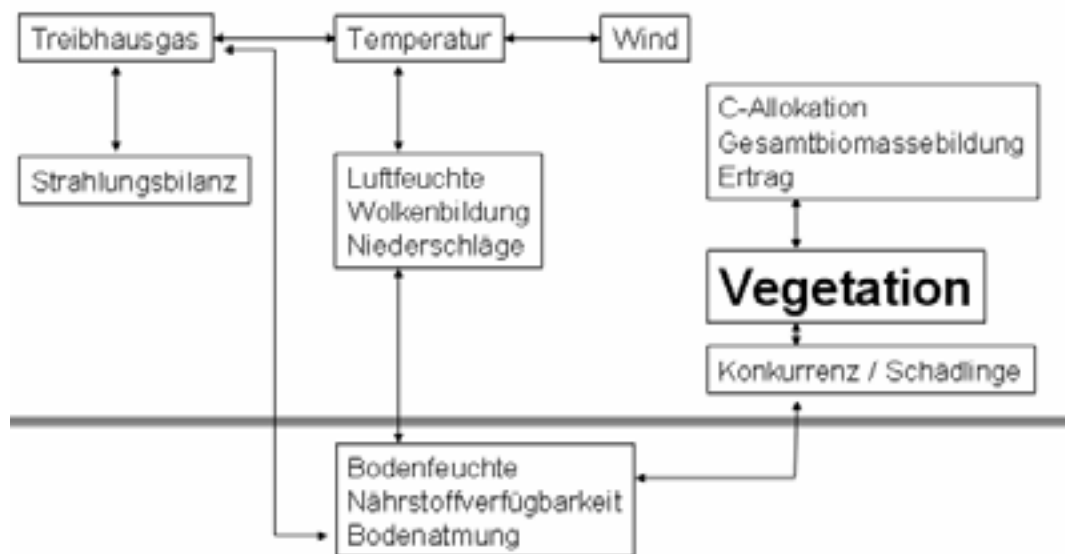


Abbildung 15-3: Stark vereinfachte Darstellung einiger Zusammenhänge bzw. Rückkoppelungen zwischen Treibhausgasen und ihren komplexen Auswirkungen auf die Ökosphäre.

15.3. Methan – Treibhausgas in hoher Konzentration und Ozonvorläufer

CH₄-Quellen sind der KFZ-Verkehr, die Energiewirtschaft, die Landwirtschaft (Exkrememente, Wiederkäuer; eine Kuh produziert 40 Liter Methan pro Tag; oder: eine einzige Kuh belastet die Umwelt pro Jahr genauso mit Treibhausgasen wie ein Kleinwagen, der 18.000 Kilometer zurücklegt; in Österreich leben rund 2 Mio. Kühe), Deponien, Biomasseverbrennung, Kohlebergbau, Reisfelder und Termiten. Methan (CH₄) ist neben CO₂ Endprodukt beim bakteriellen Abbau von Biomasse unter anaeroben Verhältnissen (Methanogenese), es kann auch bakteriell aus CO₂ entstehen.

CH₄ wird global in der Größenordnung von 200 - 1200 Milliarden Tonnen (Pg) pro Jahr von Böden (und Pflanzen) unter streng anaeroben Verhältnissen auf natürlichem Wege gebildet.

Mit 1500 ppb kommt CH₄ in höheren Konzentrationen vor als die meisten Spurenstoffe der Luft (nur die H₂O-, CO₂-, O₂- und N₂-Konzentrationen sind höher). Die mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre beträgt 4 - 10 Jahre.

Es ist auch an der photochemischen Bildung von Ozon in der Atmosphäre beteiligt und maßgeblich für den „Ozon-Sockelbetrag“ verantwortlich (vgl. Kapitel 13).

Als direkt wirkender Spurenstoff ist CH₄ unbedeutend, konkrete Schäden an Pflanzen sind nicht bekannt. Die anthropogenen Methanemissionen gingen in Österreich seit 1990 stark zurück.

15.4. Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) – die effektivsten Treibhausgase

FCKW weisen die höchsten relativen Treibhauspotenziale auf. Obwohl die Konzentrationen im ppt-Bereich liegen (= 1/1000 ppb), tragen sie zu etwa einem Sechstel zum Treibhauseffekt bei (Kapitel 14.3). Nach einem Produktionsanstieg von CFC-11 stieg die globale Konzentration bis etwa 1990 auf etwa 250 ppt an und nimmt seitdem leicht ab.

15.5. Troposphärisches Ozon – ebenfalls ein Treibhausgas

Ozon ist in der Troposphäre ein Treibhausgas. In der Stratosphäre ist der Strahlungsantrieb hingegen schwach negativ (Kapitel 13).

15.6. Lachgas – ein Treibhausgas und Ozonkiller aus dem Boden

Lachgas (N_2O) ist ein farbloses, betäubendes Gas von süßlichem Geruch. Im Gegensatz zu NO und NO_2 ist es kein Radikal. Lachgas absorbiert IR-Strahlung und ist deshalb ein Treibhausgas. In der Troposphäre ist es wenig reaktionsfreudig, die mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre beträgt etwa 150 bis 200 Jahre. Da es weder durch biologische noch durch chemische Prozesse in der Biosphäre oder Troposphäre in nennenswertem Maße abgebaut wird, kann es in die Stratosphäre diffundieren. Dort wird es mit atomarem Sauerstoff zu NO umgesetzt und fördert so den Abbau von Ozon.

Hauptemissionsquellen sind gedüngte und ungedüngte Böden und unvollständige Verbrennungen. Die globalen Emissionen betragen mehrere Mio. Tonnen pro Jahr. 1 – 3 kg N_2O -N ha^{-1} werden jährlich aus dem Waldboden im Zuge der Denitrifikation (und Nitrifikation) ausgegast. Eine Erhöhung der Temperatur und der Bodenfeuchte vergrößert die N_2O -Bildung im Boden.

Die Konzentration in der Luft ist mit 300 ppb (Tendenz steigend!) im Vergleich zu anderen Spurenstoffen sehr hoch. Direkte negative Wirkungen auf die Vegetation wurden nicht beschrieben.

15.7. Anmerkungen zum Klimawandel

15.7.1. Entwicklung der Temperatur und der Treibhausgaskonzentrationen

Temperatur: In den letzten 150 Jahren, insbesondere in den letzten Jahrzehnten, ist eine deutliche globale Klimaerwärmung festzustellen. Die Temperatur hat seit Ende des 19. Jahrhunderts um 0,3 °C bis 0,6 °C zugenommen und um 0,2 °C bis 0,3 °C in den letzten 40 Jahren; gegenüber dem vorindustriellen Zeitalter (1800) sind die mittleren Temperaturen von 14,5 °C auf 15,3 °C angestiegen. Bis zum Ende des Jahrhunderts wird eine Erwärmung um nahe 3°C (1,4 ° bis 5,8 °C) erwartet. Der Alpenraum erwärmt sich derzeit schneller als Europa oder der Rest der Welt; dort stieg die Temperatur um 1 °C stärker als im globalen Mittel. Laut IPCC-Bericht 2007 ist es „sehr wahrscheinlich, dass der größte Anteil der beobachteten Erwärmung seit der Mitte 20. Jahrhunderts von der vom Menschen ausgelösten verstärkten Freisetzung von Treibhausgasen verursacht wird.

Die **Konzentrationen der Treibhausgase** Kohlendioxid, Methan und Lachgas nehmen seit der Industrialisierung deutlich zu. Heute herrschen die höchsten Treibhausgaskonzentrationen seit 650.000 Jahren. Hauptquelle ist die Energiegewinnung. Die Entwaldung in den Tropen verursacht 10 - 30 % der derzeitigen anthropogenen Emissionen von CO₂.

Die **CO₂-Konzentration** in der Atmosphäre liegt heute um etwa ein Drittel höher als in den letzten 400.000 Jahren. 1850 war sie 280 ppm, heute ist sie 385 ppm. Der Anstieg der CO₂-Konzentration ist auf anthropogene Quellen zurückzuführen.

Methan: Gegenüber 1850 stieg die Methankonzentration von 715 ppb bis heute auf 1774 ppb. Hauptursache für den Anstieg ist die Landwirtschaft.

Lachgas: Die Konzentration nahm von 270 ppb auf heute 319 ppb zu. Hauptursache für den Anstieg ist die Landwirtschaft.

Meeresspiegel: Der Meeresspiegel steigt derzeit um 3 mm p. a.

Die im Kyoto-Protokoll für die erste Vertragsperiode vereinbarten Reduktionen der Treibhausgasemissionen sind zu gering, um einen spürbaren Einfluss auf den Klimawandel zu haben.

Österreich muss gemäß Kyoto-Protokoll die Treibhausgasemissionen 2008-2012 um mindestens 13 % gegenüber 1990 reduzieren, demnach 79 Mio. Tonnen minus 13 %. 2004 wurden in Österreich Treibhausgase in der Höhe von 91,3 Mio. Tonnen CO₂-Äquivalenten verursacht. Sie lagen um 28,7 Prozentpunkte über dem Kyoto-Protokoll. CO₂ hat einen Anteil von 84,4 % an den gesamten Treibhausgasemissionen. Das Ziel, die CO₂-Emissionen auf die Höhe von 1990 zu reduzieren, wurde bisher weit verfehlt. Der CO₂-Anstieg zwischen 1990 und 2004 betrug +24,5 %, v. a. durch den Einsatz fossiler Brennstoffe. Die angestrebten Absenkungen wurden in den Jahren 1990 bis 2004 beim CH₄ (-19,2 %), N₂O (-15,4 %) und bei den F-Gasen (-4 %) erreicht.

15.7.2. Konsequenzen eines Klimawandels für Waldökosysteme

Das Gedeihen von Bäumen hängt davon ab, inwieweit ihre Standortansprüche erfüllt werden. Temperatur und Niederschlagsverhältnisse sind dabei wesentliche Standortfaktoren. Abbildung 15-4 zeigt schematisch, dass bestimmte Baumarten unter veränderten Temperatur- und Niederschlagsbedingungen schlechtere Lebensbedingungen vorfinden, etwa die Fichte bei einer Erhöhung der Temperatur. Bei einem Klimawechsel wird es langfristig zu einer Verschiebung der Baumartenzusammensetzung kommen.

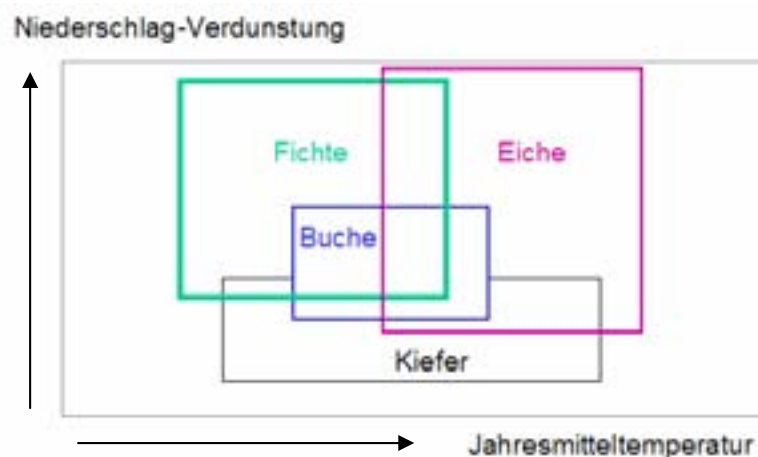


Abbildung 15-4: Ökogramm von Fichte, Eiche, Buche und Kiefer.

Das Ökogramm verdeutlicht, dass bei einer Klimaänderung (Ordinate: Veränderung von Niederschlag minus Verdunstung; Abszisse: Temperatur) bestimmte Baumarten konkurrenzfähiger werden, wenn die Wasserversorgung gleich bleibt (was jedoch nicht zu erwarten ist). Bei höheren Temperaturen wird sich etwa die Eiche gegen die Fichte stärker durchsetzen.

Klimaänderungen lassen eine starke Arealveränderung der Baumarten (Verschiebung der Vegetationszonen) und eine ganze Reihe von Destabilisierungen, wie z. B. erhöhte Mortalität durch Trockenstress, Feuer und Stürme erwarten. Positive Effekte einer erhöhten CO_2 -Konzentration sind eine erhöhte Primärproduktion sowie eine verbesserte Wasser- und Nährstoffausnutzung. Ein Zuwachs an Biomasse ist aber nicht gleichbedeutend mit einer langfristig verstärkten Sequestrierung in der Biomasse (Sequestrierung = Festlegung von Kohlenstoff in einem anderen C-Reservoir als in der Atmosphäre, etwa durch Landnutzungsänderung, Aufforstung und auch mit Hilfe verschiedener Technologien der unterirdischen CO_2 -Endlagerung).

Globale Konsequenzen

- Global gesehen ist in der Holzproduktion bei einer Klimaänderung kurz- bis mittelfristig ein mäßiger Anstieg der wirtschaftlichen Ertragsfähigkeit zu erwarten.
- Eine Klimaänderung beeinflusst die Nährstoffkreisläufe und die Produktionskraft in borealen und kühl temperierten Waldökosystemen.
- Eine Erhöhung des Stresses durch Schädlingsbefall durch die Zunahme der Generationszyklen der Borkenkäfer und Fichtenblattwespe sowie milde Winter vermindern die Mortalität temperaturempfindlicher Insektenstadien, was einen

Anstieg von Insektenkalamitäten zur Folge hat. Erhöhte Luftfeuchte fördert Pilzerkrankungen.

Konsequenzen für Mittel- und Osteuropa

- Abnehmende Niederschläge im Sommer und damit eine zunehmende Wasserknappheit; die Ertragsfähigkeit des Waldes wird voraussichtlich abnehmen.
- Verschiebung der Vegetationszonen polwärts (pro °C 200 m) und Vordringen von Baumarten in höher gelegenen Gebieten. Zum Beispiel könnte die Kiefer von 900 m auf 1400 m ansteigen; eichenreiche Mischwälder könnten auf ca. 1000 m angehoben werden. +2°C bewirkt eine Verschiebung der Höhenstufen um 300-400 m nach oben.
- Waldökosysteme in Grenzlagen, Systeme mit eingeschränkter Diversität, stark spezialisierte Arten, montane und alpine Arten sowie Küsten- und Uferwaldsysteme sind am stärksten betroffen. Ein Rückgang potenzieller Waldgesellschaften steht bevor, wenn vertikale Ausbreitungsmöglichkeiten fehlen.
- Fichten rücken in sekundären Fichtengebieten (sommerwarmer Osten bzw. außerhalb der natürlichen Verbreitung) und an der unteren Höhengrenze noch weiter vom Optimum ab und sind daher dort stärker gefährdet. Das Optimum wird durch die Temperatursumme und die jährlichen Niederschläge maßgeblich mit bestimmt. Verstärkte Beimischung von Laubholz in fichtenreichen montanen Waldgesellschaften wird empfehlenswert sein bzw. sich auf natürlichem Wege einstellen.

Indirekte globale Folgen eines Klimawandels

- Rückgang der Nahrungsmittelproduktion, Zunahme der Sturm- und Flutkatastrophen, Verknappung der Süßwasserreserven, umweltbedingte Migration, Verteilungskonflikte.

15.7.3. Möglichkeiten und Grenzen der Forstwirtschaft im Zusammenhang mit der Rolle des Waldes als Kohlenstoffsенке

Der Wald nimmt CO₂ im Zuge der Photosynthese auf und gibt es bei der Respiration wieder ab. Er ist ein wichtiger Kohlenstoffspeicher. Wald ist eine Kohlenstoffsенке, wenn die CO₂-Aufnahme größer ist als die Atmung und die Abgabe von VOCs; das ist grundsätzlich im Sommer und tagsüber, im Winter und nachts ist er hingegen eine Quelle für Kohlenstoff.

Die großflächigen Landnutzungsänderungen auf der südlichen Halbkugel, die mit einem jährlichen Verlust von mehreren Mio. Hektar durch Brandrodung verbunden sind, beeinflussen die globalen Kohlenstoffkreisläufe stark; in den nächsten 100 Jahren werden diese Landnutzungsänderungen größere Kohlenstoffquellen sein als die Folgen der Klimaerwärmung. Kohlenstoffsенken sind neben der Atmosphäre und den Ozeanen die tropische Vegetation (1,9 Pg pro Jahr) und die Vegetation der gemäßigten und borealen Zone, v. a. Wälder (1,3 Pg pro Jahr). Stickstoffeinträge (in Europa) und die Temperaturerhöhung (in Sibirien) beeinflussen die Kapazität der Wälder als Kohlenstoffsенке.

Im Waldboden der gemäßigten Zonen wird etwa 2 mal soviel, in borealen Wäldern bis über 5 mal soviel Kohlenstoff gespeichert wie in der pflanzlichen Biomasse. Biota können jedoch die Emissionen von fossilen Brennstoffen nicht ausgleichen. Wälder als Kohlenstoffsенke sind global gesehen noch nicht ausgeschöpft, sie sind jedoch über ihre Bestandesentwicklung CO₂-neutral und können das Klima langfristig nicht retten. Die mitteleuropäische Klimapolitik spielt dabei global nur eine Nebenrolle.

15.7.4. Waldbauliche Möglichkeiten gegen den Klimawandel

Die Waldbehandlung hat einen moderaten Einfluss auf das Klimageschehen. Schlüsseltechnologien zur Emissionsminderung und zu Praktiken durch die Forstwirtschaft sind: Wiederaufforstung, Forstmanagement, reduzierte Entwaldung, Regulierung von Produkten aus geschlagenem Holz und die Nutzung von Forstprodukten für Bioenergie als Ersatz fossiler Brennstoffe. Die Weiterentwicklung von Baumarten zur Steigerung der Biomasseproduktivität und CO₂-Aufnahme, verbesserte Fernerkundungstechnologien für die Analyse des Potenzials zur CO₂-Aufnahme durch Vegetation / Boden und für die Kartierung von Landnutzungsänderungen sind weitere Möglichkeiten.

Wichtigste genetische Maxime ist es, die **Anpassungsfähigkeit** der bestehenden und künftigen Waldbestände zu erhöhen (Anpassungsfähigkeit = Vermögen einer Population, sich an Umweltveränderungen durch Änderung ihrer Genhäufigkeiten dauernd anzupassen. Ausreichende genetische Variation ist eine notwendige Bedingung). Dies schließt u.U. auch eine Vermischung verschiedener Herkünfte ein. Als weitere Maßnahme wird die Translokation von Herkünften von tieferen in höhere Lagen (oder auch eine horizontale Translokation) genannt. Wichtig ist eine Schaffung und langfristige Erhaltung (Erhöhung) einer genetischen Diversität (Variation) der Waldbaumpopulationen durch ausreichende Bestandesbeerntungen, Saatgutmischung mehrerer Erntejahre und Herkunftstransfer.

Neuaufforstungen können wenig zur Verringerung einer Klimaerwärmung beitragen. Als wesentliche waldbauliche Maßnahmen sind die Forcierung der Naturverjüngung, die Wiederherstellung des natürlichen Artenreichtums, die Förderung von Pionierbaumarten, eine verstärkte Nutzung der vegetativen Verjüngung in Trockengebieten, die Schaffung von „Gründerpopulationen“, die Einrichtung eines Netzes von Naturwaldreservaten und die Förderung eines größtmöglichen Struktureichtums zu nennen.



DeKok und Stulen (1998), Geburek et al. (1994), Guderian (2001), Hyvönen et al. (2007), IPCC (2007), Kromp-Kolb und Formayer (2005), Larcher (2001), Müller et al. (2007), Österreichische Akademie der Wissenschaften (1992), Österreichischer Forstverein (1997), Schulze (2006), Verband Weißenstephaner Forstingenieure (1994).

Bewertung: Eine erhöhte atmosphärische CO₂-Konzentration kann zumindest vorübergehend (1) die Kohlenstoffassimilation und das Wachstum von Waldbäumen bei guter Nährstoffversorgung erhöhen, (2) den C-Gehalt des Bodens manchmal leicht steigern und (3) verschiedene Baumarten unterschiedlich beeinflussen und somit die Konkurrenzverhältnisse in Ökosystemen verändern (möglicher Biodiversitätseffekt). Die Eigenschaften des Bodens bestimmen die Reaktionen entscheidend mit. Ein Zuwachs an Biomasse ist aber nicht gleichbedeutend mit einer langfristig verstärkten Festlegung in der Biomasse; schnelleres Wachstum kann mit kürzeren Verweilzeiten des C in der Biomasse verknüpft sein. Ein erhöhtes CO₂-Angebot - gegensätzlich zu erhöhtem Stickstoffeintrag - führt in Blättern von Buche und Fichte u. a. zu mehr Kohlenhydraten, weniger Proteinen, weniger Verdunstung, mehr N-Festlegung im Boden und mehr Mykorrhiza. Starke CO₂-Senken sind die gemäßigten Wälder Nordamerikas und Euopas und Asiens, boreale Wälder sind schwache Senken.

Fragen zu Kapitel 15

- Was macht ein Gas zu einem „Treibhausgas“?
- Welche internationalen Vorkehrungen wurden zur Reduktion der Treibhausgase getroffen?
- Reihung der Treibhausgase im Hinblick auf ihren Beitrag zur globalen Erwärmung.
- Wie könnte sich eine langfristige Temperaturzunahme auf die Zusammensetzung des Waldes in Österreich auswirken?

16. Metalle und Stäube – Nährstoffe und Schadstoffe

Unter den umwelttoxikologisch relevanten Metallen gibt es essentielle und nicht essentielle sowie Mikro- und Makronährelemente. Als Stäube bzw. Aerosole wirken sie chemisch und physikalisch. Sie sind nicht abbaubar und haben eine Tendenz zur Anreicherung in verschiedenen Kompartimenten der Ökosphäre. Zu hohe Dosen führen dort zu vielfältigen negativen Wirkungen.

16.1. Allgemeines

16.1.1. Mikro- und Makronährelemente

Makronährelemente: Kalium (K), Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) sind Makronährstoffe. Ihre Gehalte in Fichtennadeln liegen zwischen 0,1 und 0,4 %. Die nichtmetallischen Elemente Phosphor und Schwefel kommen in Blattorganen ebenfalls in relativ hohen Konzentrationen vor (rund 0,1 %), Stickstoff hingegen in deutlich höheren Konzentrationen (ca. 1,5 %).

Metallische Mikronährelemente: Viele Spurennährstoffe wirken bereits in geringen Konzentrationen als Nährelemente. Die wichtigsten Mikronährelemente sind:

- Eisen (Fe), Mangan (Mn), Zink (Zn), Kupfer (Cu) für die Photosynthese
- Molybdän (Mo), Cobalt (Co), Eisen (Fe) für den Stickstoff-Stoffwechsel
- Weitere Funktionen: Mn, Co, Cu und das Leichtmetall Natrium (Na)

Ihre Konzentrationen in Fichtennadeln liegen etwa zwischen 10 und 100 ppm, lediglich Chlor kann Gehalte bis etwa 1000 ppm (0,1 %) annehmen.

Richtwerte für die Gehalte von essentiellen Elementen gibt Tabelle 16-1 wieder.

Tabelle 16-1: Richtwerte für Gehalte (% in der Trockensubstanz) von essentiellen Elementen und Metallen bei Gefäßpflanzen (Raven et al. 2000) und Fichtennadeln. Grau unterlegt: Mikronährstoffe. Fe und Cl nehmen eine Mittelstellung ein.

	Gefäßpflanzen	Fichtennadeln
O	45	
H	45	
C	6	
N	1,5	
K	1,0	0,4
Ca	0,5	0,4
S	0,2	
P	0,1	
Mg	0,1	0,1
Fe, Cl	0,01	
Mn	0,005	
B	0,002	
Zn	0,002	0,002
Cu		0,001
Co	0,0006	
Mo	0,00001	

Nicht essentielle Elemente

Pb		bis > 0,003
Cd		bis > 0,00008

Metalle sind oft Kofaktoren für verschiedene Enzyme, etwa Mn für Mn-Superoxiddismutase, Mn-Peroxidase und Pyruvatcarboxylase. In höheren Konzentrationen wirken die essentiellen Schwermetalle jedoch toxisch.

„**Nicht-Nährelemente**“, also Elemente ohne biologische Funktion, sind z. B. die Schwermetalle Blei (Pb), Cadmium (Cd), Nickel (Ni), Quecksilber (Hg), das Halbmetall Arsen (As) und das Leichtmetall Aluminium (Al).

Makro- und Mikronährelemente beeinflussen je nach Dosierung den Pflanzenertrag (siehe Abbildung 16-1).

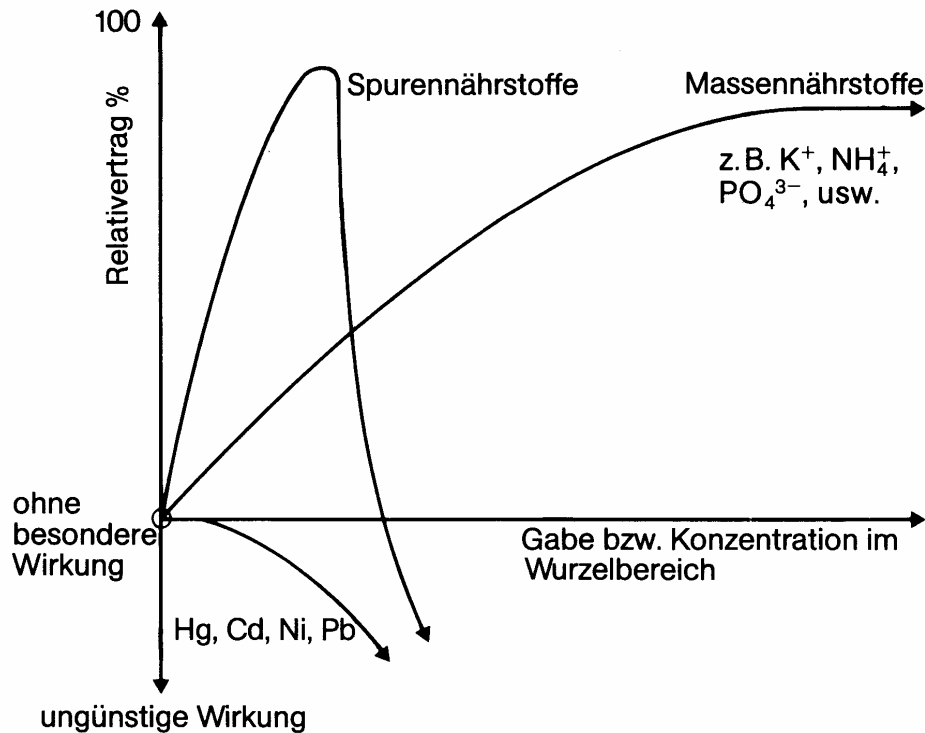


Abbildung 16-1: Wirkung von Nährstoffen (Hock und Elstner 1995).

Zu niedrige und zu hohe Gaben bzw. Konzentrationen von Nährelementen im Wurzelbereich führen zu Ernährungsstörungen und Ertragsverlusten.

Hinsichtlich der Beweglichkeit im Phloem unterscheiden sich die mineralischen Elemente wie folgt:

- Beweglich: K, Cs, Na, Mg, P, S, Cl
- Mäßig beweglich: Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, Co
- Unbeweglich: Li, Ca, Sr, Ba, B, Pb, Ag

16.1.2. Quellen von Metallen und Stäuben

Die **Leichtmetalle K, Ca, Mg**: Kalisalzwerke, Zementwerke, Magnesitwerke, Kraftwerke (Flugasche) und Verbrennungen.

Schwermetalle (Metalle mit einer Dichte über 5 g cm^{-3}): Anthropogene Quellen sind Metallhütten (Flugstaub), der KFZ-Verkehr (Pb, Cd, Ni), Müll und Klärschlamm (Cd, Zn, Fe, Cu, Cr, Ni, Hg), Düngemittel sowie Verbrennungen fossiler Brennstoffe.

Natürliche Quellen sind Vulkane (Abbildung 16-2), Bodenabrieb und Waldbrände. Metalle werden im Boden durch Verwitterung freigesetzt („lithogene“ Schwermetalle) und durch biogene Prozesse (Streu, Aufnahme, Mineralisierung) in der Umwelt umverteilt.

Metalle werden an Aerosole gebunden und verfrachtet; von nachrangiger Bedeutung sind gasförmige Verbindungen wie z. B. bestimmte Carbonyle und Alkyle von Hg, Ni und Pb.

Box 16-1 fasst die wichtigsten anthropogenen Quellen sowie ihre physikalischen und chemischen Wirkungen von Stäuben und Aerosolen zusammen.



Abbildung 16-2: Ausbruch des Mt. St. Helens.

Vulkane sind eine natürliche Quelle von Luftschadstoffen – auch von Schwermetallen. Beim Ausbruch des Mt. St. Helens 1980 (Washington) wurden z. B. insgesamt 450 Mio. Tonnen (60.000 km^3 , $\frac{2}{3}$ des Berges) abgesprengt. Die frei gewordene Energie entsprach 27.000 Hiroshima-Atombomben. Im Umkreis von 30 km wurden alle Bäume vernichtet.

Senken für Schwermetalle sind Böden, Wasseroberflächen und die Vegetationsdecke. Dort werden diese durch trockene, nasse und okkulte Deposition abgesetzt.

Box 16-1: Quellen und allgemeine Wirkungen von Stäuben und Aerosolen.

Art	Zusammensetzung	Verwendung
Magnesit	Magnesiumcarbonat	Feuerfeste Auskleidungen
Zement	Kieselsäure-, kalk- und aluminiumhaltige Mineralien	Gebäudebau
Fluorhaltige Stäube	F-Mineralien	Al-Verarbeitung, Glasverarbeitung
Flugasche	Arsen, Mikronährelemente, Ca, Mg, Silikat, Al, Fe, F	Kohlekraftwerke, Feuerungen
Chloride	Kalisalzförderung	Düngemittelherstellung
Phosphat	Verschiedene Phosphate	Phosphatdünger
Metallhüttenstäube	Metalloxide, häufig Schwermetalle	Universell

Stäube werden je nach Partikelgröße unterschiedlich weit verfrachtet

Stäube (Partikelgröße < 0,01 bis 500 Mikrometer) setzen sich je nach Partikelgröße unterschiedlich schnell und unterschiedlich weit von Emittenten ab. Während Grobstaub (z. B. Zement- oder Magnesitstaub) lediglich lokale Bedeutung hat (Absetzstäube) und sich nur wenige 100 Meter ausbreitet, können Feinstäube bzw. Aerosole (luftgetragene Teilchen, Durchmesser unter 10 Mikrometer) regional und überregional verfrachtet werden. Sie werden trocken, nass oder okkult bzw. durch Impaktion deponiert.

Stäube und Aerosole haben sehr unterschiedliche chemische Zusammensetzungen

- **Stäube aus natürlichen Quellen** haben häufig eine Partikelgröße zwischen 2 – 100 Mikrometer („Grobstaub“; z. B. Bodenabrieb, Vulkanemissionen, Meersalz, Pollen, Sporen) und sedimentieren relativ schnell.
- **Stäube von anthropogene Quellen** (KFZ-Abgase, Reifenabrieb) haben oft Partikelgrößen von < 2 Mikrometer („Feinstaub“) und werden als solche weit verfrachtet; der feine Anteil hat eine Verweilzeit von 3 – 7 Tagen und ist meist besser löslich als der grobe Anteil.
- Die Zusammensetzung der Stäube hängt von der jeweiligen Quelle ab.

Aerosole sind die Fraktion der luftgetragenen Teilchen. Sie sind meist ein heterogenes Gemisch und enthalten oft Silizium, Ca, Al und Fe, ferner Sekundärprodukte wie Ammonsulfat oder Schwefelsäure. Die Aufnahme durch das Blatt ist zumindest teilweise möglich: Da die Stomata Öffnungsweiten zwischen etwa 5 und 30 Mikrometer haben, können Aerosole, die oft < 1 Mikrometer sind, durch diese in das Blattinnere eindringen.

Bei Stäuben und Aerosolen ist zwischen ihren physikalischen und chemischen Wirkungen zu unterscheiden.

Physikalische Wirkungen

- Stäube, z. B. Magnesit, können auf Blattoberflächen verkrusten. Sie verringern so den Lichteinfall auf das Blatt und hemmen damit die Photosynthese.
- Ruß und andere Infrarot-Strahlung absorbierende Stäube erwärmen die Blattoberfläche. Das beeinflusst physiologische Reaktionen.
- Ein Verkleben (Verstopfen) der Stomata durch Staubablagerungen stört den Wasserhaushalt. Aerosole mit einem entsprechend kleinen Durchmesser können Stomata passieren.

Chemische Wirkungen

Je nach ihrer Zusammensetzung können Stäube, zusammen mit dem Wasserfilm auf der Blattoberfläche, die Kutikula und das angrenzende Blattgewebe ätzen. Sie können essentielle Elemente in der Zelle bzw. in Enzymen verdrängen und diese damit unwirksam machen.

16.1.3. Aufnahme und Umsetzungen von Schwermetallen in Pflanzen

Schwermetalle werden vor allem über das Wurzelsystem aufgenommen; entscheidend ist daher die Löslichkeit im Bodenwasser. Auf diese Weise werden auch nicht essentielle und giftige Schwermetalle eingeschleust. Allerdings werden Schwermetalle auch in den Wurzeln festgelegt. Meist genügen sehr geringe Konzentrationen im Boden, um Schäden an Pflanzen zu erzeugen. Die meisten Schwermetalle sind bei niedrigeren pH-Werten besser löslich. Bei den Oxy-Anionen von Mo, As und Cr ist es umgekehrt, sie lösen sich bei neutralem Boden-pH-Wert am besten.

Aufnahme über das Wurzelsystem

Die Aufnahme erfolgt prinzipiell auf drei Arten:

- Passiv durch Diffusion entlang eines Gradienten
- Durch erleichterte Diffusion (energieaufwändig)
- Aktiv gegen einen elektrochemischen Gradienten mit Hilfe eines Carriers.

Die Konzentration spielt für die Bioverfügbarkeit eine Rolle und nicht der Gesamtgehalt im Boden. Weiters beeinflussen der Boden-pH, die Kationenaustauschkapazität, der Humusgehalt, das Redoxpotenzial und Wurzel – Boden – Interaktionen die Aufnahme. Auch spielen Wurzel-Exsudationen eine Rolle. Der Weg führt von der Wurzeloberfläche über die Rindenzellen, den Apoplast, den Symplast und das Xylem zu den oberirdischen Pflanzenteilen (vgl. Kapitel 2.2.4). Polyvalente Schwermetallkationen werden vorwiegend als Komplex mit organischen Bindungspartnern wie organischen Säuren und Cd auch als freies Ion transportiert. Die Konzentrationen nehmen meist von den Wurzeln in Richtung Spross und Samen ab.

Das Aufnahme- und Transferverhalten verschiedener Pflanzenarten wird häufig durch drei Gruppen charakterisiert:

- **Indikatorpflanzen** nehmen Schwermetalle auf und verlagern sie in die oberirdischen Teile mehr oder weniger proportional zur Konzentration im Boden;
- **Akkumulatorpflanzen** verlagern Schwermetalle in oberirdische Pflanzenteile und reichern sie an;
- **Exkluderpflanzen** nehmen über einen weiten Konzentrationsbereich im Boden nur geringe Schwermetallmengen auf.

Aufnahme über die Atmosphäre

Die Aufnahme ist auch über Blattorgane möglich, spielt aber – mit Ausnahme von Industriegebieten - meist eine untergeordnete Rolle. Bei Pb und Hg ist hingegen der Wurzeltransfer sehr gering, sodass der Weg über die Blattorgane relativ bedeutsam wird.

Schwermetalle können an die Kutikula und an den äußeren Zellwänden der Epidermis adsorptiv gebunden werden, wo sie wenig stoffwechselaktiv sind. Auch ist ein Eindringen in das Pflanzeninnere durch Diffusion gelöster Komponenten über die Kutikula möglich. Pb wird relativ stark gebunden, Cd, Zn, und Cu können leichter in das Blattinnere eindringen. Die Aufnahme ist von der morphologischen Struktur der Blattoberfläche abhängig.

Das Plasmalemma ist der erste Angriffspunkt. Die in den Plasmamembranen lokalisierten Enzyme reagieren empfindlich, z. B. infolge des Angriffes auf SH- und COOH-Gruppen.

Schädigungen

Zunächst treten Schädigungen an den **Wurzeln** auf. Durch Schwermetalle wird das Wurzelsystem geschädigt, die Wurzeln verfärben sich braun und nehmen eine gestauchte Form an. Die Folge ist eine Beeinträchtigung der Nährstoffaufnahme und des Wasserhaushaltes (Aufnahme, Transport und Abgabe), etwa durch den Einfluss auf die Mykorrhizierung und die stomatäre Leitfähigkeit und damit auf die Transpirationsrate.

An **oberirdischen Pflanzenteilen** treten chlorotische Veränderungen durch Störung des Eisenstoffwechsels bzw. durch Chlorophyllmangel auf; weiters werden bräunliche Verfärbungen der Blätter bzw. Blattränder beobachtet. Schwermetallgehalte von Pflanzen sind ein Indikator für Intoxikationen (Vergiftungen).

16.1.4. Schwermetallgehalte im Boden

Richtwerte für Schwermetallgehalte im Boden sind in Tabelle 16-2 für vier Elemente beispielhaft angegeben (für jene, die im Forstgesetz im Hinblick auf die Einträge berücksichtigt wurden).

Tabelle 16-2: Richtwerte für Schwermetallgehalte im Boden (ppm) im Hinblick auf eine Belastung.

	Cu	Zn	Pb	Cd
Boden, ÖNORM L1075, allg. Richtwert	60	150	10	0,5
Waldboden, carbonat-unbeeinflusst	-	-	200	1,5
Waldboden, carbonat-beeinflusst	-	250	200	3
Waldboden gemäß WBZI, Belastung ab:	50	150	100	1

WBZI: Österreichische Waldbodenzustandsinventur

16.1.5. Wirkungen und ökotoxikologische Risiken

Direkte Wirkungen von Stäuben treten vor allem im unmittelbaren Einflussbereich von einschlägigen Betrieben bzw. Metallhütten mit veralteter Technologie auf. Die Giftwirkung beruht hauptsächlich auf der Hemmung lebenswichtiger Enzyme und der Beeinträchtigung der Elektronentransporte, der Atmung und der Photosynthese.

Schadwirkungen von Schwermetallen

- **Hemmung von Enzymen**, z. B. der Nitratreduktase (Stickstoffassimilation, etwa durch Cu und Cd), der Glutamatdehydrogenase (durch Zn, Cd und Co) und der RubisCO (durch Zn, Cu und Co)
- **Reaktion mit SH-Gruppen** in Aminosäuren und Proteinen/Enzymen durch zweiwertige Metallionen. Dadurch kommt es zu Enzymhemmungen, insbesondere, wenn die SH-Gruppe Bestandteil des aktiven Zentrums eines Enzyms ist:



- **Verdrängung essentieller Metalle** aus Organo-Metallkomplexen und infolgedessen Inaktivierung von Enzymproteinen
- **Schädigung von Plasmamembranen** in den Wurzelzellen und in der Folge Störung aktiver Ionentransportsysteme. Folge: **Hemmung der Aufnahme von Nährstoffen** und damit Einschränkung des Wachstums
- **Inaktivierung der Elektronentransportkette** der Atmung und Photosynthese durch eine Reihe von Schwermetallen. Dadurch kommt es zu einer Senkung des Energiestatus
- **Beeinträchtigung der Stomatafunktion**
- **Bildung von Sauerstoffradikalen bzw. ROS** und infolge dessen oxidativer Stress (Kapitel 1). Die **Lipidperoxidradikale** hat Änderungen der Permeabilitätseigenschaften zur Folge. Die Aktivitäten von Peroxidasen und Katalasen werden erhöht, weil sie diese Komponenten entgiften müssen

Ökotoxikologische Risiken durch Schwermetalle

Die oben genannten negativen Wirkungen haben eine Reihe von ökologischen Konsequenzen.

- **Boden**: Verminderte mikrobielle Biomasse und/oder Spezies-Diversität der Mikroorganismen und Pilze, Beeinflussung der mikrobiellen Aktivitäten. Verminderte Zahl, Diversität und Biomasse der Bodenfauna (Nematoden, Regenwürmer), in der Folge gehemmter Streuabbau, Störung der Nährstoffaufnahme und verschlechterte Freisetzung von Nährstoffen
- **Landwirtschaftlich genutzte Pflanzen**: Wachstumsstörungen und Absterben der Vegetation, Ertragsverluste (Obst, Getreide) auf landwirtschaftlichen Flächen. Schäden an Zierpflanzen, Obst und Gemüse durch Verschmutzung
- **Waldbäume**: Wurzeldepressionen, Schäden an den Mykorrhizen, Schädigung der Bodenvegetation, Zuwachsverluste. Magnesitstaub wirkt z. B. zunächst düngend, schädigt jedoch die Vegetation durch das einseitige Überangebot von Mg und durch die Alkalisierung des Bodens. Waldbäume sind, verglichen mit Kulturpflanzen, in der Regel toleranter als krautige Pflanzen, weil sie Schwermetalle besser immobilisieren können. Mykorrhizen schützen die Feinwurzeln, indem sie Schwermetalle in den Pilzhypen okkludieren
- **Mensch und Tier**: Anreicherung in der Nahrungskette (z. B. überhöhte Konzentrationen in Speisepilzen und Wildtieren)
- Auswaschung in das Grundwasser

- Für Hafer wird z. B. eine Toxizitätsreihung $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Zn}$ angegeben

Die Entwicklung von Schäden mit zunehmender Schwerbelastung der Umgebungsluft bzw. mit steigenden Gehalten in Pflanzen verdeutlicht Abbildung 16-3.

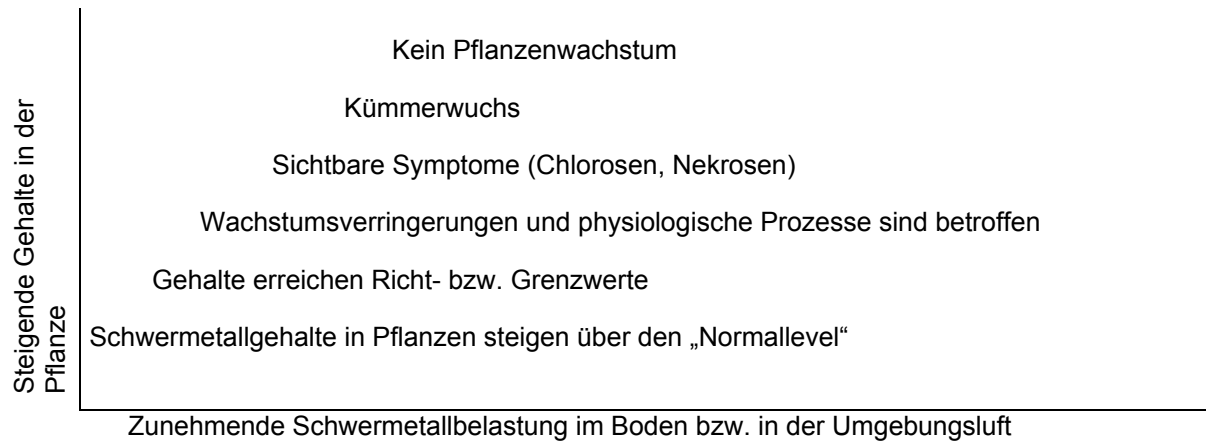
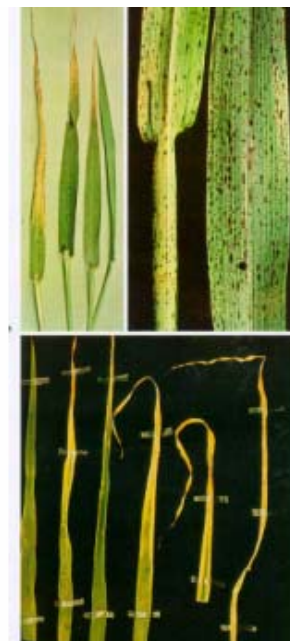


Abbildung 16-3: Schwermetallbelastung im Boden und Kategorien zur Wirkungsbewertung.

Abbildung 16-4 zeigt Beispiele für Schäden durch Mangel- und Überschuss an Mangan.



Vergilbungen / Bräunungen



Flecken / Vergilbungen

Abbildung 16-4: Blattschäden durch Mangel (links) und Überschuss (rechts) an Mangan.

Wie Beispiele aus Österreich (Arnoldstein/Ktn., Brixlegg/T.) zeigen, wirken sich Schwermetalldepositionen im unmittelbaren Einflussbereich von Schwermetall-Emittenten langfristig negativ auf Waldstandorte aus. In Extremfällen kommt es zu schweren Schädigungen der Mykorrhiza (Abbildung 16-5) und zu einer Degradation der Böden.



Abbildung 16-5: Gesunde (links) und schwer geschädigte Mykorrhizen.

Mykorrhizen können auch durch Schwermetalle geschädigt werden.

Indirekte Wirkungen treten auf, wenn Stäube nach ihrer Lösung im Bodenwasser über das Wurzelsystem aufgenommen werden und den Spross und insbesondere die Blattoorgane schädigen. Durch das Abwaschen des Staubbelauges mit dem Regen kann es in extremen Fällen zu einer „Überdüngung“ der betroffenen Bestände kommen.

16.1.6. Gehalte in Pflanzen

Für die hier beispielhaft angeführten Schwermetalle Pb, Cd, Cu und Zn, von denen die beiden ersten nicht essentiell (keine Mikronährelemente) sind, werden die Gehalte in Pflanzen und die Toxizitätsbereiche in Tabelle 16-3 gezeigt.

Tabelle 16-3: Gehalte in Pflanzen, Toxizitätsbereiche (ppm) und Transferfaktoren.

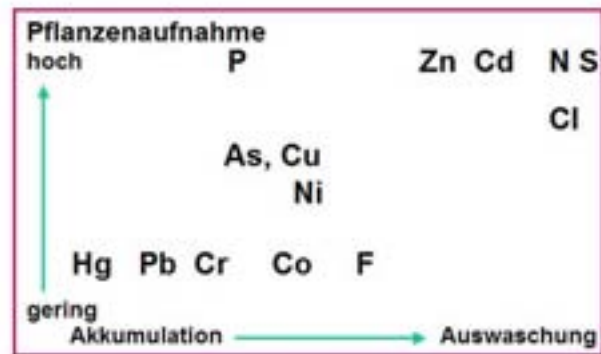
	Cu	Zn	Pb	Cd
Pflanzengehalte (ppm)	2 – 12 /20	15 - 100	0,1 - 5	0,05 – 0,2
Transferfaktor *) (dimensionslos)	0,06 – 0,5	0,5 – 2 relativ starke Aufnahme	0,003 – 0,05 geringe Aufnahme	0,5 - 2 relativ starke Aufnahme

***) Transferfaktor:** Quotient aus dem Schwermetallgehalt der Pflanze (vegetative Teile) und dem Schwermetallgehalt des Bodens. Er liegt in der Regel zwischen 0,01 und 10 und ist elementspezifisch, hängt aber auch von der Pflanzenart ab. Hohe Transferfaktoren weisen auf hohe Mobilität hin; sie werden häufig auf gering kontaminierten Böden festgestellt.

Ein Transferfaktor von 0,003 bis 0,05 (Blei gemäß Tabelle 16-3) bedeutet zum Beispiel, dass der Bleigehalt in Pflanzen 0,3 % bis 5 % des Bleigehaltes im Boden erreicht.

Abbildung 16-6 zeigt das unterschiedliches Verhalten von Schwermetallen hinsichtlich der Aufnahme durch Pflanzen und Akkumulation bzw. Auswaschung.

Abbildung 16-6: Unterschiedliches Verhalten von Schwermetallen hinsichtlich der Aufnahme durch Pflanzen und der Akkumulation bzw. Auswaschung.



16.1.7. Konzentrationen in der Luft, Einträge und Gehalte in Blattorganen

Konzentrationen und Einträge: Gehalte der Schwermetalle Pb, Cd, Cu und Zn in der Luft und in Depositionen sowie die Grenzwerte der Zweiten Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen sind in Tabelle 16-4 wiedergegeben.

Tabelle 16-4: Gehalte in der Luft und Einträge (Werte für die DBR aus Kuntze et al. 1994) sowie Grenzwerte (grau unterlegt).

	Ca	Mg	Cu	Zn	Pb	Cd
Konzentrationen in der Luft: Stadt ($\mu\text{g m}^{-3}$)			500	2000	4000	50
Konzentrationen in der Luft: Ländlich ($\mu\text{g m}^{-3}$)			60	250	200	4
Konzentrationen in der Luft: Hintergrund ($\mu\text{g m}^{-3}$)			10	10	60	1
Einträge Stadt ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$)			1460	2190	25.500	110
Einträge ländlich ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$)	5.000 – 15.000	1.000 – 5.000	292	2920	365	26
Einträge Hintergrund ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$)			18	110	37	3
Zulässige Einträge gemäß Zweiter VO gegen forstschädliche Luftverunreinigungen ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$)			2.500	10.000	2.500	50
Gesetzlich zulässige Immissionen gemäß Düngemittel-VO (DBR) ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$)	-	-	200	750	200	4
Gesetzlich zulässige Immissionen gemäß Technische Anleitung Luft (DBR) ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$)	-	-	-	-	913	18
Gesetzlich zulässige Immissionen gemäß Klärschlamm-VO (DBR) ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$)			1360	4250 (3400 für saure Böden)	1530	17 (8,5 für saure Böden)

*) Originaleinheiten umgerechnet auf die Jahreseinträge der Elemente

Die Grenzwerte der Zweiten Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen können durch Staubdepositionen im Nahbereich von Emittenten überschritten werden (die Überprüfung wird mit Bergerhoff-Bechern, das sind im Prinzip Weck-Gläser, durchgeführt, die jeweils einen Monat exponiert werden). Die Einträge durch nasse Depositionen (Regen, Schnee) liegen jedoch in der Regel weit unter diesen Grenzwerten.

16.1.8. Entgiftung von Schwermetallen

Schwermetalltolerante Pflanzen können hohe Konzentrationen im Boden und in der Pflanze verkraften. Die beiden grundsätzlichen Wege sind dabei – wie bei anderen Schadstoffen auch – die Vermeidung und die Entgiftung.

Die Schwermetalltoleranz ist genotypisch verankert und adaptiv modifizierbar. Chemoökotypen weisen charakteristische Isoenzymmuster auf und steigern elementspezifisch die Toleranz des Protoplasmas gegen erhöhte Schwermetallkonzentrationen im Gewebe. Die Kenntnis der genetischen und physiologischen Grundlagen der Schwermetalltoleranz ist die Voraussetzung für eine planvolle Artenwahl und Sortenzüchtung für die Begrünung und Rekultivierung stark kontaminierter Flächen (Abraumhalden, Deponien) und für das Auffinden geeigneter Schadstoffzeiger.

Abwehrmechanismen (Abbildung 16-7):

1. **Immobilisierung** in den Zellwänden: Dadurch wird der Kontakt mit den Protoplasten und der Weitertransport über den Apoplasten unterbunden
2. **Erschwerte Permeation** durch die Plasma-Grenzschichten
3. **Chelatbildung** im Cytoplasma an S-haltige Polypeptide (Glutathion und Glutathionderivate), an SH-reiche Proteine und an induzierte Stressproteine, die vor Metalltoxizität schützen
4. **Abtransport** in Kompartimente fern vom Stoffwechselgeschehen: Kompartimentierung in der Vakuole unter Komplexbildung an anorganische und organische Säuren, Phenolderivate und Glykoside
5. **Aktiver Rücktransport**

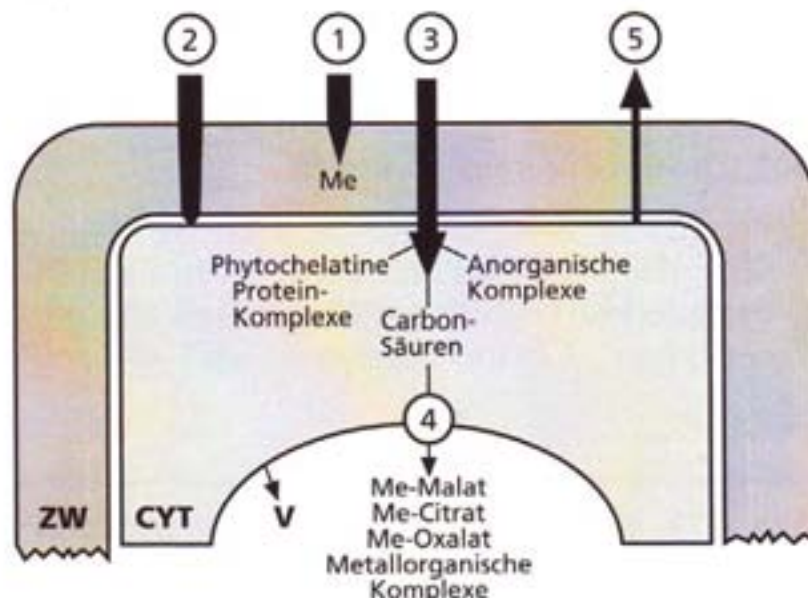


Abbildung 16-7: Abwehrmechanismen der Pflanzenzelle gegen Schwermetalle (Larcher 2001).

CYT: Cytoplasma; V: Zellvakuole; ZW: Zellwand.

Entgiftung verbraucht Energie

Die Entgiftung von Schwermetallen verbraucht – wie andere Entgiftungsreaktionen auch - Energie für den Weitertransport, für die Neubildung apoplastischer Bindungsstellen sowie für die Synthese von schwermetallbindenden Metaboliten. Die Folge ist, dass die Produktionsleistung reduziert wird.

Eine weitere Form der „Entgiftung“ ist die Absonderung der Blattorgane durch den Streufall.



16.2. Kalium, Calcium und Magnesium – im Überschuss alkalisieren sie den Boden

16.2.1. Quellen

Das Alkalimetall Kalium und die beiden Erdalkalimetalle Ca und Mg werden als Stäube von Kalisalz-, Kalk- und Zement bzw. Magnesitwerken emittiert. Gleichzeitig sind diese auch SO₂-Emittenten. Natürliche Quelle ist der Bodenabrieb.

16.2.2. Funktionen in der Pflanze

Kalium (K)

Bedeutung: K dient der Regulation der Quellung in den Zellen bzw. der osmotischen Ionenbalance und damit auch dem Öffnen und Schließen der Stomata. K hat auch elektrochemische Wirkungen im Zusammenhang mit dem Membranpotenzial und aktiviert zahlreiche Enzyme. Es ist gut verlagerbar und spielt bei der Photosynthese bzw. beim Elektronentransport eine Rolle. Aus den Blättern wird es besonders leicht ausgewaschen. Synergisten sind Ammonium und Natrium, Antagonist ist Ca.

Manglerscheinungen: Nadelverfärbung und Triebspitzenschäden (Dürre) äußern sich als blassgelbe bis violettbraune Verfärbungen, die von den Nadelspitzen ausgehen und die vorwiegend an älteren Nadeln auftreten, welche vorzeitig abfallen. Baumkronen können innen verlichten. Weitere Symptome sind gesprenkelte und chlorotische Blätter mit kleinen nekrotischen Flecken an den Spitzen und Rändern sowie schwache sich verjüngende Stengel.

Calcium (Ca)

Bedeutung: Ca ist an der Regulation der Quellung und der Stomataöffnung beteiligt. Es aktiviert Enzyme (Amylasen, Ca⁺⁺-ATPase), stabilisiert Chloroplasten und regelt das Streckungswachstum. Als Zellwandkomponente ist Ca für die Regulierung der Membranpermeabilität wichtig. Antagonisten sind K und Mg.

Manglerscheinungen sind auf sehr sauren Böden möglich. Die Spitzen der Sprosse und Wurzeln sterben ab, junge Blätter werden zunächst hakenförmig, werden spitzendürr und sterben dann an den Spitzen und Rändern ab, sodass sie wie ausgeschnitten aussehen. Bei Nadelhölzern sterben junge Triebe ab, Kiefern zeigen Spitzenchlorosen.

Magnesium (Mg)

Bedeutung: Mg ist an der Regulation der Quellung, am Betriebsstoffwechsel bzw. der Photosynthese (Chlorophyllbestandteil!) und am Phosphattransfer (Cofaktor bei der CO₂-Fixierung) beteiligt. Synergisten sind Mn und Zn, Antagonist ist Ca.

Manglerscheinungen: Blätter werden gefleckt und chlorotisch, sie können auch rötlich werden, manchmal treten nekrotische Flecken auf. Die Blattspitzen und Ränder sind fallweise nach oben gebogen, meist sind ältere Blätter betroffen. Auch Kümmerwuchs ist möglich. An Fichten sind Chlorosen der zwei- und mehrjährigen Nadeln typisch, während der jüngste Nadeljahrgang grün bleibt; dies kommt zustande, weil der Baum das gut verlagerbare Mg in den jüngsten und somit photosynthese-aktivsten Nadeljahrgang „pumpt“.

Nährelementquotienten (Hauptnährelemente): Nicht nur die Absolutgehalte der Makronährstoffe, sondern auch ihre Relationen zueinander sind entscheidend: So soll in Fichtennadeln 7-10 x soviel N wie P, 8-14x soviel N wie Mg und 14x soviel Schwefel wie Stickstoff vorhanden sein.

Die chemische Analyse von K, Ca, Mg erfolgt mittels ICP („Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma“) nach einem nassen Aufschluss, jene von Schwermetallen mittels HGA (Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohrtechnik) ebenfalls nach einem nassen Aufschluss.

Schädigungen durch K-, Ca- und Mg-Überschuss: Überhöhte Staubeinträge im Nahbereich einschlägiger Emittenten sind ein einseitiges Nährstoffangebot, das zu Nährstoffimbalancen führt. Alkalische Stäube erhöhen den Boden-pH-Wert. Abbildung 16-8 zeigt massive Waldschäden im Nahbereich eines Magnesitwerkes, Abbildung 16-9 den Erfolg emissionsmindernder Maßnahmen im Nahbereich eines Magnesitwerkes nach anfänglich massiven Waldschäden.

Grenzwerte für Ca- und Mg-Einträge sind im Anhang 5-3 angeführt.

Abbildung 16-8: „Rauchschadensgebiet“ Breitenau (Stmk.).

Der durch das Magnesitwerk schwer geschädigte Prallhang wurde bereits abgeholzt.



Abbildung 16-9:

**„Rauchschadensgebiet“
Hochfilzen (Tirol).**

Die geschädigten Fichtenbestände im Einflussbereich des Magnesitwerkes Hochfilzen (Tirol; Bild oben) konnten nach emissionsmindernden Maßnahmen weitgehend saniert werden (Bild unten).



16.3. Kupfer – ein vorwiegend pflanzentoxisches Mikronährelement

Quellen

Kupfer (Cu) wird bereits seit 10.000 Jahren verwendet. Quellen sind heute Metallhütten, der KFZ-Verkehr und die Verbrennung von Kohle. In Klärschlämmen sind etwa 1200 ppm enthalten, Cu kommt auch in Düngern vor.

Die Konzentrationen im Boden liegen zwischen 5 und 50 ppm und in Pflanzen zwischen 2 und 20 ppm (mittelhoher Transferfaktor). **Cu-Mangel** führt an Blättern zu Spitzendürre, Welketracht und Fleckenchlorosen junger Blätter. An Nadeln tritt Spitzenbräune auf.

Erhöhte Konzentrationen im Boden (vgl. Tabelle 16-5) führen zu einer Anreicherung in Pflanzen (Korn, Knolle, Blatt).

Tabelle 16-5: Grenzwerte und Beurteilungswerte für Kupfer. *) Smeets et al. (2000).

Gehalte in Waldböden	
Kritische Konzentrationen in Waldböden im Hinblick auf Mikroorganismen	60 ppm
Grenzwerte für Einträge	
Gesetzlicher Grenzwert für Staubdeposition (Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen)	2500 g ha ⁻¹ a ⁻¹
Critical Load auf der Basis No Effect Concentration (CL-NOEC) *)	12,5 g ha ⁻¹ a ⁻¹
Critical Load auf der Basis Lowest Observed Effect Concentration (CL-LOEC) *)	2,7 g ha ⁻¹ a ⁻¹

Physiologische Bedeutung

Cu ist essentiell und Bestandteil der Cytochromoxidase (ein Enzym des Redoxsystems der Atmungskette), des Plastocyanins (Redoxsystem der photosynthetischen Elektronentransportkette), der Ascorbatperoxidase und von Phenoloxidasen. Es ist auch Kofaktor der Enzyme, die an der Nitrifikation und Denitrifikation beteiligt sind. Es spielt somit im Betriebsstoffwechsel, aber auch im N- und Sekundärstoffwechsel eine Rolle. Bei Weichtieren ist es Bestandteil des Blutfarbstoffes Hämocyanins.

Schädigungen durch Cu

- Cu reagiert mit Thiolgruppen und kann die C=C-Doppelbindungen von Lipiden (**Membranstrukturen**) peroxidieren, wodurch Radikale entstehen, die ihrerseits die DNA schädigen können. Cu wird bevorzugt in verholzten Sprossachsen angereichert
- Cu beeinflusst den Nährstoffhaushalt von Fe, Mg und Zn
- **Cu hemmt die Stickstoff-Fixierung** und das Wachstum
- Cu-Überschuss erzeugt **Chlorosen**, die durch Verdrängung von Fe aus stoffwechselphysiologisch wichtigen Zentren entstehen, und eine **Braunfärbung der Blätter**. Blattadern und -ränder werden rötlich verfärbt. Auch gestauchtes Sprosswachstum kann eintreten
- **Veränderungen an Wurzeln führen zur** Stimulierung der Ausbildung zahlreicher brauner, kurzer Nebenwurzeln, aber auch zur Hemmung des

Wurzelwachstums durch Zerstörung des Plasmalemmas. Weiters wird eine geregelte K-Aufnahme gestört

Extreme Immissionsbelastungen können zu einer vollkommenen Degradierung von Böden führen. Abbildung 16-10 zeigt eine durch Kupferemissionen entwaldete und vegetationslose Zone in Copperhill (Tennessee, U.S.).

Abbildung 16-10: Kupferwüste (Odum 1999).



16.4. Zink – ein relativ wenig toxisches Mikronährelement

Quellen

Quellen sind Feuerungen, der KFZ-Verkehr, die Industrie, Batterien und Dünger. Klärschlämme enthalten etwa 3000 ppm. Zn ist auch Bestandteil einiger Pflanzenschutzmittel.

Physiologische Bedeutung

Zn ist Bestandteil von zahlreichen Enzymen, z. B. von Carbonatanhydratase (= Enzym, das die Hydratisierung von CO_2 katalysiert), RNA-Polymerase (Synthese von RNA) und Glutathionperoxidase. Es ist am Betriebsstoffwechsel (Fett-, Eiweiß- und Kohlenhydratstoffwechsel), Zellwachstum sowie an der Chlorophyll- und Wuchsstoffbildung (IES = Indolylessigsäure) beteiligt.

Im Boden ist Zn als Amino-, Organo- und Fulvosäurekomplex löslich und beweglich, in der Bindung an Huminsäuren jedoch unlöslich. Beweglichkeit und Pflanzenverfügbarkeit im Boden sind gering und nehmen mit abnehmendem pH-Wert zu. Mangel tritt bei Gehalten von 10 bis 20 ppm im Boden auf. Die Aufnahme, die durch Cu, Fe und Mn gehemmt wird, ist teilweise über die Stomata möglich. Die Beweglichkeit in der Pflanze ist gering.

Im Nahbereich von Zinkhütten ist keine landwirtschaftliche Nutzung möglich (vgl. Abbildung 16-11). Zn ist noch in 12 km Entfernung von der Hütte nachweisbar. Die „Galmeiflora“ (Galmei: ZnCO_3) ist an hohe Zn-Gehalte (600 bis 7000 ppm) im Boden angepasst.

Abbildung 16-11: Zinkwüste.

Absterben der Vegetation durch massiven Zinküberschuss.



Zn-Mangel äußert sich an Laubgehölzen in einer Wachstumshemmung (Strauch- bzw. Zwergwuchs an Blättern und Internodien), weißgrünen Verfärbung älterer Blätter und Fruktifikationsstörungen. An Nadelhölzern treten Chlorosen, gefolgt von Nekrosen, an jungen Nadeln auf.

Symptome

Die Symptome der Zn-Toxizität ähneln jenen der Phosphat-Toxizität. Hohe Phosphatgaben rufen andererseits Zn-Mangel hervor. Mit einer Giftwirkung ist auch ein erhöhter Zn-Gehalt verbunden.

- **Beeinträchtigung der CO₂-Fixierung, der N-Fixierung** und des photosynthetischen Elektronentransports
- **Beeinflussung des Nährstoffhaushaltes** von Cu und P
- **Störung des Phloemtransportes**; dabei wird der Kohlenhydrattransport vom Blatt in Richtung Wurzel gehemmt und Stärke in den Blättern akkumuliert. Wurzeln werden stärker gehemmt als Blätter.
- **Beeinträchtigung der Membranpermeabilität**, Verluste der Turgeszenz und schwaches Wachstum der ganzen Pflanze
- **Blattveränderungen**: Chlorotische Blattflecken und -spitzen sowie rotbraune Pigmentierung in Bohnenblättern (auch bei Cd) und Nekrosen an älteren Blättern. Gestauchtes Sprosswachstum.

Die Toleranz gegenüber Zn scheint – ähnlich wie beim Cd - auf der Bildung von Phytochelatinen zu beruhen. Das sind metall-bindende, cysteinreiche Peptide, welche Schwermetallionen durch Thiolbindung fest binden und in der Vakuole „deponieren“ (vgl. Tabelle 16-6).

Tabelle 16-6: Grenzwerte und Beurteilungswerte für Zink. *) Smeets et al. (2000).

Gehalte in Waldböden	
Kritische Konzentrationen in Waldböden im Hinblick auf Mikroorganismen	170 ppm
Phytotoxischer Grenzwert, ab dem Ertragseinbuße eintritt	190 - 450 ppm
Grenzwerte für Einträge	
Gesetzlicher Grenzwert für Staubdeposition (Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen)	10.000 g ha ⁻¹ a ⁻¹
Schweizerische Luftreinhalteverordnung Originaleinheit:	1460 g ha ⁻¹ a ⁻¹ 400 µg m ⁻² Tag ⁻¹
Critical Load auf der Basis No Effect Concentration (CL-NOEC) *)	11,2 g ha ⁻¹ a ⁻¹
Critical Load auf der Basis Lowest Observed Effect Concentration (CL-LOEC) *)	20,7 g ha ⁻¹ a ⁻¹
Grenzwerte für Nadelgehalte	
Nadelgehalte (Mangel)	15 ppm
Nadelgehalte (ausreichende Versorgung)	30 – 60 ppm

16.5. Blei – ein Akkumulationsgift

Quellen

Blei wird u. a. für Batterien, Farben, Projektile und wegen seiner Säurestabilität für Säurebehälter verwendet. Es wurde schon in der Bronzezeit eingesetzt (Ende des 3. Jahrtausends v. Chr. bis zum Beginn des 1. Jahrtausends v. Chr.).

Bis zum Verbot von Tetraethylblei als Antiklopfmittel in Treibstoffen (1994) war der KFZ-Verkehr die Hauptquelle für „emittiertes“ Pb - der Gehalt an Antiklopfmittel betrug bis 500 mg L⁻¹ -, gefolgt von industriellen Emissionen. Dabei entstehen u. a. PbBr₂ und PbBrCl, die an der Luft weiter zu Oxiden und Carbonaten umgewandelt werden. Die Emissionen betrugen in Österreich 1985: 327 Tonnen und 2005: 14 Tonnen. Im Boden kann Pb auch von Klärschlämmen (10 ppm) und von Düngern stammen. Pb ist ein Enzymhemmer und verhindert den Einbau von Eisen in das Hämoglobin. In der Nahrungskette wird es angereichert.

Im Grönlandeis ist ein Anstieg vom Ende des 18. Jahrhunderts bis Mitte des 20. Jahrhunderts und dann ein Abfall bis 1990 festzustellen (Abbildung 16-12).

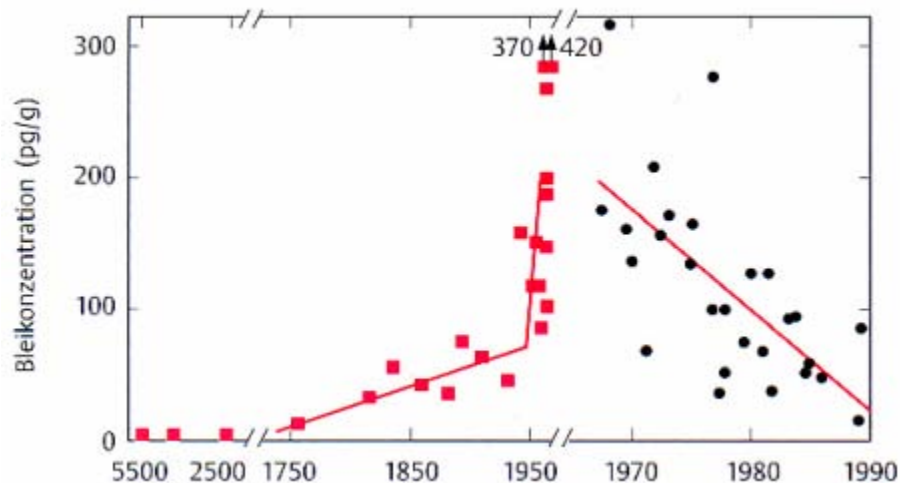


Abbildung 16-12: Entwicklung der Bleigehalte im Grönlandeis. Maßstab: Vorchristliche Zeit und Zeit nach 1750.

Im Grönlandeis konnte der Anstieg der Pb-Konzentrationen anhand von Eisbohrkernen bis etwa 1960 verfolgt werden. Nach den 1970er Jahren gingen die Konzentrationen wieder zurück. Man beachte die geringen Konzentrationen: $1 \text{ pg} = 10^{-12} \text{ g}$; $1 \text{ pg g}^{-1} = 0,000\,000\,001 \text{ mg g}^{-1} = 0,001 \text{ mg Tonne}^{-1}$.

Physiologische Bedeutung

Die Pb-Aufnahme in den Spross ist nur in beschränktem Umfang möglich: Pb ist ein nicht essentielles Schwermetall, das zahlreiche toxische Salze bildet. Im Boden wird Pb an die organische Substanz gebunden und ist dann wenig mobil. Im sauren Boden ist der Anteil an löslichem („beweglichem“) Pb höher als etwa oberhalb von $\text{pH}=6$. Eine Aufnahme in die Wurzel ist bei einigen Pflanzen nachgewiesen worden, Pb wird aber auch in der Wurzel bzw. in der Mykorrhiza immobilisiert. Der Weitertransport in der Pflanze spielt jedoch eine untergeordnete Rolle: Die Wurzel fungiert als eine Art Sperre, die das Pb durch Akkumulation in der Zellwand festlegt und einen Weitertransport in den Spross weitgehend blockiert. Eine Chelatbildung mit Aminosäuren macht einen Weitertransport im Phloem möglich. In der unlöslichen Form bleibt Pb an der Pflanzenoberfläche haften, gelöst kann es u. U. und in geringem Ausmaß auch über die Stomata aufgenommen und transloziert werden.

Untersuchungen in den Nordtiroler Kalkalpen haben gezeigt, dass **Pilze** Pb (sowie auch Zn, Cu und Cd) aus dem Boden aufnehmen, akkumulieren und dass auch in einem Reinluftgebiet Konzentrationen in Fruchtkörpern auftreten können, die lebensmittelhygienisch bedenklich sind. In **Moosen**, die Pb vor allem über die Luft aufnehmen, wurden in Reinluftgebieten ebenfalls relativ hohe Konzentrationen gefunden. Aber auch Bodenanalysen (Österreichische Waldbodenzustandsinventur) und sogar die Analysen von Polareis haben eindeutig gezeigt, dass Pb großräumig verteilt wird. Das Ende der Verwendung von Bleitetraethyl als Antiklopfmittel führte zu einem starken Rückgang der Bleiemissionen, was sowohl in Messreihen von österreichischen Niederschlagsproben als auch von Fichtennadelproben festgestellt werden konnte.

Pb stört in wichtige Stoffwechselprozesse:

- **Schwellung von Mitochondrien**
- **Hemmung funktioneller Gruppen:** Pb blockiert bereits in 100 μ molarer Bodenlösung SH- und Carboxylgruppen ($-\text{COOH}$). So werden auch etliche Enzyme gehemmt, z. B. die Carboxylase (sie katalysiert die Reaktion mit CO_2) und die Lactatdehydrogenase (sie katalysiert die Umwandlung von Brenztraubensäure in Milchsäure).
- **Hemmung der Photosynthese bzw. des Elektronentransportes:** Die CO_2 -Fixierung in isolierten Chloroplasten von Spinat wird gehemmt und die ATP-Synthese herabgesetzt.
- Eine **Hemmung des Wurzelwachstums** ist bei Getreide möglich (braune, gestauchte Wurzeln)
- **Spross:** Dunkelgrüne Blätter, Welken der älteren Blätter, gestauchtes Blattwachstum; an Gerste und Bohnenblättern Chlorosen. Demgegenüber wurden in Freilandversuchen an Mais in künstlich mit Pb angereicherten Böden trotz erhöhter Gehalte keine Schäden festgestellt.
- Pb beeinflusst den Nährstoffhaushalt von Ca, Fe, Mg, Mn, Zn und K.
- Die Konzentrationen von Acetyl-Coenzym A (Acetylrest CH_3CO^- am Coenzym A, Vorstufe der Zitronensäure im Zitronensäurezyklus), Malat (Salz der Äpfelsäure) und von organischen Säuren werden abgesenkt.
- Die Aktivität der Pyruvatkinase (sie katalysiert im Zuge der Glykolyse die Umwandlung von Phosphoenolpyruvat in Pyruvat) wird unter bestimmten Voraussetzungen verstärkt.

Pb-Grenzwerte für Waldböden, Depositionen und Gehalte in Fichtennadeln finden sich in Tabelle 16-7.

Im Rahmen der ersten Beprobung im Rahmen der Österreichischen Waldbodenzustandsinventur ergab sich für Blei eine Anreicherung in den oberen Bodenschichten über das gesamte Bundesgebiet bzw. über alle Höhenstufen („Grauschleier“). Für die Länder der ARGE-ALP (Österreich, Bayern, Südtirol, Schweiz) wurde auf der Basis der Waldbodenzustandsinventuren ein Akkumulationsindex definiert; es ist dies der Quotient aus dem Bleigehalt im Oberboden und dem Bleigehalt im Mineralboden (10 cm Tiefe). Er gibt Auskunft über anthropogen eingetragenes Pb. Mittelhohe und hohe Werte ($> 2,01$ - > 4) wurden vor allem in den Nordstaulagen der Alpen gefunden. Eine akute Gefährdung der im Vergleich zu landwirtschaftlichen Kulturen wenig schwermetallempfindlichen Wälder kann nach heutigem Wissensstand jedoch ausgeschlossen werden.

Tabelle 16-7: Grenzwerte und Beurteilungswerte für Blei. *) Smeets et al. (2000).

Gehalte in Waldböden	
Kritische Konzentrationen in Waldböden im Hinblick auf Mikroorganismen (Humusschicht)	(<) 500 ppm
Grenzwerte für Einträge	
Gesetzlicher Grenzwert für Staubdeposition (Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen)	2.500 g ha ⁻¹ a ⁻¹
Schweizerische Luftreinhalteverordnung Originaleinheit:	365 g ha ⁻¹ a ⁻¹ 100 µg m ⁻² Tag ⁻¹
Critical Load auf der Basis No Effect Concentration (CL-NOEC) *)	5,8 g ha ⁻¹ a ⁻¹
Critical Load auf der Basis Lowest Observed Effect Concentration (CL-LOEC) *)	10,0 g ha ⁻¹ a ⁻¹
Grenzwerte für Nadelgehalte	
Nadelgehalte (Fichte; schwach belastete Gebiete)	bis 8 ppm
Nadelgehalte (Fichte; mittel belastete Gebiete)	8 – 32 ppm
Nadelgehalte (Fichte; stark belastete Gebiete)	> 32 ppm

16.6. Cadmium – ein mobiles und hoch toxisches Schwermetall

Quellen

Cadmiumverbindungen (Cd) sind Nebenprodukte der Zn-, Pb- und Cu-Verhüttung und Bestandteil von Farben und Legierungen. Sie entstehen auch bei der Verbrennung von Kohle, Öl, Holz, Papier und organischen Abfällen und im KFZ-Verkehr (Reifenabrieb). Cd ist im Phosphatdünger (3 g ha⁻¹ a⁻¹) und in Klärschlämmen (33 g ha⁻¹ a⁻¹ bzw. 30 ppm) enthalten. Die Emissionen betrugen in Österreich 1980: 3 Tonnen und 2004: 1 Tonne.

Physiologische Bedeutung

Cd ist nicht essentiell. Es ist ein Akkumulationsgift, das auch für den Mensch hoch toxisch ist und die Itai-Itai-Krankheit hervorruft (diese äußert sich in Knochenerweichung und Nierenversagen). Die Anreicherung erfolgt vornehmlich in oberen Bodenschichten an organischen Bodenbestandteilen. Es ist im Boden eines der mobilsten Schwermetalle und wie andere Schwermetalle bei niedrigerem Boden-pH besser löslich als bei höherem. Es wird v. a. über die Wurzeln aufgenommen, kann aber auch über Blattorgane - besonders über jüngere Blätter, bei denen die Transpiration relativ hoch ist - in das Pflanzeninnere eindringen, wo es stärkere Wirkungen entfaltet als über die Wurzeln. In der Pflanzenzelle verdrängt es Zn in wichtigen Proteinen. Im Boden und in Pflanzen ist es beweglicher als Pb. Cd wird wie Pb in Pflanzen akkumuliert und kann in der Nahrungskette angereichert werden. Eine Ablagerung in unlöslicher Form in den Zellwänden ist möglich, etwa im Gras *Agrostis tenuis* und anderen Monokotylen, die dadurch sehr resistent sind. Cd ist viel toxischer als Pb.

Niederschlagsuntersuchungen in den Nordtiroler Kalkalpen haben gezeigt, dass der Nebel oft stark mit Cd angereichert ist; in den nebelreichen Regionen der Hochlagen kann der Gesamteintrag (nasse + trockene + okkulte Deposition) an Bestandesrändern sogar den Schweizerischen Grenzwert (7 g Cd ha⁻¹ a⁻¹) überschreiten.

- **Hemmung von Enzymen:** Die Aktivität der **DNase** (das Enzym, das den DNA-Abbau katalysiert) und der **Peroxidasen** (Enzyme, die den Abbau von H_2O_2 katalysieren und deren Aktivität bei Stress und Alterung erhöht sind) sowie die **Nitratreduktase** (das Enzym, das die Reduktion des Nitrats zu Nitrit katalysiert) und die Proteinsynthese werden gehemmt.
- Cd beeinflusst den Nährstoffhaushalt von Ca, Fe, Mg und Mn.
- **Verschiebungen der Gehalte von Inhaltsstoffen:** Noch bevor Ertragsminderungen eintreten, lassen sich Veränderungen feststellen, z. B. Verschiebungen in den Gehalten freier Aminosäuren und das Verhältnis Saccharose/Fructose, welches bei Cd-Einwirkung abnimmt.
- **Hemmung der Transpiration, der Wasseraufnahme** und des Wassertransportes im Xylem als Folge der Störung des Ionengleichgewichtes.
- **Hemmung der Photosynthese:** Die Chlorophyllsynthese wird durch Blockade von SH-Enzymen verringert und damit unter anderem die Photosynthese gehemmt, während die Transpiration erhöht wird.
- **Hemmung der Atmung** und Veränderungen der Struktur der Mitochondrien (Anschwellen), Hemmung des Elektronentransportes
- **Beschleunigung der Alterung:** Cd induziert die Bildung des „Alterungshormons“ Ethen.

Sichtbare Symptome an Pflanzen

- **Spross:** Intensiv gelbe Streifung bei älteren Blättern (Eisenmangelchlorosen treten im Gegensatz dazu bei jüngeren Blättern auf) und Chlorosen. Kleine Blätter, Braunverfärbung der Blattränder, rötliche Verfärbung der Blattadern und -ränder, eingerollte Blätter, gestauchtes Sprosswachstum bei erhöhten Gehalten im Boden
- **Wurzel:** Braune Wurzelverfärbung, gestauchtes Wurzelwachstum
- **Ertragsverluste** sind schon ab 4 ppm im Boden festzustellen, bei Mais, Sojabohne und Weizen treten solche schon bei 13-35 ppb auf. Der Ertrag ist vom Gehalt im Boden und in weiterer Konsequenz vom Gehalt in den Pflanzen abhängig.. Bei Pilzen besteht eine enge Korrelation zwischen den Gehalten im Boden und in den Fruchtkörpern

Tabelle 16-8 gibt Grenzwerte für Cadmium wieder.

Tabelle 16-8: Grenzwerte und Beurteilungswerte für Cadmium. *) Smeets et al. (2000).

Gehalte in Waldböden	
Kritische Konzentrationen in Waldböden im Hinblick auf Mikroorganismen (Humusschicht)	3,5 ppm
Grenzwerte für Einträge	
Gesetzlicher Grenzwert für Staubdeposition (Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen)	50 g ha ⁻¹ a ⁻¹
Schweizerische Luftreinhalteverordnung Originaleinheit:	7,3 g ha ⁻¹ a ⁻¹ 2 µg m ⁻² Tag ⁻¹
Critical Load auf der Basis No Effect Concentration (CL-NOEC) *)	0,55 g ha ⁻¹ a ⁻¹
Critical Load auf der Basis Lowest Observed Effect Concentration (CL-LOEC) *)	1,3 g ha ⁻¹ a ⁻¹
Grenzwerte für Nadelgehalte	
Nadelgehalte (Fichte; schwach belastete Gebiete)	bis 0,6 ppm
Nadelgehalte (Fichte; mittel belastete Gebiete)	0,6 – 0,8 ppm
Nadelgehalte (Fichte; stark belastete Gebiete)	> 0,8 ppm

16.7. Aluminium schädigt Feinwurzeln

Quellen

Das Leichtmetall Aluminium (Al) ist das dritthäufigste Element und das häufigste Metall der Erdkruste. Bei seiner Gewinnung, die mit einem sehr hohen Energieaufwand verbunden ist, wird Fluorwasserstoff frei. Quelle von Al im Boden ist das Grundgestein.

Physiologische Bedeutung

Al kann den Stoffwechsel von Ca, Fe, Cu, Mg und Phosphat stören. Dabei wird die Zellteilung der Wurzeln und das Zellwachstum gehemmt. Die Al-Toxizität hängt stark von seiner Bindungsform ab. Unterhalb von pH 4,5 des Mineralbodens nimmt die Al-Konzentration der Bodenlösung zu und kann dann sehr pflanzentoxisch wirken. In Extremfällen kann es zu Blattrandnekrosen und Entlaubung kommen. Kulturpflanzen sind besonders empfindlich. Widerstandsfähige Pflanzen sind in der Lage, Chelatbildner auszuscheiden.

Im Zuge der Diskussion um die Ursachen der „Neuartigen Waldschäden“ Anfang der 1980er Jahre wurde auch die Freisetzung von Al im Boden durch den „Sauren Regen“ als mögliche Erklärung geliefert und mit der Schädigung des Feinwurzelswachstums in Zusammenhang gebracht. Al kann Chlorosen und Nekrosen an Blattorganen hervorrufen.

16.8. Quecksilber – das einzige flüssige Metall

Quellen

Quellen von Quecksilber (Hg) sind Zementwerke, Erzschnmelzen und Klärschlamm, früher auch Beizmittel und Pestizide.

Physiologische Bedeutung

Für die Wurzeln ist Hg erst bei Konzentrationen im Boden verfügbar. Pilze und Moose nehmen es jedoch, vergleichbar mit Zn, Cu, Cd, Pb, verstärkt auf. Auch Hg reagiert mit SH-Gruppen und hemmt so z. B. die Elektronentransportkette. Zwischen den Blattspreiten können nekrotische Flecken auf der Blattunterseite entstehen. Im Rahmen des Österreichischen Bioindikatornetzes wurden in Fichtennadeln Gehalte bis über $0,050 \text{ mg kg}^{-1}$ gefunden.

16.9. Arsen – ein Halbmetall

Quellen

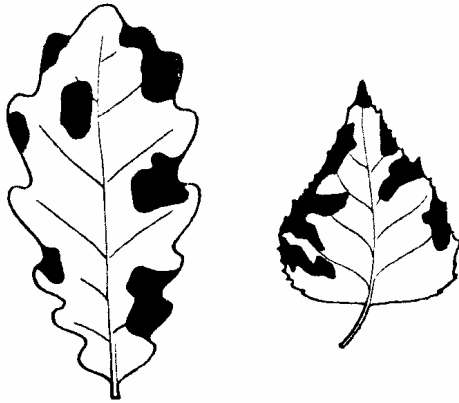
Arsen (As), ein Halbmetall, war früher Bestandteil von Pflanzen- und Holzschutzmitteln und wird heute für Halbleiter verwendet. Es wurde in großen Mengen im Haar des „Ötzi“ gefunden, was als Hinweis auf eine Tätigkeit in der Kupferverarbeitung interpretiert wurde; der Tod Napoleons wird ebenfalls mit Arsen in Verbindung gebracht. Es entsteht bei der Bleiverarbeitung.

Physiologische Bedeutung

As erhöht den Kohlenhydratumsatz, verdrängt Zink und hemmt die DNA-Reparatur, die ATP-Bildung, den Energiestoffwechsel und das Wurzelwachstum. Weitere Folgen können Nadelabwurf, Absterben von Feinwurzeln bei bestimmten Koniferen und eine schlechte Entwicklung der Mykorrhiza sein.

Pflanzen nehmen As leicht auf. Der schnell wachsende Gebänderte Saumfarn kann As aus dem Boden auf bis zu 5 % des Trockengewichtes anreichern und so einen As-verseuchten Boden dekontaminieren. As ist ein Mikronährelement für viele Tiere.

Blattschäden durch As werden in Abbildung 16-13 gezeigt.



As-Schaden an Eiche und Birke nahe einer Buntmetallhütte (schematisch; Dässler 1991)



Nekrosen an Flieder durch Arsentrioxid.

Abbildung 16-13: Blattschäden durch Arsen.

Bewertung: Atmosphärische Schwermetalleinträge sind heute in europäischen Waldgebieten meist nicht mehr sehr hoch. Einige Schwermetalle – z. B. Pb, aber auch Mikronährelemente – akkumulieren in Ökosystemen. Ein genereller Toxizitätsmechanismus ist nicht erkennbar. In höheren Lagen führen die hohen Luftdurchsätze zu hohen Einträgen, die auf lange Sicht schädigend wirken können. Die Gehalte im Boden bewirken, dass sogar in Reinluftgebieten in Speisepilzen lebensmittelhygienisch bedenkliche Konzentrationen nachzuweisen sind.



Treshow (1986), Hock und Elstner (1995), Guderian (2001), Larcher (2001/2003), Markert et al. 2003.

Fragen zu Kapitel 16

- *Mögliche Schädigungsprinzipien der Schwermetalle.*
- *Warum kann man in Hochlagen, wo die Schadstoffkonzentrationen meist sehr niedrig sind, im Waldboden relativ hohe Werte feststellen? („Grauschleier“ bei Blei)*
- *Wie relevant kann Pb im Boden für Pflanzen sein?*
- *Der Schwermetallgehalt von Pflanzen steht im Allgemeinen im Zusammenhang mit einer Intoxikation. Immer?*
- *Worin liegt der grundsätzliche Unterschied der Schwermetall-Aufnahme von Pilzen und Moosen?*
- *Welche Methoden der Entgiftung von Schwermetallen stehen der Zelle zur Verfügung?*

Danksagung: Ich bedanke mich für die Durchsicht der Arbeit sowie für zahlreiche Anregungen bei Margarete Breitenbach, Claudia Cech, Robert Jandl, Barbara Kitzler, Ena Smidt und Gottfried Steyrer.

Anhang 1

Einfache chemische Formeln

C_2H_4	Ethen
$CaCl_2$	Calciumchlorid
$CBrClF_2$	Halon 1211
$CBrF_3$	Halon 1301
CCl_4	Tetrachlorkohlenstoff
CCl_3F	FCKW 11 (Frigen 11)
$C_2Cl_3F_3$	FCKW 113 (Frigen 113)
$C_2Cl_2F_4$	FCKW 114 (Frigen 114)
C_2ClF_5	FCKW 115 (Frigen 115)
CF_2Cl_2	FCKW 12
CF_3Cl	FCKW 13
CH_2OO^{**}	Criegee-Biradikal
CH_3CO^*	Acetylradikal
CH_3COO^*	Acetylperoxyradikal
CH_3CHO	Acetaldehyd
CH_3Cl	Methylchlorid
$CHClF_2$	H-FCKW 22
CH_2O	Formaldehyd
CH_3COO^-	Acetat
CH_3COOH	Essigsäure
CH_3Cl	Methylchlorid
CH_3CO^*	Acetylradikal
CH_3COO^*	Acetylperoxyradikal
CH_4	Methan
$CH_3COO(O)NO_2$	Peroxyacetyl-nitrat, PAN
Cl_2	Chlor
Cl^-	Chlorid
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
COS	Carbonylsulfid
CS_2	Schwefelkohlenstoff
F^-	Fluorid
HO_2^*	(Hydro-)peroxyradikal
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
H_2S	Schwefelwasserstoff
H_2SO_3	Schwefelige Säure
H_2SO_4	Schwefelsäure
HCl	Chlorwasserstoff
HCN	Cyanwasserstoff
$HCOO^-$	Formiat (Ameisensäure)
$HCOOH$	Ameisensäure

HF, F^-	Fluorwasserstoff, Fluorid
HNO_2	Salpetrige Säure
HNO_3	Salpetersäure
$MgSO_4$	Magnesiumsulfat
$NaCl$	Natriumchlorid
Na_2SO_4	Natriumsulfat
$(NH_4)_2SO_4$	Ammoniumsulfat
NH_y	Reduzierter Stickstoff, $NH_3 + NH_4^+$
N_2O	Lachgas
N_2O_2	Dimeres des NO
N_2O_3	Distickstofftrioxid
N_2O_4	Dimeres des NO_2
N_2O_5	Distickstoffpentoxid
NO_3^-	Nitrat
NH_3	Ammoniak
NH_4^+	Ammonium
NH_4NO_3	Ammoniumnitrat
NO	Stickstoffmonoxid
NO_2	Stickstoffdioxid
NO_x	Stickstoffoxide ($NO + NO_2$)
NO_y	Summe aller Stickstoffoxide ohne N_2O
1O_2	Singuletsauerstoff
O_2^{*-}	Superoxidanion-Radikal
O_3	Ozon
OH^*	Hydroxylradikal
OH^-	Hydroxidion
R	organischer Rest (z. B. CH_3-)
RO^*	Alkoxyradikal, R-Oxylradikal
RO_2^*	Peroxyradikal, Alkyldioxyradikal
$ROOH$	Hydroperoxid
$-SH$	Sulfhydrylgruppe
SiF_4	Siliziumtetrafluorid
SO_2	Schwefeldioxid
SO_3	Schwefeltrioxid
SO_4^{--}	Sulfat
SO_y	Oxidierter Schwefel
$*$	Radikale

Anhang 2

Eigenschaften von anorganischen Luftschadstoffen

Komponente	Formel	Molgewicht	Umrechnungsfaktor mg m^{-3} in ppm	Verweilzeit in der Atmosphäre
Acetaldehyd	CH_3CHO	44,05	0,55	Tage
Ammoniak	NH_3	17,03	0,42	2 – 14 Tage
Chlorwasserstoff	HCl	36,46	0,66	Tage
Ethen	C_2H_4	28,05	0,86	Tage
FCKW12	CF_2Cl_2	120,91	0,20	Jahre
FCKW11	CFCl_3	137,37	0,18	Jahre
Fluorwasserstoff	HF	20,01	1,20	Tage
Formaldehyd	CH_2O	30,03	0,81	Tage
Kohlendioxid	CO_2	44,01	0,55	100/120 Jahre
Kohlenmonoxid	CO	28,01	0,87	2 – 6 Monate
Lachgas	N_2O	44,01	0,55	150/200 Jahre
Methan	CH_4	16,04	1,52	150/200 Jahre
Ozon	O_3	48,00	0,50	Tage
Perchlorethen	C_2Cl_4	165,83	0,15	Monate
Peroxyacetylnitrat	$\text{CH}_3\text{COOONO}_2$	121,05	0,23	Tage
Salpetersäure	HNO_3	49,01	0,50	Tage
Schwefeldioxid	SO_2	64,06	0,38	Tage
Schwefelsäure	H_2SO_4	98,08	0,25	Tage
Schwefelwasserstoff	H_2S	34,08	0,70	bis 2 Tage
Stickstoffdioxid	NO_2	46,01	0,52	5 – 10 Tage
Stickstoffmonoxid	NO	30,01	0,80	3 – 6 Tage
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	153,82	0,16	Jahre
1,1,1-Trichlorethen	C_2HCl_3	131,39	0,19	Jahre
1,1,2-Trichlorethen	C_2HCl_3	131,39	0,19	Tage
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	34,01	0,72	Tage

Umrechnung von $\mu\text{g m}^{-3}$ in ppb:

$$\text{ppb} = \mu\text{g m}^{-3} * 0,0832 * (273 + t) * \text{M}^{-1} * \text{p}^{-1}$$

$$\text{für } 20^\circ\text{C und 1 bar: } \text{ppb} = (\mu\text{g m}^{-3} * 24,38) * \text{Molekulargewicht}^{-1}$$

M: Molgewicht, p: Druck (bar); t: Temperatur ($^\circ\text{C}$)

Anhang 3**Konzentrationen von Luftschadstoffen (ppb; Krupa 1997)**

Gas	Hintergrund	ländlich	mäßig verunreinigt	stark verunreinigt
CO	< 200	200 - 1000	1000 – 10.000	10.000 – 50.000
HNO ₃	0,03 – 0,1	0,1 – 4,0	1 - 10	10 - 50
NH ₃	0,015	1 - 10	1 - 10	10 - 100
NMHC (ppbC)	< 65	100 - 500	300 – 1.500	> 1.500
NO	0,05	0,05 - 20	20 - 100	1000 - 2000
NO ₂	< 1	1 - 20	20 - 200	20 - 500
O ₃	< 50	20 - 80	100 - 200	200 - 500
OH*-Radikal	$4 - 40 \cdot 10^{-6}$	0,00001 – 0,0001	0,00005 – 0,0004	> 0,0004
PAN	0,05	2	2 - 20	20 - 70
SO ₂	< 1	1 - 30	30 - 200	200 – 2000

Anhang 4

Einige wichtige Einheiten

Zehnerpotenzen

$10^0 = 1$	
$10^1 =$ Zehn, Deka, da	$10^{-1} =$ Zehntel, deci, d
$10^2 =$ Hundert, Hekto, h	$10^{-2} =$ Hundertstel, zenti, c
$10^3 =$ Tausend, Kilo, k	$10^{-3} =$ Tausendstel, milli, m
$10^6 =$ Millionen, Mega, M	$10^{-6} =$ Millionstel, mikro, μ
$10^9 =$ Milliarden, Giga, G *)	$10^{-9} =$ Milliardstel, nano, n
$10^{12} =$ Billionen, Tera, T *)	$10^{-12} =$ pico, p
$10^{15} =$ Billiarden, Peta, P	$10^{-15} =$ femto, f
$10^{18} =$ Trillionen, Exa, E	$10^{-18} =$ atto, a

Masse-Einheiten

$10^3 \text{ g} =$	1 kg		
$10^6 \text{ g} =$	$10^3 \text{ kg} =$	1 Mg =	1 t
$10^9 \text{ g} =$	$10^6 \text{ kg} =$	1 Gg =	$10^3 \text{ t} = 1 \text{ kT} = 1000 \text{ t}$
$10^{12} \text{ g} =$	$10^9 \text{ kg} =$	1 Tg =	$10^6 \text{ t} = 1 \text{ Mt} = 1 \text{ Mio. t}$
$10^{15} \text{ g} =$	$10^{12} \text{ kg} =$	1 Pg =	$10^9 \text{ t} = 1 \text{ Gt} = 1 \text{ Mrd. t}$

Konzentrations-Einheiten (wässrige Lösungen, Luft)

Molarität	Mol kg ⁻¹ Lösung			
Molalität	Mol kg ⁻¹ Lösungsmittel			
part per million 1 ppm (= 1000 ppb)	$10^{-6} \text{ mol mol}^{-1}$	$1 \mu\text{g g}^{-1}$	$1 \mu\text{l L}^{-1}$	$2,46 \cdot 10^{12}$ Moleküle cm ⁻³
part per billion *) 1 ppb	$10^{-9} \text{ mol mol}^{-1}$	1 ng g^{-1}	1 nl L^{-1}	
1 mol L^{-1}	$6,02 \cdot 10^{20}$ Moleküle cm ⁻³			

*) billion im Englischen bedeutet im Deutschen Milliarde!

Anhang 5-1**Österreichische SO₂-, NO_x- und Ozon-Grenzwerte sowie Ziele und Zielwerte zum Schutz der Vegetation (Originaleinheiten: µg m⁻³)**

Schadstoff	Grenzwert/Zielwert	
SO ₂	Immissionsgrenzwert Veg.-Zeit: <u>Halbstundenmittel:</u> IV-IX: 70 µg SO ₂ m ⁻³ (97,5 Perzentil); die zulässige Überschreitung, die sich aus der Perzentilregelung ergibt, darf höchstens 100% betragen <u>Tagesmittel:</u> IV-X: 50 µg SO ₂ m ⁻³	Forstgesetz 2. VO gegen forstschädliche Luftverunreinigungen, BGBl. 199/1984
SO ₂	Immissionsgrenzwert Vegetationsruhe: <u>Halbstundenmittel:</u> XI-III: 150 µg SO ₂ m ⁻³ (97,5 Perzentil); die zulässige Überschreitung, die sich aus der Perzentilregelung ergibt, darf höchstens 100% betragen <u>Tagesmittel:</u> XI-III: 100 µg SO ₂ m ⁻³	Forstgesetz 2. VO gegen forstschädliche Luftverunreinigungen, BGBl. 199/1984
SO ₂	Immissionsgrenzwert: 20 µg SO ₂ m ⁻³ für das Kalenderjahr und das Winterhalbjahr (1. Oktober bis 31. März)	Immissionsschutzgesetz Luft VO des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Immissionsgrenzwerte und Immissionszielwerte zum Schutz der Ökosysteme und der Vegetation, BGBl. 298/2001
SO ₂	Zielwert: 50 µg SO ₂ m ⁻³ als Tagesmittelwert	Immissionsschutzgesetz Luft VO des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Immissionsgrenzwerte und Immissionszielwerte zum Schutz der Ökosysteme und der Vegetation, BGBl. 298/2001
NO _x	Immissionsgrenzwert: 30 µg NO _x m ⁻³ für das Kalenderjahr	Immissionsschutzgesetz Luft VO des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Immissionsgrenzwerte und Immissionszielwerte zum Schutz der Ökosysteme und der Vegetation, BGBl. 298/2001
NO ₂	Zielwert: 80 µg NO ₂ m ⁻³ als Tagesmittelwert	Immissionsschutzgesetz Luft VO des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Immissionsgrenzwerte und Immissionszielwerte zum Schutz der Ökosysteme und der Vegetation, BGBl. 298/2001
Ozon	Zielwert ab dem Jahr 2010: AOT40 von 18 000 µg m ⁻³ .h ⁻¹ , berechnet aus den Einstundenmittelwerten von Mai bis Juli, 8.00-20.00 MEZ, gemittelt über fünf Jahre	Ozongesetz Bundesgesetz, mit dem ein Bundesgesetz über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe (Emissionshöchstmengengesetz-Luft, EG-L) erlassen sowie das Ozongesetz und das Immissionsschutzgesetz Luft geändert werden. Artikel II: Änderung des Ozongesetzes (Anlage 2) BGBl. 34/2003 u. a.
Ozon	Langfristiges Ziel für das Jahr 2020: AOT40 von 6 000 µg m ⁻³ .h ⁻¹ , 8.00-20.00 MEZ, berechnet aus den Einstundenmittelwerten von Mai bis Juli	Ozongesetz (Anlage 3) BGBl. 34/2003 u. a.

Anhang 5-2**Weitere Grenzwerte für gasförmige Luftverunreinigungen (Originaleinheiten: $\mu\text{g m}^{-3}$) zum Schutz der Vegetation**

Gas	Mittelungszeiten	Gesetz / Quelle
HF	HMW *): 6 / 4 / 0,9 TMW *): 3 / 3 / 0,5 JMW: 0,3	2. FVO 2. FVO IUFRO 1979
PAN	HMW: 0,9 (95-Perzentil)	IUFRO 1979
HCl	HMW *): 400 / 600 / 600 TMW *): 100 / 200 / 250	2. FVO 2. FVO
NH ₃	HMW **): 300 / 300 TMW **): 100 / 100 1hMW: 3300 TMW: 270 MMW: 23 JMW: 8	2. FVO 2. FVO UN-ECE 1992 UN-ECE 1992 UN-ECE 1992 WHO 2000
Ethen	JMW: 10	ÖAW 1996
Formaldehyd	JMW: 20	ÖAW 1996

*) April bis Oktober / Laubbestände / November bis März

**) Jänner bis Dezember / April bis Oktober

HMW: Halbstundenmittelwert
 1hMW: Einstundenmittelwert
 TMW: Tagesmittelwert
 MMW: Monatsmittelwert
 JMW: Jahresmittelwert

2. FVO	Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen (BGBl. 199/1984)
ÖAW 1996	Österreichische Akademie der Wissenschaften 1996: Luftqualitätskriterien VOC. Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Wien
IUFRO 1979	Resolution über maximale Immissionswerte zum Schutz der Wälder. IUFRO-News 25 (3/1979)
UN-ECE (1992)	Workshop Egham
WHO (World Health Organization, 2000)	Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 91

Abweichend von den "klassischen Grenzwerten" (Halbstunden-, Tagesmittelgrenzwert), die z. B. in ppb angegeben werden, wurde der AOT40 für die Ozondosis formuliert:

AOT40 = Summe der Überschreitungen der Einstundenmittel von 40 ppb in einem bestimmten Zeitraum und für bestimmte Tageslichtzeiten (z. B. 8.00 – 20.00 MEZ). Der provisorische Grenzwert ist 10 ppm.h (April – Oktober; UN-ECE 1994), der EU-Zielwert 9 ppb.h (Mai - Juli).

Perzentil: Die Zulässigkeit eines 97,5-Perzentiles von $70 \mu\text{g m}^{-3}$ bedeutet, dass innerhalb eines Jahres von den 17.520 Halbstundenmittelwerten 98,5% unter $70 \mu\text{g m}^{-3}$ liegen müssen. 263 Werte dürfen demnach darüber liegen (aber im Fall von SO₂ in der Forstverordnung nur höchstens $140 \mu\text{g m}^{-3}$ betragen).

Anhang 5-3**Gesetzliche Grenzwerte für Staubniederschläge zum Schutz der Vegetation**

	Komponente	Monatsmittelwert (g m ⁻² Tag ⁻¹)	Jahresmittelwert
Zweite VO gg. forstschädliche Luftverunreinigungen (BGBl. 199/1984) <i>Schutzgut: Forstliche Kultur</i>	CaO	0,08	0,05 g m ⁻² Tag ⁻¹ (183 kg CaO ha ⁻¹ a ⁻¹)
	MgO	0,60	0,40 g m ⁻² Tag ⁻¹ (1460 kg MgO ha ⁻¹ a ⁻¹)
	Pb		2,50 kg ha ⁻¹ Jahr ⁻¹
	Zn		10,0 kg ha ⁻¹ Jahr ⁻¹
	Cu		2,50 kg ha ⁻¹ Jahr ⁻¹
	Cd		0,05 kg ha ⁻¹ Jahr ⁻¹
Schweizerische Luftreinhalteverordnung 1985 <i>Schutzgut: Vegetation</i>			Arithmetischer Mittelwert
	Staub insgesamt		200 mg m ⁻² Tag ⁻¹
	Pb		100 µg m ⁻² Tag ⁻¹
	Cd		2 µg m ⁻² Tag ⁻¹
	Zn		400 µg m ⁻² Tag ⁻¹
	TI		2 µg m ⁻² Tag ⁻¹

Anhang 5-4**Gesetzliche Grenzwerte für Höchstanteile am Bewuchs (in Nadeln bzw. Blättern)**

Zweite VO gg. forstschädliche Luftverunreinigungen (BGBl. 199/1984).

Element	Indikator- baumart	Nadeljahrgang 1	Nadeljahrgang 2	Nadeljahrgang 3
Sulfat-S	Fichte	0,08 %	0,11 %	0,14 %
Gesamt-S	Fichte	0,11 %	0,14 %	0,17 %
Gesamt-S	Buche	0,08 %		
Fluor	Fichte	0,8 mg %	1,0 mg %	1,0 mg %
Fluor	Buche	0,8 mg%		
Chlor	Fichte	0,1 %	0,1 %	0,1 %
Chlor	Buche	0,1 %		
Stickstoff	Fichte	2,2 %		
Phosphor	Fichte	0,3 %		
Kalium	Fichte	0,85 %		
Kalzium	Fichte	0,9 %		
Magnesium	Fichte	0,2 %		

Konzentrations-Einheiten (Blattorgane)

1 mg% *)	1 mg 100g ⁻¹ =	10 ppm	
1 ppb =	1 µg kg ⁻¹ =	1 µg 1000 g ⁻¹	
1 ppm =	1 mg kg ⁻¹ =	1 mg 1000 g ⁻¹ =	1000 ppb
1 ppm =	1 mg 1000 g ⁻¹ =	0,1 mg 100g ⁻¹	
1 ppm =	0,0001 %		
1000 ppm =	0,1 g 100 g ⁻¹		
1 % =	1 g 100 g ⁻¹ =	10.000 ppm =	10.000.000 ppb

* Eine ansonsten unübliche Konzentrationsangabe, die aber in der Zweiten Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen für Fluorgehalte in Blattorganen festgeschrieben ist.

Anhang 6

Weitere gesetzliche Rechtsnormen und Leitlinien (Stand 2007)

Deponieverordnung (BGBl. Nr. 164/1996): Verordnung des Bundesministers für Umwelt über die Ablagerung von Abfällen.

Emissionshöchstmengengesetz-Luft (EG-L) sowie Änderung des Ozongesetzes und des Immissionsschutzgesetzes-Luft (EG-L, BGBl. I Nr. 34/2003): Bundesgesetz, mit dem ein Bundesgesetz über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe (Emissionshöchstmengengesetz-Luft, EG-L) erlassen sowie das Ozongesetz und das Immissionsschutzgesetz-Luft geändert werden.

EN ISO/IEC 17020:2004 Allgemeine Kriterien für den Betrieb verschiedener Typen von Stellen, die Inspektionen durchführen.

Entscheidung Nr. 1999/296/EG des Rates vom 26. April 1999 zur Änderung der Entscheidung 93/389/EWG über ein System zur Beobachtung der Emissionen von CO₂ und anderen Treibhausgasen in der Gemeinschaft.

Entscheidung Nr. 280/2004/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11. Februar 2004 über ein System zur Überwachung der Treibhausgasemissionen in der Gemeinschaft und zur Umsetzung des Kyoto-Protokolls.

Gaspenderverordnung (BGBl. Nr. 793/1992): Verordnung des Bundesministers für wirtschaftliche Angelegenheiten über die Ausstattung von Tankstellen mit Gaspendelleitungen.

HFKW-FKW-SF₆-Verordnung (BGBl. II Nr. 447/2002): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Verbote und Beschränkungen teilfluorierter und vollfluorierter Kohlenwasserstoffe sowie von Schwefelhexafluorid.

HKW-Anlagen-Verordnung (HAV, BGBl. II Nr. 411/2005): Verordnung des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über die Begrenzung der Emissionen bei der Verwendung halogenierter organischer Lösungsmittel in gewerblichen Betriebsanlagen. Novelle der CKW-Anlagen-Verordnung 1994 (BGBl. Nr. 865/1994).

Kraftstoffbehälterverordnung (BGBl. Nr. 558/1991): Verordnung des Bundesministers für wirtschaftliche Angelegenheiten über die Ausstattung gewerblicher Betriebsanlagen mit Gaspendelleitungen für ortsfeste Kraftstoffbehälter.

Kraftstoffverordnung (BGBl. II Nr. 418/1999): Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie über die Festlegung der Qualität von Kraftstoffen.

Lösungsmittelverordnung (LMV, BGBl. Nr. 398/2005): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen durch Beschränkungen des Inverkehrsetzens und der Verwendung organischer Lösungsmittel in bestimmten Farben und Lacken; Umsetzung der Richtlinie 2004/42/EG; Novelle der LMV 1995 (BGBl. Nr. 872/1995) bzw. LMV 1991 (BGBl. Nr. 492/1991).

Luftreinhaltegesetz für Kesselanlagen (BGBl. Nr. 380/1988): Bundesgesetz vom 23. Juni 1988 zur Begrenzung der von Dampfkesselanlagen ausgehenden Luftverunreinigungen.

Ozongesetz (BGBl. Nr. 210/1992): Bundesgesetz über Maßnahmen zur Abwehr der Ozonbelastung und die Information der Bevölkerung über hohe Ozonbelastungen, mit dem das Smogalarmgesetz, BGBl. Nr. 38/1989, geändert wird.

Richtlinie 2001/81/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstgrenzen für bestimmte Luftschadstoffe (NEC-RL).

Richtlinie 98/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über die Qualität von Otto- und Dieselmotoren und zur Änderung der Richtlinie 93/12/EWG des Rates (98/70/EG).

Verordnung über die getrennte Sammlung biogener Abfälle (BGBl. Nr. 68/1992).

VOC-Anlagen-Verordnung (VAV, BGBl. II 301/2002): Verordnung des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit zur Umsetzung der Richtlinie 1999/13/EG über die Begrenzung der Emissionen bei der Verwendung organischer Lösungsmittel in gewerblichen Betriebsanlagen. Novelle der Lackieranlagen-Verordnung (BGBl. Nr. 873/1995). BGBl. II Nr. 301/2002 zuletzt geändert durch BGBl. II Nr. 42/2005.

Anhang 7

Umsetzungen des Sauerstoffs in der Zelle

Molekularer Sauerstoff: Quelle sauerstoffhaltiger und kurzlebiger Radikale in der Zelle (Elstner 1990). Alle Komponenten entstehen in Chloroplasten, etliche aber auch in Mitochondrien (Superoxid/Peroxid), Microbodies ($O_2^{\cdot-}$) und in der Zellwand (POD erzeugen $O_2^{\cdot-}$). e^- : Elektron.

O_2	Sauerstoff
↓	Bildung aktivierter Sauerstoffspezies durch Reduktion
$O_2^{\cdot-}$ ↓	<u>Superoxidanion-Radikal</u> Bildung: Enzymatisch bzw. (photo-)chemisch: $O_2 + e^- \Rightarrow O_2^{\cdot-} \text{ (Xanthinoxidasen)}$ Es ist relativ stabil und weniger toxisch als $OH^{\cdot}$ und 1O_2. Es wirkt als Oxidationsmittel gegenüber reduziertem Ascorbat und reduziertem Glutathion und als Reduktionsmittel gegenüber Peroxiden. Katalase wird inhibiert. Aus dem Superoxidanion-Radikal entsteht das <u>Perhydroxylradikal</u> (Hydroperoxylradikal, $HO_2^{\cdot}$): $O_2^{\cdot-} + H^+ \Rightarrow HO_2^{\cdot}$
H_2O_2 ↓	<u>Wasserstoffperoxid</u> Bildung (photosynthetischer Elektronentransport): $O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O_2 \text{ (Oxidasen)}$ $2 O_2^{\cdot-} + 2H^+ \Rightarrow O_2 + H_2O_2 \text{ (Superoxiddismutase, SOD)}$ $2 OH^{\cdot} \Rightarrow H_2O_2$ $O_3 + H_2O + OH^- \Rightarrow O_2^{\cdot-} + OH^{\cdot} + H_2O_2$ Es oxidiert Lipide, inhibiert die CO_2-Fixierung in den Chloroplasten durch SH-Oxidation von Enzymen des Calvin-Zyklus. Auch organische Peroxide werden gebildet.
$OH^{\cdot}$ ↓	<u>Hydroxyl-Radikal</u> Bildung: $H_2O_2 + e^- \Rightarrow OH^- + OH^{\cdot} \text{ (Fe}^{++}\text{)}$ $O_3 + H_2O + OH^- \Rightarrow H_2O_2 + O_2^{\cdot-} + OH^{\cdot}$ $H_2O^{\cdot-} \Rightarrow H^{\cdot} + OH^{\cdot}$ $O_3 + H_2O \Rightarrow O_2^{\cdot-} + 2 OH^{\cdot}$ Sehr instabil und hochreaktiv. Bei der Aufnahme eines Elektrons spaltet es ungesättigte Fettsäuren und Enzyme.
H_2O	<u>Wasser</u> Bildung: $OH^{\cdot} + H^+ + e^- \Rightarrow H_2O$

Komponenten des antioxidativen Systems.

Antioxidans (Abkürzung)	Wirkung
Niedermolekulare Antioxidantien	
Ascorbat (Vitamin C)	Entgiftet OH [*] -Radikale, H ₂ O ₂
β-Carotin	Entgiftet Singulett-Sauerstoff
Flavonoide *)	Antioxidans
Glutathion (reduziert; GSH)	Regeneriert oxidiertes Ascorbat (GSSG)
Mannit, Formiat,	Entgiftet das OH [*] -Radikal
Phytoalexine *)	Bildung bei Stresseinwirkung. Zu ihnen zählen Polyphenole, Flavonoide, Alkaloide, Cumarine).
Polyamine (z. B. Putrescin *)	Radikalfänger; Anreicherung bei Stress
Polyphenole *)	Radikalfänger durch reaktive Gruppen und durch Hemmung von Enzymen, die eine Sauerstoffaktivierung fördern
Salicylsäure	Antioxidans
α-Tocopherol (Vitamin E)	Entgiftet Singulett-Sauerstoff und Fettsäureradikale
Hochmolekulare Komponenten	
Ascorbatperoxidase (AA-POD)	Reduziert H ₂ O ₂ und oxidiert Ascorbat zu Dehydroascorbat; entgiftet H ₂ O ₂
Dehydroascorbat-Reduktase (DHA-R)	Reduziert Dehydroascorbat und oxidiert Glutathion zu GSSH
Glutathionreduktase (G-R)	Reduziert GSSH und oxidiert NADPH/H
Glutathionperoxidase	Selenhaltiges Enzym, das organische und anorganische Peroxide für die Oxidation von Glutathion verwenden: $2 \text{ GSH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{GSSG} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ Koppelung der Peroxid-Entgiftung mit dem Redox-Metabolismus unter Verwendung von NADPH, mit dem GSSG wieder reduziert wird. $\text{GSSG} + \text{NADPH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{ GSH} + \text{NADP}^+$
Katalasen	Entgiften H ₂ O ₂ : $2 \text{ H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
Monodehydroascorbat-Reduktase (MDHA-R)	Reduziert oxidiertes Ascorbat
Peroxidasen (POD)	Reduzieren H ₂ O ₂ durch Oxidation eines Ko-Substrates (S-H ₂): $\text{SH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{S} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ (SH ₂ bedeutet nicht Schwefelwasserstoff!) Entgiften auch OH [*] ; Zusammenhang mit Ligninproduktion
Phenoloxidasen *)	Ihre Funktion in Zellwänden ist nicht ganz klar; sie stehen im Zusammenhang mit der Festigung der Zellwände auch gegen Pathogene.
Superoxiddismutasen (SOD)	SOD (sie enthalten Cu/Zn) entgiften das Superoxidanionradikal: $\text{O}_2^{\cdot -} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

*) Komponenten des Sekundärstoffwechsels; Ozon und andere Stressoren (z. B. Pilze, Wassermangel) können Auslöser („Elicitoren“) für die Bildung derartiger pflanzlicher Abwehr- und Schutzreaktionen sein.

Anhang 8

Abkürzungen und Begriffe

ABA	abscisic acid (Abscisinsäure)
ACC	1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure
ADP / ATP	Adenosindiphosphat / Adenosintriphosphat
AOT40	"Accumulated exposure over a threshold of 40 ppb"; Critical Level für Ozon (UN-ECE 1994)
BaP	Benzo[a]pyren
BaPMoN	background air pollution monitoring network
BFI	Blattflächenindex
BGBI.	Bundesgesetzblatt der Republik Österreich
BIN	Bioindikatornetz
BOVOC	biogenic oxidated volatile organic compound (biogene, oxidierte organische Komponenten)
BTX-Aromaten	Benzol, Toluol und Xylol
CAFE	Clean Air for Europe
CC	Chlorocarbons (Chlorkohlenwasserstoffe)
CFC	Chlorofluorocarbon (Fluorchlorwasserstoff)
CFK(W)	Chlorfluorkohlenwasserstoff
CKW	Chlorkohlenwasserstoff
CL(E) / CLO	Critical Level / Critical Load
CLRTAP	Convention on Long-range Transboundary Air Pollution
D.U.	Dobson units (Dobson-Einheiten)
DCA	dichloroacetic acid (Dichloressigsäure)
DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis[4-chlorphenyl]-ethan
DIN	Deutsche Industrienorm
DKEG	Dampfkessel emissionsgesetz
DMDS	Dimethyldisulfid
DMS / O	Dimethylsulfid / Dimethylsulfoxid
DNA / DNS	desoxyribonucleic acid (Desoxyribonucleinsäure)
DOAS	differentielle optische Absorptionsspektrometrie
DOC	dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
DON	dissolved organic nitrogen (gelöster organischer Stickstoff)
DOM	dissolved organic matter (gelöstes organisches Material)
DVG	durchschnittlicher Verlichtungsgrad (Baumkronen)
ECE	Economic Commission of Europe
EEA	European Environment Agency
EF	enrichment factor (Anreicherungsfaktor)
Efm	Erntefestmeter
EMEP	Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe
EPA	Environmental Protection Agency (Umweltschutzbehörde, meist jene der USA)
F11 (FCKW 11)	CFCl ₃
F12 (FCKW 12)	CF ₂ Cl ₂
FAD	Flavin-adenin-dinukleotid
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
FG	Frischgewicht
FIR	fernes Infrarot
FIW	Forschungsinitiative gegen das Waldsterben
fm	Festmeter (Kubikmeter Holz)
FKW	vollfluorierte Fluorkohlenwasserstoffe
GDH	Glutamatdehydrogenase
GHG	greenhouse gases (Treibhausgas)

GOT	Glutamat-Oxalacetat-Transaminase
GPT	Glutamat-Pyruvat-Transaminase
GR	Glutamatreduktase
GSH	Glutathion, reduzierte Form
GSSG	Glutathion, oxidierte Form
GST	Glutathion-S-Transferase
GWP	global warming potential (Treibhauspotential)
ha	Hektar (= 10.000 m ²)
HCB	Hexachlorbenzol
HCF 134a	Tetrafluorethan
HCFC	teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe
HCH	Hexachlorcyclohexan
HFCKW	hydrogenierte FCKWs
HFKW	teilfluorierte Fluorkohlenwasserstoffe
HKW	Halogenkohlenwasserstoffe
HMW	Halbstundenmittelwert
HxCDD	Hexachlordibenzodioxin
HxCDF	Hexachlordibenzofuran
IAP	index of air purity (Index für die Luftreinheit)
ICP Forests	International Cooperative Programme Forests
IES	Indolessigsäure
IEW	Immissionseinwirkung
IGK	Immissionsgrenzkonzentration
IGW	Immissionsgrenzwert
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IR	Infrarot
IRGA	Infrarotgasanalysator
ISO	International Organization for Standardisation
JMW	Jahresmittelwert
KW	Kohlenwasserstoff
LAI	leaf area index (Blattflächenindex)
LFKW	leichtflüchtige Fluorchlorkohlenwasserstoffe
LGBl.	Landesgesetzblatt der Republik Österreich
LRG-K	Luftreinhaltegesetz für Kesselanlagen
LRTAP	Long-range Transboundary Air Pollution
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
MCA	Monochloressigsäure
MCPA	2-Methyl-4-Chlorphenoxyessigsäure
MCPB	4-[4-Chlor-2-Methyl-Chlorphenoxy]buttersäure
MCP	2-[4-Chlor-2-Methyl-Chlorphenoxy]propionsäure
MEK	maximal zulässige Emissionskonzentration
MIK	maximal zulässige Immissionskonzentration
MIR	mittleres Infrarot
MMW	Monatsmittelwert
MPOC	maximum permissible ozone concentrations
MW1	Einstunden-Mittelwert
NADH	Nikotinamidadenindinukleotid
NADPH	Nikotinamidadenindinukleotidphosphat
NIR	nahes Infrarot
NMHC	non-methane hydrocarbons (Nichtmethankohlenwasserstoffe)
NMKW	Nichtmethankohlenwasserstoffe
NMVOC	flüchtige Kohlenwasserstoffe ohne Methan
ODP	ozone depleting potential (Ozon-Abbaupotential)
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
ÖWI	Österreichische Waldinventur
PAD	pollutant absorbed dose (aufgenommene Schadstoffmenge)
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbons (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe)
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAN	Peroxyacetylnitrat

PAR	photosynthetic active radiation (photosynthetisch aktive Strahlung)
PBL	planetary boundary layer (planetarische Grenzschicht)
PBN	Peroxybutyrylnitrat
PCA	polyzyklische Aromate
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD / PCDF	polychlorierte Dibenzodioxine / polychlorierte Dibenzofurane
PCP	Pentachlorphenol
PEP / PEPCA	Phosphoenolpyruvat / Phosphoenolpyruvat-Carboxylase
PER	Perchlorethen
PhAR	photosynthetic active radiation (photosynthetisch aktive Strahlung)
POD	Peroxidase
POP	persistent organic pollutants (persistente organische Verunreinigungen)
ppb	parts per billion (Teile auf 1 Milliarde Teile)
ppm	parts per million (Teile auf 1 Million Teile)
ppm _{C_v}	ppm einer Kohlenstoffspezies multipliziert mit der Anzahl seiner C-Atome
ppm _v	das als Volumen Schadstoff pro Volumen Gas ausgedrückte Mischungsverhältnis in ppm
PPN	Peroxypropionynitrat
ppt	parts per trillion (Teile auf 1000 Million Teile)
PVC	Polyvinylchlorid
RNA / RNS	ribonucleic acid (Ribonukleinsäure) / Ribonukleinsäure
ROG	reactive organic gas (reaktives organisches Gas)
ROS	reaktive Sauerstoffspezies
RUBISCO	Ribulose-1,5-biphosphat-Carboxylase
S(V)OC	semivolatile organic compounds (schwerflüchtige organische Komponenten)
SLA	specific leaf area (spezifische Blattfläche)
SOD	Superoxiddismutase
SPM	Suspended particulate matter
SUM0	sum of all hourly mean ozone concentrations using no threshold concentration ("total dose")
SUM07	sum of all hourly mean ozone concentrations equal or greater than 0,07 µl L ⁻¹
TA-Luft	Technische Anleitung Luft
TCA	Trichloressigsäure
TCDD	2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin
TEL	tetra ethyllead (Tetraethylblei)
TETRA	Tetrachlorkohlenstoff
TF	Transferfaktor
TG	Trockengewicht
TML	tetramethyl lead (Tetramethylblei)
TMW	Tagesmittelwert
TRI	Trichlorethen
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt
UN-ECE	United Nations Economic Commission for Europe
UV	Ultraviolett
UVP	Umweltverträglichkeitsprüfung
VCH	volatile chlorocarbons (flüchtige Chlorkohlenwasserstoffe)
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VO	Verordnung
VOC	volatile organic compounds (flüchtige organische Komponenten)
VPD	vapour pressure deficit (Dampfdruckdefizit)
WADOS	wet and dry only sampler (Sammler für nasse und trockene Absetzdeposition)
WBS	Waldschaden-Beobachtungssystem
WBZI	Waldboden-Zustandsinventur
WEP	Waldentwicklungsplan
WHO	World Health Organization
WIK	wirkungsbezogene Immissionsgrenzkonzentration
WMO	World Meteorological Organization

Begriff	Erklärung
Anabolismus	Gesamtheit der aufbauenden Phasen des Stoffwechsels
Antimetabolit	Chemisches Agens, das Stoffwechselvorgänge hemmt
Assimilation	Umwandlung körperfremder in körpereigene Stoffe, vgl. Photosynthese
Calvin-Zyklus	CO ₂ -Fixierung im Chloroplasten
Carotinoide	Gelbe / orange Pigmente in Plastiden: Carotine und Xanthophylle
Chelate	Zyklische organische Verbindungen, bei denen ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle am Zentralatom, z. B. einem Metall, besetzt. Dadurch werden die normalerweise gestreckten Verbindungen über dem Metallatom zu Ringen geschlossen.
Chlorophyll	Blattgrün, photosynthetisch aktiver Farbstoff in Chloroplasten
Coenzyme	Die Wirkgruppe enthaltender Bestandteil eines Enzyms, der mit dem Apoenzym das vollständige Holoenzym ergibt. Wasserstoffüberträger wie Nicotinamid-adenin-dinukleotid: NAD/NADH+H ⁺ , Nicotinamid-adenin-dinukleotidphosphat: NADP/NADPH+H ⁺ , Flavin-adenin-dinukleotid: FAD/FADH ₂
Cytochrome	Gelblich gefärbte Hämverbindungen der Zellen; Redox-Systeme im Elektronentransport in den Mitochondrien und Plastiden (z. B. zwischen Photosystem II und I)
Dissimilation	Atmung; Energiefreisetzung durch Oxidation von C-Verbindungen in den Mitochondrien
Enzym	Biokatalysator; Stoff, der eine (bio)chemische Reaktion katalysiert
Ferredoxin	Elektronentransportmolekül (auch an der Photosynthese im Photosystem I beteiligt)
Glykolyse	Glucoseabbau bis zur Brenztraubensäure
Glykosid	Verbindung von Zuckern mit anderen Molekülen der verschiedensten Stoffklassen
Glyoxylatzyklus	Variante des Krebs-Zyklus; dient der Nettokonversion von Acetat in Succinat und schließlich in neues Kohlenhydrat
Klon	Durch ungeschlechtliche Vermehrung aus einer Zelle oder einem Individuum entstandene erbgleiche Nachkommenschaft
Lipide	Fette / fettähnliche Substanzen
Metabolismus	Stoffwechsel
Mutagen	Erbänderungen verursachend

Begriff	Erklärung
Peptide	Aus zwei oder mehreren Aminosäuren bestehende Verbindungen
Peroxidation	Einführung einer –O–O–Gruppe in ein Molekül
Phloem	Dem Stofftransport dienende Elemente eines Leitbündels
Phosphorylierung	Anlagerung von Phosphat unter Beteiligung von ATP
Photolyse	Lichtabhängige oxidative Wasserspaltung in der Photosynthese
Photorespiration	Lichtatmung; nach Einsetzen der Photosynthese unter bestimmten Bedingungen zu beobachtende starke CO ₂ -Abgabe
Photosynthese	Aufbau organischer Substanzen aus CO ₂ und Wasser mit Hilfe von Strahlungsenergie und Chlorophyll in den Chloroplasten. Jährlich werden 200 Mrd. Tonnen Biomasse durch Photosynthese produziert.
Pigment	Farbstoff
Plasmolyse	Abhebung des Protoplasten von der Zellwand nach Übertragen der Zelle in ein hypertonisches Medium
Protein	Eiweißstoff
Respiration	Atmung
Rhizoid	Ein- oder mehrzelliger, der Befestigung der Thalli und zum Teil der Wasseraufnahme dienender Zellfaden bei Algen und Moosen
RubisCO = Ribulose-1,5-biphosphat-carboxylase/Oxygenase	Enzym, das die Anfangsreaktion des Calvinzyklus katalysiert, wobei CO ₂ enzymatisch an Ribulose-1,5-biphosphat fixiert wird
Seneszenz	Alterung
Stroma	Grundsubstanz der Chloroplasten
Thylakoid	Die Photosynthesepigmente tragende Biomembran der photosynthetisch aktiven Plastiden
Transferasen	Gruppenübertragende Enzyme
Transpiration	Wasserdampfabgabe der Pflanzen; treibende Kraft des Wasser- und Nährstofftransportes
Xanthophylle	Sauerstoffhaltige, fettlösliche Carotinoide (Plastidenfarbstoffe)
Xenobioticum	Körperfremder Stoff, der von einem Organismus nicht selbst gebildet, sondern aus der Umgebung aufgenommen wird. Viele dieser Stoffe blockieren bestimmte physiologische Vorgänge und wirken daher giftig
Xylem	Der Wasserleitung dienende Elemente eines Leitbündels
Zitronensäurezyklus (Krebs-Zyklus)	Folge von Reaktionsschritten im Zuge der Energiegewinnung bei der Atmung

Weitere Erklärungen siehe <http://bfw.ac.at/rz/wlv.lexikon>

Anhang 9

Enzyme

Internationale Klassifizierung von Enzymen: Klassenbezeichnung, Code-Zahl und Typ der katalysierten Reaktion.

1. Oxidoreduktasen	Oxidations-Reduktions-Reaktionen	1.1. Wirkend auf -CH-OH 1.2. Wirkend auf $=C=O$ 1.3. Wirkend auf $=C=CH-$ 1.4. Wirkend auf $=CH-NH_2$ 1.5. Wirkend auf -CH-NH- 1.6. Wirkend auf NADH, NADPH
2. Transferasen	Übertragung von funktionellen Gruppen	2.1. C ₁ -Gruppen 2.2. Aldehyd- oder Ketogruppen 2.3. Acylgruppen 2.4. Glycosylgruppen 2.5. Alkyl-o, Arylgruppen (außer Methyl) 2.6. N-haltige Gruppen 2.7. P-haltige Gruppen 2.8. S-haltige Gruppen
3. Hydrolasen	Hydrolytische Reaktionen	3.1. Ester 3.2. Glykosidische Bindungen 3.3. Ether-Bindungen 3.4. Peptid-Bindungen 3.5. Andere C-N-Bindungen 3.6. Säureanhydride
4. Lyasen	Lösen C-C, C-O, C-N und andere Bindungen	
5. Isomerasen	Isomerisierungen, d.h. intramolekulare Änderungen	5.1. Racemasen 5.2. Cis-trans-Isomerasen 5.3. Intramolekulare Oxidoreduktasen
6. Ligasen	Binden kovalente Bindungen zwischen zwei Molekülen bei gleichzeitiger ATP-Spaltung	

Enzyme anabolischer Reaktionen, die ohne ATP-Spaltung ablaufen, werden als Synthasen bezeichnet.

Zitierte und weiterführende Literatur zum Themenkreis „Waldschädigende Luftverunreinigungen“

- Baumbach G. 1994: Luftreinhaltung – Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen – Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften. 3. Auflage, Springer Berlin, Heidelberg – New York.
- Beckel L. (ed.) 1996: Global change. RV-Verlag München, Stuttgart. ISBN 3-575-11794-2.
- Becker K.H., Löbel J. (Hrsg.) 1985: Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten. Springer Berlin, Heidelberg, New York, Tokio.
- Begon M.E., Harper J.L., Townsend C.R. 1998: Ökologie. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford.
- BFW (Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft) 2004: Österreichische Waldinventur 2000/2002 – Hauptergebnisse. BFW-Praxisinformation Nr. 3. Wien.
- Bobbink R. et al. 1995: Critical Loads for nitrogen eutrophication of terrestrial and wetland ecosystems based upon changes in vegetation and fauna. In: Grennfelt P. and Thörmelöf E. (1992): Critical Loads for nitrogen. Report from a workshop held at Lökeberg, Sweden, April 1992.
- Campbell N.A. 1997 (J. Markl, Hrsg.): Biologie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, ISBN 3-8274-0032-5.
- Crutzen P.J. 1999: Global problems of atmospheric chemistry - The story of man's impact on atmospheric ozone. In: Atmospheric Environmental Research - Critical decisions between technological progress and preservation of nature (D. Möller, Hrsg.). Springer Berlin, Heidelberg – New York.
- Dässler H.G. 1991: Einfluss von Luftverunreinigungen auf die Vegetation. Georg Fischer Jena.
- De Kok L., Stulen I. (eds.) 1998: Responses of plant metabolism to air pollution and global change. Backhuys Publishers.
- BFW-Praxisinformation 2004, Heft 5: Waldschädigende Luftverunreinigungen.
- Doralt W. (Hrsg.) 2007: Kodex des österreichischen Rechts. Umweltrecht, 29. Auflage. Orac Verlag.
- Durenkamp M., Posthumus F.S., Stuiver C.E., deKok L.J. 2005: Metabolism of atmospheric sulfur gases in onion. In: Plant responses to air pollution and Global Change (Omasa K., Nouchi I. and de Kok L.J., eds.). 3-11. Springer Berlin, Heidelberg – New York.
- Ellenberg, in: SRU 1994: Rat von Sachverständigen für Umweltfragen 1994: Umweltgutachten 1994. Für eine dauerhaft-umweltgerechte Entwicklung. Metzler-Poeschel, Stuttgart.
- Elling W., Heber U., Polle A., Beese F. 2007: Schädigung von Waldökosystemen. Auswirkungen anthropogener Umweltveränderungen und Schutzmaßnahmen. Elsevier Amsterdam, New York, Tokio.
- Elstner E. 1990: Der Sauerstoff. Wissenschaftsverlag Mannheim, Wien, Zürich.
- Emberson L., Ashmore M., Murray F. 2003: Air pollution impacts on crops and forests – a global assessment. Air Pollution Reviews vol. 4, Imperial College Press London.
- Fabian P. 1989: Atmosphäre und Umwelt. Springer Berlin, Heidelberg – New York, 4. Auflage.
- FAO 2001: State of the world's forests. The FAO Forestry Department, Rome, Italy.
- Fent K. 1998: Ökotoxikologie. Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie. Thieme Stuttgart.
- Field C.B., Raupach M.R. 2004: The global carbon cycle. Scope.
- Flagler R.B. 1998: Recognition of air pollution injury to vegetation. A pictorial atlas. Air and Waste Management Association. ISBN 0-923204-14-8.
- Garber K. 1967: Luftverunreinigungen und ihre Wirkungen. Borntraeger, Berlin.
- Geburek T., Müller F., Schultze U. 1994: Klimaänderung in Österreich. Herausforderung an Forstgenetik und Waldbau. BFW-Berichte 81. Wien.
- Grädel T.E., Crutzen P.J. 1994: Chemie der Atmosphäre. Spektrum, Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford.
- Grünhage G.L., Krause K.H.M., Köllner B., Weigel H.J., Jäger H.J. Guderian R. 2000: A new flux orientated concept to derive Critical Levels for ozone to protect vegetation. Environmental Pollution 111, 355-362.
- Guderian R. 1977: Air Pollution. Springer Berlin, Heidelberg – New York.
- Guderian R. 1985: Air pollution by photochemical Oxidants. Ecological Studies 52. Springer Berlin, Heidelberg – New York.

- Guderian R. (Hrsg.) 2000: Terrestrische Ökosysteme. Band 2A. Springer Berlin, Heidelberg, New York.
- Guderian R. (Hrsg.) 2001: Terrestrische Ökosysteme. Band 2B. Springer Berlin, Heidelberg, New York.
- Hanisch B., Kilz E. 1990: Waldschäden erkennen. Eugen Ulmer Stuttgart.
- Heintz A., Reinhardt G.A. 1996: Chemie und Umwelt. Vieweg Lehrbuch Umweltwissenschaften, Braunschweig, Wiesbaden.
- Heldt H.W. 1996: Pflanzenbiochemie. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford.
- Herman F., Smidt S. 1994: Results from the fields of integrated monitoring, bioindicators and indicator values for the characterization of the physiological condition of trees. *Phyton* (Horn, Austria) 34 (3), 169-192.
- Hippeli S. und Elstner E.F. 1996: Mechanisms of oxygen activation during plant stress: Biochemical effects of air pollutants. *J. Plant Physiol.* 148, 249-257. München-Neuherberg.
- Hock B., Elstner E.F. 1995: Pflanzentoxikologie. BI Wissenschaftsverlag, Bibliographisches Institut Mannheim - Wien - Zürich.
- Holleman A.F., Wiberg E. 1985: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walter de Gruyter Berlin, New York.
- Hoque E. 1990: Biochemie und Physiologie erkrankter Fichten. Ecomed Verlagsgesellschaft Landsberg, BRD.
- Houghton J.T. et al. 1990 (in Krupa S.V.) 1997: Air Pollution, people and plants. APS Press St. Paul, Minnesota, USA.
- Humboldt Umweltlexikon 1990: Humboldt Taschenbuchverlag, München.
- Hyvönen et al. 2007 : The likely impact of elevated [CO₂]. *New Phytologist* 173, 463ff.
- Innes J.L., Skelly J.M., Schaub M. 2001: Ozone and broadleaved species. Haupt Bern, Stuttgart.
- IPCC 2007: Fourth Assessment Report. <http://www.forestry.gov.uk/climatechange>
- Karnosky D.F., K.E. Percy, A.H. Chappelka, C. Simpson, J. Pikkariainen (eds.) 2003: Air pollution, Global Change and Forests in the New Millenium Developments in Environmental Science 3 (S.V. Krupa, ed.), 447-459. Elsevier Amsterdam, New York, Tokio.
- Kindl H. 1994: Biochemie der Pflanzen. 4. Auflage. Springer Berlin, Heidelberg, New York.
- Klump A., Ansel W., Klump G. 2004: Urban air pollution, bioindication and environmental awareness. Cuvillier Verlag Göttingen.
- Korte F. 1992: Lehrbuch der ökologischen Chemie. Thieme Stuttgart und New York.
- Kromp-Kolb H., Formayer H. 2005: Schwarzbuch Klimawandel. Ecowin Salzburg.
- Krupa S.V. 1997: Air pollution, people and plants. APS Press St. Paul, Minnesota, U.S.A.
- Krupa S.V. 2003: Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation - a review. *Environmental Pollution* 124, 179-221. Elsevier Amsterdam, New York, Tokio.
- Kuntze H., Roeschmann G., Schwerdtfeger G. (1994): Bodenkunde. 5. Auflage. Eugen Ulmer Stuttgart.
- Kuttler W. 1995: Handbuch der Ökologie. Analytica Verlagsgesellschaft, Berlin.
- Lahmann E. 1990: Luftverunreinigung - Luftreinhaltung. Paul Parey Berlin, Hamburg.
- Larcher W. 2001: Ökophysiologie der Pflanzen. 6. Auflage. Eugen Ulmer Stuttgart.
- Larcher W. 2003: Physiological plant ecology. Ecophysiology and stress physiology of functional groups. 4th Edition. Springer Berlin, Heidelberg – New York.
- Lesch K.H., Cervený M., Leitner A., Berger B. 1990: Treibhauseffekt – Ursachen, Konsequenzen, Strategien. Monographien Bd. 23. Umweltbundesamt Wien.
- Libbert E. 1987: Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. Gustav Fischer Verlag Stuttgart - New York.
- Lichtenthaler H.K. (ed.) 1996: Vegetation stress. Based on the International Symposium on Vegetation Stress Munich-Neuherberg, June 19-21, 1995.
- Lüttge U., Kluge M., Bauer G. 1988: Botanik. Ein grundlegendes Lehrbuch. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Lyr H., Fiedler H.J., Tranquillini W. 1992: Physiologie und Ökologie der Gehölze. Gustav Fischer, Jena.
- Manning W.J. (ed.) 1998: Nitrogen, the Confer-N-s. First International Nitrogen Conference 1998. *Environmental Pollution* 192, Supplement Number 1. Elsevier Amsterdam, New York, Tokio.
- Markert B.A., Breure A.M., Zechmeister H.G. 2003: Bioindicators and Biomonitors. Principles, concepts and applications. Elsevier Amsterdam, New York, Tokio.
- Merian E. (ed.) 1991: Metals and their compounds in the environment. VCH Weinheim, N.Y., Basel, Cambridge.
- Meyer's Kleines Lexikon Meteorologie 1987. Meyer's Lexikonverlag.

- Möller D. 2003: Luft. De Gruyter Berlin, New York.
- Müller M., Fuentes U., Kohl H. 2007: Der UN-Weltklimareport. Kiepenheuer und Witsch.
- Nagel H.D., Gregor H.D. 1998: Ökologische Belastungsgrenzen – Critical Loads und Levels. Springer Berlin, Heidelberg – New York.
- Nentwig W., Bacher S., Beierkühnlein C., Brandl R., Grabherr G. 2004: Ökologie. Spektrum Akademischer Verlag, Gustav Fischer, Jena.
- Nultsch W. 2001: Allgemeine Botanik. 11. Auflage. Thieme Stuttgart, New York.
- Odum E.P. 1999: Ökologie. Thieme, Stuttgart, New York.
- Oehlmann J., Markert B. 1999: Ökotoxikologie. Ecomed Landsberg, BRD.
- Österreichische Akademie der Wissenschaften, Kommission Reinhaltung der Luft 1975: Luftqualitätskriterien SO₂. BM f. Gesundheit und Umweltschutz, Wien.
- Österreichische Akademie der Wissenschaften, Kommission Reinhaltung der Luft 1987: Luftqualitätskriterien NO₂. BM f. Umwelt, Jugend und Familie, Wien.
- Österreichische Akademie der Wissenschaften, Kommission Reinhaltung der Luft 1989: Luftqualitätskriterien Ozon. BM f. Umwelt, Jugend und Familie, Wien.
- Österreichische Akademie der Wissenschaften, Kommission Reinhaltung der Luft 1992: Bestandsaufnahme Anthropogene Klimaänderungen: Mögliche Auswirkungen auf Österreich - Mögliche Maßnahmen in Österreich. BM für Wissenschaft und Forschung / MB für Umwelt, Jugend und Familie. Wien.
- Österreichische Akademie der Wissenschaften, Kommission Reinhaltung der Luft 1996: : Luftqualitätskriterien VOC. BM f. Umwelt, Jugend und Familie, Wien.
- Österreichischer Forstverein 1996: Klimaänderung. Mögliche Einflüsse auf den Wald und waldbauliche Anpassungsstrategien. Zentrum für Umweltschutz, Universität für Bodenkultur, Wien.
- Olivier J.G.J., Bouwman A.F., van der Hoek K.W., Berdowsky J.J.M. 1998: Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃ and N₂O in 1990. Environmental Pollution 102, S1, 135-148.
- Omasa K., Nouchi I., de Kok L.J. 2005: Plant responses to air pollution and global change. Springer Berlin, Heidelberg, New York.
- Otto H.J. 1994: Waldökologie. UTB Wissenschaftsverlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- Puxbaum H. 1993: Luftchemie. Schriftenreihe „Moderne Analytische Chemie“, Band 5. Technische Universität Wien, Institut für Analytische Chemie.
- Raven P.H., Evert R.F., Eichhorn S.E. 2000: Biologie der Pflanzen. De Gruyter Verlag Berlin, New York, 3. Auflage.
- Römpf Lexikon (Hulpke H., Koch H.A., Wagner R., Hrsg.) 1993: Lexikon Umwelt. Thieme, Stuttgart.
- Sander mann H., Wellburn A.R., Heath R.L. (eds.) 1997: Forest decline and ozone. Ecological Studies 127. Springer Berlin, Heidelberg, New York.
- Schlee D. 1992: Ökologische Biochemie. Gustav Fischer Jena, Stuttgart, New York.
- Schlegel H.G. 1992: Allgemeine Mikrobiologie. 7. Auflage. Thieme, Stuttgart.
- Schlesinger W.H. 1997: Biogeochemistry. Academic Press, San Diego.
- Schmidt R. 1994: Die Bedeutung der Wälder und der Waldwirtschaft für die globale Klimapolitik. In: Waldökosysteme im globalen Klimawandel. Hintergründe und Handlungsbedarf, 19-40. Economica Verlag Bonn.
- Schopfer P., Brennicke 2006: Pflanzenphysiologie. Spektrum Akademischer Verlag, Elsevier Amsterdam, New York, Tokio.
- Schubert R. 1991: Bioindikation in terrestrischen Ökosystemen. Gustav Fischer, Jena.
- Schulze E.D. 2006: Biological control of the terrestrial carbon sink. Biogeosciences 3, 147-166.
- Schweizerische Luftreinhalteverordnung 1985.
- Schütt P., Schuck H.J., Stimm B. (Hrsg.) 1993: Lexikon der Forstbotanik. Ecomed Verlagsgesellschaft Landsberg. BRD.
- Schulze E.D. (ed.) 2000: Carbon and nitrogen cycling in European forest ecosystems. Ecological Studies 142. Springer Berlin, Heidelberg – New York.
- Smeets W., van Pul A., Ecrens H., Sluyter R., Pearce D.W., Howarth A., Visschedijk A., Pulles M.P.J., de Hollander G. 2000: Technical Report on chemicals, particulate matter, human health, air quality and noise. RIVM Report 48, 150 50 15.
- Smidt S. 1996: Gefährdung von Waldökosystemen durch flüchtige organische Verbindungen Z. Pfl. Krankh. Pfl.schutz. 101 (4), 423-445.

- Smidt S. 2004: Waldschädigende Luftverunreinigungen. Eigenschaften, Nachweis, Monitoring, Waldschadensforschung, Immissionsschutz. BFW-Dokumentation 2 und <http://bfw.ac.at/db/bfwcms.web?dok=5674>.
- Smidt S. 2004: Online Lexikon „Waldschädigende Luftverunreinigungen“ <http://bfw.ac.at/rz/wlv.lexikon>
- Smidt S., Bolhar-Nordenkamp H.R., Herman F. 2007: Das Ozonrisiko für österreichische Fichtenwälder. Centralblatt f.d. gesamte Forstwesen, 124, 1-34.
- Strasburger E. et al. 1991: Lehrbuch der Botanik für Hochschulen. 33. Auflage. Gustav Fischer Stuttgart, Jena, New York.
- Treshow M. 1986: Air pollution and life. John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane.
- Umweltbundesamt (2007): Emissionstrends 1990 - 2005. REP-0101. Umweltbundesamt, Wien.
- UN-ECE 1994: Critical Levels for ozone. A UN-ECE Workshop Report (Fuhrer J & Achermann B, eds.). Schriftenreihe der FAC Liebefeld, 16.
- Van der Eerden L.J.M., Dueck T.A., Berdowski J.J.M., Greven H., Van Dobben H.F. 1991: Influence of NH_3 and $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$ on heathland vegetation. Acta Bot. Neerl. 40, 281-297.
- Van Haut H., Stratmann H. 1970: Farbtafelatlas über Schwefeldioxid-Wirkungen an Pflanzen. Verlag W. Giradet, Essen.
- Verband Weihenstephaner Forstingenieure (Hrsg.) 1994: Waldökosysteme im globalen Klimawandel. Economica Verlag Bonn.
- Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.) 1999: Verzeichnis der gültigen VDI-Richtlinien und Handbücher. Vertrieb Beuth. Düsseldorf.
- Wellburn A. 1988: Air pollution and acid rain. The biological impact. Longman Singapore Publishers Ltd., New York.
- World Health Organization 2000. Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition. WHO regional Publications, European Series, No. 91.
- Wieser G., Tausz M. (eds.) 2005: Proceedings on the Workshop „Critical Levels of ozone: Further applying and developing the flux-based concept. 15-19 November 2005, Obergurgl, Tyrol, Austria. BFW, Wien.
- Wild A., Schmitt V., Eis U., Strobel P., Wilksch W., Wohlfahrt S. 1996: Okulare und biochemische Schadensdiagnose bei Fichten und Weißtannen. PEF-Projekt „Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung“, FZKA-PEF 149. Forschungszentrum Karlsruhe.

Einige wichtige Links für die Literatursuche

Allgemeine Suche	Google – Allgemeine Suchmaschine	http://scholar.google.com/
Literatursuche Bibliothek BFW	OPAC BIS C 2000	http://193.170.148.70:3001/PSI/redirect.psi
Datenbanken und eJournals am BFW	Übersicht	http://bfw.ac.at/rz/bfwcms.web?dok=2019
Onlinezeitschriften	Blackwell	http://www.blackwell-synergy.com/?cookieSet=1
Onlinezeitschriften	Science Direct (Elsevier)	http://www.sciencedirect.com/
Onlinezeitschriften	Springer (Kluwer)	http://www.springerlink.com/home/main.mpx
Datenbanken via BFW	BIOSIS Previews	http://web5s.silverplatter.com/webspirs/start.ws?customer=bfwunddatabases=PREVundlanguage=de
BFW		http://www.bfw.ac.at/
Datenbanken via BFW	Current Content Connect	http://portal.isiknowledge.com/portal.cgi?DestApp=CCCundFunc=FrameundInit=YesundSID=U2af5MpGJKKiK9o3@2g
Datenbanken via BFW	Forest Science Database	http://web5s.silverplatter.com/webspirs/start.ws?customer=bfwunddatabases=CAFO,CF,ZZundlanguage=de
ICP Forests		http://www.icp-forests.org/
Linksammlung des BFW		http://bfw.ac.at/rz/bfwcms.web?dok=2028
Universität für Bodenkultur		http://www.boku.ac.at/
Waldwissen.net	Kategorie Umwelt und Landschaft	http://www.waldwissen.net
Österreichisches Bioindikatornetz –	Schwefel und Nährstoffe in Nadeln	http://bfw.ac.at/ws/bin_online.auswahl
Recht, Gesetze		http://www.ris.bka.gv.at/auswahl/

Links zu verschiedenen Lexika

Terminologien	http://www.uwasa.fi/comm/termino/collect/forestry.html http://www.uwasa.fi/comm/termino/special.html
Abkürzungen	http://www.chemie.fu-berlin.de/cgi-bin/abbscomp
Botanik	http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/
Botanik online	http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/dict/deuengfr.htm
Clean air markets program	http://www.epa.gov/airmarkets
Datenbanken	http://www.internet-datenbanken.de/lexika.html
Dictionaries (allgemein)	http://www.1000dictionaries.com/
Dictionaries	http://www.iufro.org/science/special/silvavoc/ http://www.uwasa.fi/termino/collect
Erlangen	http://www.phil.uni-erlangen.de/~p2gerlw/ressourc/lex.html http://www.erlangerliste.de/ressourc/lex.htm
Glossare, Terminologien und Wörterbücher - 2001	http://forestry.miningco.com/science/forestry/blforgls.htm http://bfw.ac.at/020/1556.html http://www.nrcan-rncan.gc.ca/cfs-scf/science/prodserv/glossary_e.html http://www.esri.com/library/glossary/glossary.html
Glossary of Botanical Terms	http://glossary.gardenweb.com/glossary
Holzlexikon	http://www.holz-lexikon.de/
Lexika	http://www.digitalflash.ch/lexikas.asp
Lexika	http://www.grass-gis.de/bibliotheken/woerterbuecher.html
Lexika	http://www.at-web.de/lexikon/index.htm
Lexika	http://www.informationsarchiv.com/webkatalog/Lexika-und-Nachschlagewerke/35136.shtml
Lexika	http://www.chemlin.de/chemie/lexika.htm
Lexika	http://www.lexikon.ch/
Lexika Amazon	http://www.amazon.de/exec/obidos/tg/browse/-/408272/302-0221087-0256845
Lexika Recht	http://www.online-law.de/Informationen/Lexika/lexika.html
Luftreinhaltung	http://www.hlug.de/
Schadstoffe	http://www.umweltanalytik.com/ing1.htm
Umwelt	http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBhome/index.php
Umweltlexikon	http://www.stmugv.bayern.de/de/service/lexikon/index.htm
Wikipedia Lexikon	http://de.wikipedia.org/