

Wirkungen gasförmiger Stickstoff-Verbindungen aus der Atmosphäre auf Pflanzen

Gerhard Soja^{1*}

Zusammenfassung

Stickstoff (N) ist in seiner molekularen Form (N_2) Hauptbestandteil der Atmosphäre. Jedoch wird er erst in oxidierter oder reduzierter Form auch reaktiv (N_r) und damit für Ökosysteme relevant und verwertbar. NO und NO_2 sind die wichtigsten Stickstoffoxide und werden zusammengefasst als NO_x bezeichnet. Sie können als Spurengase von den Pflanzen stomatär aufgenommen werden und dort je nach Konzentration als Schadstoff wirken oder im Fall von Stickstoff-Mangel zur Versorgung der Pflanze beitragen. NO_x sind neben flüchtigen Kohlenwasserstoffen die wichtigsten Ozon-Vorläufer-substanzen. N_2O beeinflusst durch seine Reaktionsträgheit nicht direkt die Vegetation, wirkt aber als starkes Treibhausgas indirekt über den Klimawandel sowie als stratosphärischer Ozongegenspieler indirekt über erhöhte UV-Einstrahlung auf Pflanzen.

Ammoniak (NH_3) ist die wichtigste reduzierte gasförmige N-Verbindung. NH_3 wird meist schon in der Nähe des Entstehungsortes, häufig in Zusammenhang mit Tierhaltung, nass (als NH_4^+) oder trocken deponiert oder in Form von Aerosolen fernverlagert.

Die atmosphärische Stickstoffdeposition überschreitet vielerorts den lokalen Schwellenwert des Critical Load, welcher eine Beeinflussung von Ökosystemen durch Nährstoff-Ungleichgewichte und Versauerung verhindern soll.

In gasförmiger organischer Form nimmt N als Peroxyacetylnitrat (PAN) an photochemischen Vorgängen teil und wirkt als oxidativer Luftschadstoff.

Schlagwörter: Stickstoffoxide, Lachgas, Ammoniak, Deposition, Luftschadstoff

Summary

Nitrogen (N) as molecule (N_2) is the main component of the atmosphere. However, only oxidized or reduced nitrogen species become reactive (N_r) and thus relevant and usable for ecosystems. NO and NO_2 are the most important nitrogen oxides and are summarized as NO_x . As trace gases they are taken up by plants via the stomata. Depending on the concentration, they act as pollutants or nutrients if the plants suffer from nitrogen deficiency. In combination with volatile hydrocarbons, NO_x are important ozone precursors. Nitrous oxide (N_2O) behaves rather inert with respect to direct effects on the vegetation. But N_2O has a high global warming potential and exerts indirect effects as contributor to anthropogenic climate change. The role of N_2O of contributing to ozone destruction in the stratosphere causes the indirect effect of increasing UV-radiation at ground level.

Ammonia (NH_3) is the most important reduced N-species. NH_3 is mostly deposited near the source (mostly animal production facilities) dry or wet (as NH_4^+) or is translocated as aerosol.

Atmospheric N deposition frequently exceeds the local critical loads that should prevent disturbances of ecosystems by nutrient imbalances or acidification.

As gaseous organic N-species peroxyacetylnitrate (PAN) participates in tropospheric photochemistry and is effective as oxidative air pollutant.

Keywords: nitrogen oxides, nitrous oxide, ammonia, deposition, air pollutant

Einleitung

Stickstoff (N) kommt in der Atmosphäre in sehr unterschiedlichen Verbindungsformen vor. Molekularer Stickstoff (N_2) stellt zwar mit 78 % den mengenmäßig weitaus größten Anteil dar, verhält sich aber durch seine Reaktionsträgheit weitgehend inert. Die hohe Bindungsenergie der Dreifachbindung bedingt eine bedeutende thermodynamische Stabilität. Zur energieaufwändigen Spaltung und Reduktion von N_2 sind nur einige Arten stickstofffixierender Mikroorganismen im Boden und im Ozean befähigt. In der freien Atmosphäre können Blitzentladungen ausreichend Energie für eine Aufspaltung von N_2 liefern.

Ganz im Unterschied zum molekularen Stickstoff spielen oxidierte und reduzierte Stickstoff-Verbindungen eine

wesentlich größere Rolle für Ökosysteme. Da sich diese wesentlich reaktionsfreudiger verhalten, werden sie unter der Bezeichnung des „reaktiven Stickstoffs“ (N_r) zusammengefasst. Die dazu zählenden Verbindungen können in Ökosystemen sowohl als Nährstoffe wie auch als Schadstoffe fungieren (UBA 2014). Folge-Reaktionen mit anderen atmosphärischen Bestandteilen und Spurengasen können zur Bildung von Sekundär-Schadstoffen führen.

Reaktiver Stickstoff kann in Form von oxidierten, reduzierten und organischen N-Verbindungen auftreten. Diese Substanzen gelangen zuerst als gasförmige Emissionen in die bodennahen Luftschichten, wo sie entweder direkt oder nach der Entstehung aus Vorgängersubstanzen

¹ AIT Austrian Institute of Technology GmbH, Konrad-Lorenz-Str. 24, A-3430 TULLN

* Ansprechpartner: Dr. Gerhard Soja, gerhard.soja@ait.ac.at



- als Gase und als Bestandteile der trockenen Deposition auf Menschen, Tiere, Pflanzen, Böden, Oberflächenwasser und Werkstoffe einwirken,
- zu partikulären Aerosolen kondensieren, welche als solche trocken deponiert werden oder zu Kondensationskernen für Niederschlagströpfchen anwachsen, oder
- durch Niederschlagsereignisse nach Lösung der Gase oder Partikel in den Regentropfen als Bestandteil der nassen Deposition ausgewaschen werden.

Dieser Beitrag fokussiert auf die gasförmigen N-Verbindungen und ihre direkten Wirkungen auf pflanzliche Ökosysteme. Er gliedert sich in die Verbindungsgruppen der oxidierten, reduzierten und organischen N-Verbindungen.

Oxidierte gasförmige Stickstoff-Verbindungen

Verbrennungsprozesse fördern generell die Oxidation von molekularem Stickstoff zu Stickstoffoxiden (NO_x). Zwar beeinflusst auch der Stickstoff-Gehalt des Brennstoffs die Bildung von NO_x , doch entsteht der Großteil durch thermische Prozesse. Die gängige Bezeichnung NO_x umfasst die Verbindungen $\text{NO} + \text{NO}_2$. Die Gesamtsumme der reaktiven oxidierten Stickstoffverbindungen wird als NO_y bezeichnet. In dieser werden sowohl die primär emittierten NO und NO_2 als auch die aus diesen gebildeten Substanzen HNO_3 , HOONO , HNO_4 , NO_3 , N_2O_5 , N_2O_4 , N_2O , PAN und weitere organische Nitrate zusammengefasst. NO_z ist als Differenz von NO_y und NO_x definiert (Hammer 2001). Unmittelbar beim Verbrennungsprozess entsteht primär NO , während NO_2 um den Faktor 10-20 weniger und N_2O nochmals um den Faktor 10 weniger gebildet wird. In der freien Atmosphäre wird NO jedoch durch Sauerstoff und Ozon bald in NO_2 umgewandelt. Daher wird insbesondere bei der Immissionsgrenzwert-Überwachung häufig NO_x als NO_2 -Äquivalente angegeben. Das österreichische Immissionsschutzgesetz Luft (IG-L) gibt einen maximalen Halbstundenmittelwert für NO_2 von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.105 ppm) sowie als Jahresmittel einen Immissionsgrenzwert von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0157 ppm) mit einer Toleranzmarge von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vor. Als Zielwert zum Schutz von Ökosystemen gilt ein NO_2 -Tagesmittelwert von $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0418 ppm). Während diese Werte an ländlichen Messstationen Österreichs in der Regel nicht überschritten werden, sind an städtischen und verkehrsnahen Messstellen Überschreitungen häufig zu registrieren, wobei 2016 als höchstes Jahresmittel in Österreich $54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.028 ppm) an der Innatalautobahn zu verzeichnen waren (Umweltbundesamt 2017).

Stickstoff ist für Pflanzen ein Hauptnährstoff, der größtenteils in anorganischer Form aufgenommen wird. Wenngleich die Wurzel Aufnahme von Nitrat und Ammonium den bedeutendsten Transferpfad in die Pflanzen darstellt, kann auch gasförmiges NH_3 und NO_2 durch die Stomata aufgenommen und rasch metabolisiert werden. Im Fall von niedrigen Nitratwerten im Boden kann die gasförmige Aufnahme von Stickstoffverbindungen in niedrigen Konzentrationen zur Ernährung beitragen; in diesem Fall ist die Aufnahme linear zur atmosphärischen Konzentration (Gupta und Narayanan 1992). Okano und Totsuka (1986) beobachteten bei Stickstoffmangel von Sonnenblumen einen Nährstoffeffekt einer Begasung mit 0.3 ppm NO_2 , während eine Begasung mit 2 ppm NO_2 ausschließlich toxisch wirkte.

Für den Transfer von NO und NO_2 in die Pflanze ist zu beachten, dass nicht nur die (im Normalfall dominierende) stomatare Aufnahme in die Blätter eine Rolle spielt, sondern die Kutikula ebenfalls keine völlig undurchdringliche Barriere darstellt (Gebler et al. 2002). Allerdings ist für die kutikuläre Aufnahme eine um 1-2 Größenordnungen geringere Flussrate als durch die Stomata zu erwarten.

Phytotoxisch können sowohl NO als auch NO_2 wirken. Von diesen beiden Verbindungen ist NO jene mit der geringeren Wasserlöslichkeit. NO kann jedoch als freies Radikal wirken und Reaktionszentren sowie pflanzliche Regelungssysteme angreifen, da es in der Pflanze natürlich als Botenstoff wirkt und mit Pflanzenhormonen in Wechselwirkungen tritt (Wellburn 1990, Domingos et al. 2015). Die Reaktionsfähigkeit von NO mit Ozon (als Teil der photochemischen Zyklen in der Atmosphäre) und der damit verbundene Aufbau von „active oxygen species“ ist ein Prozess, der auch im Innern von Pflanzenblättern eine Rolle spielen kann und dadurch indirekt die Zellen schädigt (Nussbaum et al. 2000).

Nach der Aufnahme des wesentlich besser wasserlöslichen NO_2 über die Stomata und der Lösung im Zellwand- und extrazellulärem Wasser werden zuerst HNO_2 und HNO_3 sowie nach Dissoziation Nitrit (als eigentlich phytotoxische Komponente), Nitrat, Protonen und andere Zwischenprodukte mit Radikalcharakter gebildet (Smidt 1999). In den Pflanzenzellen steigen die Aktivitäten von Nitrat- und Nitritreduktase; das resultierende Ammonium kann in Glutamat eingebaut werden. Wenn bei erhöhten Nitritgehalten in den Zellen nicht schnell genug die Nitritreduktase in den Chloroplasten induziert werden kann, insbesondere wenn bereits auch das Nitrat-Niveau hoch ist, kann sich Nitrit zu schädlichen Konzentrationen akkumulieren (Wellburn, 1990). Unter Berücksichtigung von biochemischen Prozessen zusätzlich zur stomataren Diffusion in die Blätter stellten Eller und Sparks (2006) fest, dass außer der stomataren Leitfähigkeit die Verfügbarkeit von apoplastischem Ascorbat und die Aktivität der Nitratreduktase die wesentlichsten Rollen für die NO_2 -Aufnahme in die Blätter spielten.

Die indirekten Wirkungen von deponiertem Stickstoff auf Ökosysteme übersteigen in ihrer ökologischen Relevanz häufig die direkten physiologischen Wirkungen bestimmter Immissionskonzentrationen auf die einzelne Pflanze. Daher muss bei der Beurteilung von Stickstoffimmissionen nicht nur die Immissionskonzentration, sondern auch die deponierte Menge an Stickstoff pro Hektar und Jahr beachtet werden und zwischen der versauernden Wirkung und der Nährstoffwirkung unterschieden werden. Sowohl oxidierte als auch reduzierte Stickstoffformen tragen zur Deposition bei. Ein als „Critical Load“ bezeichneter Grenzwert ist als die höchste Depositionsmenge definiert, die keine chemischen Bodenveränderungen hervorruft, welche langfristige Wirkungen auf Struktur und Funktion von Ökosystemen zur Folge hätte. Es ist zu beachten, dass Critical Loads primär zum Schutz von Waldökosystemen, (halb-)natürlichen Ökosystemen und Oberflächengewässern geschaffen wurden. Während die Nährstoffdeposition in der landwirtschaftlichen Praxis als positiver Effekt gesehen wird, ist die N-Deposition bei Waldökosystemen, Heide-, Moor- und artenreichen Grünlandökosystemen wesentlich kritischer zu beurteilen. Um unerwünschte Verschiebungen in der Artenzusammensetzung und im Nährstoffgleichgewicht empfindlicher Rezeptor-Ökosysteme zu vermeiden (Wedin

und Tilman 1996), wurden abgestufte und standortspezifische Critical Load-Richtlinien erstellt. Die Empfehlungen reichen von 5-10 kg N/ha.yr für die empfindlichsten Feuchtgebiet-Ökosysteme bis zu durchschnittlich 10-20 kg N/ha.yr für Waldökosysteme und naturnahe Grünland-Ökosysteme (abhängig von Boden, pH, Laub-/Nadelwald, Nitrifikationsintensität; WHO 2000). Überschreitungen der Critical Loads können sich in Verschiebungen der Artenzusammensetzung der Waldbodenflora, Verringerung der Biodiversität, Nährstoff-Ungleichgewichte und Reduktion der Resilienz gegen klimatische Stressfaktoren (Trockenheit, Frost) auswirken (Umweltbundesamt 2014). Langfristige Messungen des Umweltbundesamtes an einer Hintergrund-Messstation zeigten, dass auch ohne direkten Verkehrs- und Landwirtschaftseinfluss in abgelegenen Gebieten mit Depositionsraten von 30-40 kg N/ha.yr (nass + trocken) zu rechnen ist und daher ökologische Auswirkungen nicht ausgeschlossen werden können (Umweltbundesamt 2007). Stickstoffoxide zählen neben flüchtigen Kohlewasserstoffen zu den wichtigsten Vorläufersubstanzen des bodennahen Ozons. NO_2 zerfällt bei hohen Einstrahlungs- und Temperaturbedingungen zu NO und atomarem Sauerstoff, welcher mit molekularem Sauerstoff umgehend zu Ozon reagiert. NO_2 wird jedoch auf zweierlei Wegen wieder regeneriert: einerseits durch die Reaktion von NO mit Peroxy-Radikalen (aus den in der Atmosphäre vorhandenen Kohlenwasserstoffen durch katalytische Oxidation von Hydroxy-Radikalen), andererseits können die dabei entstehenden Oxy-Radikalen nochmals mit NO reagieren, sodass in beiden Fällen wieder NO_2 entsteht, das wie zuvor beschrieben wieder in die Reaktionskette eintritt (Wennberg und Dabdub 2008). Bei stabiler atmosphärischer Schichtung und hohen NO-Konzentrationen in der Troposphäre wird nachts ein Großteil des Ozons wieder abgebaut, was den NO_2 -Pool regeneriert. Somit steht am nächsten Morgen ein umso größerer Pool von NO_2 zur Verfügung, sodass die Ozonproduktion während des Tages bei günstigen meteorologischen Bedingungen noch höhere Spitzenwerte als am Vortag ermöglicht. Diese Wirkungskette tritt insbesondere bei längerdauernden sommerlichen Hochdruckperioden auf, welche für Ozonepisoden mit gesundheitlicher und ökotoxikologischer Relevanz sorgen. Obwohl NO_x somit die troposphärische Ozonbildung nur als Vorläufersubstanzen unterstützen, werden sie auf diese Weise in ihrer direkten pflanzenphysiologischen Wirkung zu einem akuterem Schadstoff, als sie es als Primärschadstoff waren.

Ein weiteres Stickstoffoxid, welches vor allem in seinen indirekten Wirkungen ökosystemar relevant wird, ist Lachgas (N_2O). Als Nebenprodukt des Stickstoffkreislaufs entsteht es insbesondere im Boden und im Meer während mikrobieller Denitrifikationsvorgänge. Durch seine Reaktionsträgheit übt es keine direkten Wirkungen auf Pflanzen aus, hat aber als Treibhausgas eine hohe ökologische Relevanz. Das Treibhausgaspotential von N_2O ist 265-fach höher als das von CO_2 (Zeitraum 100 Jahre) und verursacht in seiner derzeitigen Konzentration von durchschnittlich 0,33 ppm einen Treibhauseffekt von etwa 0,17 W/m^2 (IPCC 2013).

Weiters ist zu erwähnen, dass die Reaktionsträgheit von N_2O es bis in die Stratosphäre gelangen lässt. Dort kann es zur Bildung der stratosphärischen Eiswolken beitragen, in denen gefrorene Salpetersäure und Chlornitrat als Speicherpool für Chlor wirken. Bei beginnender Sonneneinstrahlung im

Frühjahr werden daraus atomares Chlor und NO_2 freigesetzt, welche in einem wiederholten Kreislauf zahlreiche Ozonmoleküle zerstören können und so zur stratosphärischen Ozonausdünnung beitragen (Stolarski et al. 2015). In diesem Fall besteht die indirekte Wirkung von N_2O in erhöhter UV-Einstrahlung auf der Erdoberfläche.

Reduzierte gasförmige Stickstoff-Verbindungen

Bei der Zersetzung von N-haltigem organischem Material wird der gebundene Stickstoff als Ammoniak (NH_3) freigesetzt. Auch bei der Verdauung eiweißhaltiger Nahrungs- und Futtermittel wird NH_3 gebildet. Das in vielen Bodenmikroorganismen vorhandene Enzym Urease setzt durch den Abbau von Harnstoff Ammoniak frei. Der Dreiwege-Katalysator von Benzinfahrzeugen kann bei bestimmten Betriebsbedingungen ebenfalls NH_3 freisetzen (LUBW 2008). Im Durchschnitt werden in Europa und Nordamerika etwa 90-95 % der atmosphärischen NH_3 -Emission der Landwirtschaft zugeschrieben, was primär mit der Tierhaltung, dem Gülle- und Festmist-Management zusammenhängt (Davison und Cape 2003).

Die Deposition von NH_3 (= NH_3 plus das daraus in der Atmosphäre gebildete NH_4^+) ist eine wichtige Komponente der Stickstoffdeposition in Mitteleuropa. In den Niederlanden kann NH_3 bis zu 70-80 % der gesamten N-Deposition beitragen und bis zu 50 kg/ha.yr beitragen. In diesem extremen Fall sind die intensive Landwirtschaft mit Schweine-/Rinderhaltung und die Wirtschaftsdüngerausbringung Hauptverursacher (Geßler und Rennenberg 1998). Allerdings sind so hohe Depositionen nur nahe bei Emittenten beobachtbar. Anhand des Beispiels eines Geflügelbetriebs schilderten Davison und Cape (2003) den raschen Abfall der NH_3 -Konzentration von 78 $\mu\text{g/m}^3$ an der Quelle auf <10 $\mu\text{g/m}^3$ innerhalb von 200 m. Die hohen Stickstoffeinträge in der Nähe des Betriebes förderten das Wachstum von Gräsern, unterdrückten aber Moose, Farne und konkurrenzschwache Dikotyle.

NH_3 kann auch von Pflanzenblättern emittiert werden; der Kompensationspunkt liegt je nach Temperatur und Stickstoffversorgungsgrad bei 2 bis 15 ppb. Ammoniak ist in der Atmosphäre sehr kurzlebig und wird entweder nass bzw. trocken deponiert oder rasch in Ammonium umgewandelt, das als Aerosol (z.B. als Ammonium-Sulfat oder Nitrat) über weite Strecken transportiert werden kann (Bhattacharjee et al. 2010). Diese Aerosolbildung hat einen geringfügig dämpfenden Effekt auf den globalen Treibhauseffekt und wird vom IPCC mit 0,06 W/m^2 quantifiziert (IPCC 2013).

Auch wenn NH_3 über die Spaltöffnungen von Pflanzen aufgenommen wird, reagiert es im Zellwandwasser bald zu NH_4^+ und wird ins Zytoplasma der Mesophyllzellen aufgenommen. Dort wird es durch Glutaminsynthetase in Aminoverbindungen eingebaut und wird dem Stickstoffpool der Pflanze zugeführt. Allerdings ist nicht die gesamte Deposition von NH_3 über stomatare Aufnahme zu erklären, sondern es spielt offenbar insbesondere bei höherer Luftfeuchtigkeit auch die Blattoberflächen-Deposition eine Rolle (Geßler et al. 2000). Atmosphärisches NH_3 kann daher zur Stickstoffversorgung der Vegetation beitragen und zu erhöhter Biomasseproduktion führen. Damit ist jedoch auch die Gefahr eines Nährstoff-Ungleichgewichts verbunden sowie die

Beeinträchtigung des internen Stickstoff-Kreislaufes (Stulen et al. 1998). Whitehead und Lockyer (1987) schätzten, dass in Weidegebieten mit Einsatz von Wirtschaftsdünger der Stickstoff der Grünlandpflanzen sich zu 10-20 % aus dem Ammoniak der Atmosphäre herleiten kann. Pflanzen können die Nitrataufnahme aus dem Boden herunterregulieren, wenn hohe atmosphärische Stickstoffkonzentrationen zur Verfügung stehen. Dann steht im Boden mehr Stickstoff für mikrobiologische Prozesse, gasförmige Stickstoffverluste sowie für die Verlagerung in Richtung Grundwasser zur Verfügung (Rennenberg und Geßler 1999). Erhöhter Stickstoffeintrag in Ökosysteme bedingt somit sowohl eine höhere Gefährdung des Grundwassers durch Nitrat als auch höhere gasförmige N-Emissionen, z.B. an N_2O . Eine indirekte Wirkung der vermehrten N-Verfügbarkeit kann in erhöhter stomatärer Leitfähigkeit und verminderter Trockenstress-Toleranz bestehen. Erhöhter NH_4^+ -Eintrag in den Boden kann zur Bodenversauerung beitragen und erhöhte Auswaschung von Mg^{2+} , K^+ und Ca^{2+} zur Folge haben (Geßler und Rennenberg 1998).

Die nasse und trockene NH_3 -Deposition ist als Komponente der Gesamt-Stickstoffdeposition zu betrachten und nach dem Konzept der Critical Loads zu beurteilen. Wenn die Critical Loads für Nährstoffeintrag bei an nährstoffarme Verhältnissen angepassten Ökosystemen überschritten werden, ist eine Artenverschiebung durch die Förderung stickstoffliebender Spezies eine der ersten sichtbaren Wirkungen. Jedoch können nicht alle Effekte von NH_3 durch die depositionsbedingte Säure- oder Stickstoffwirkung beschrieben werden; daher sind auch Critical Levels für kurzfristige Expositionen von Relevanz. Die WHO sieht einen Tagesmittelwert von $270 \mu g/m^3$ und einen Jahresmittelwert von $8 \mu g/m^3$ als Critical Level vor (WHO 2000). Die „Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen“ von 1984 beinhaltet zum Schutz von Nadelwald einen maximalen Tagesmittelwert von $100 \mu g/m^3$ und einen Halbstundenmittelwert von $300 \mu g/m^3$ als Grenzwerte. Das dieses Regelwerk ablösende Immissionsschutzgesetz Luft (IG-L) beinhaltet keine NH_3 -Grenz- oder Zielwerte mehr. Der Arbeitsplatzgrenzwert liegt bei $14 mg/m^3$, was die Geruchsschwelle von ca. $2 mg/m^3$ deutlich übersteigt (LUBW 2008).

Organische gasförmige Stickstoff-Verbindungen

Atmosphärisches NO_2 kann durch photochemische Oxidation von Kohlenwasserstoffen zum sekundären Luftschadstoff Peroxyacetylnitrat (PAN; $CH_3C(O)OONO_2$) umgewandelt werden (Teklemariam und Sparks 2004). Zwar können auch andere organische Nitrate wie z.B. PPN (Peroxypropionyl-nitrat) entstehen, doch ist PAN nach Ozon und Wasserstoffperoxid die wichtigste Komponente des photochemischen Smogs. Wie bei anderen Gasen erfolgt der Großteil der Aufnahme in die Blätter durch die Stomata. Ähnlich wie bei Ozon kann sich das Spurengas in der wässrigen Phase des Apoplasten lösen und in weitere reaktive Sauerstoff-Spezies umgewandelt werden, welche Zellmembranen schädigen und Enzymaktivitäten beeinflussen können. Jahresmittel von PAN in der Atmosphäre ländlicher Gebiete wurden vereinzelt im Bereich von 0,1-0,2 ppb gemessen, wobei während photochemischer Episoden auch 2-5 ppb

auftraten (Davison und Cape 2003). Da PAN im Freiland als Bestandteil des photochemischen Smogs immer in Vergesellschaftung mit Ozon auftritt, sind die Schädigungen dieser beiden Photo-Oxidantien während Belastungsepisoden kaum zu differenzieren. Teklemariam und Sparks (2004) schlagen vor, dass im Fall der PAN-Aufnahme in die Blätter bei N-Mangel im Boden auch diese N-Spezies Nährstoffcharakter erlangen kann.

Literatur

- Bhattacharjee, P.S., Sud, Y.C., Liu, X., Walker, G.K., Yang, R., Wang, J. (2010) Importance of including ammonium sulfate ($(NH_4)_2SO_4$) aerosols for ice cloud parameterization in GCMs. *Ann. Geophys.* 28: 621-631.
- Davison, A.W., Cape, J.N. (2003) Atmospheric nitrogen compounds – issues related to agricultural systems. *Environment International* 29: 181-187.
- Domingos, P., Prado, A.M., Wong, A., Gehring, C., Feijo, J.A. (2015) Nitric Oxide: A Multitasked Signaling Gas in Plants. *Molecular Plant* 8: 506-520.
- Eller, A.S.D., Sparks, J.P. (2006) Predicting leaf-level fluxes of O_3 and NO_2 : the relative roles of diffusion and biochemical processes. *Plant, Cell and Environment* 29: 1742-1750.
- Geßler, A., Rennenberg, H. (1998) Atmospheric ammonia: mechanisms of uptake and impacts on N metabolism of plants. In: De Kok, L.J. und I. Stulen (eds.): *Responses of Plant Metabolism to Air Pollution and Global Change*, 81-94. Backhuys Publishers, Leiden.
- Geßler, A., Rienks, M., Rennenberg, H. (2002) Stomatal uptake and cuticular adsorption contribute to dry deposition of NH_3 and NO_2 to needles of adult spruce (*Picea abies*) trees. *New Phytol.* 156: 179-194.
- Gupta, G., Narayanan, R. (1992) Nitrogen fixation in soybean treated with nitrogen dioxide and molybdenum. *J. Environ. Qual.* 21: 46-49.
- Hammer, M.U. (2001) Photochemische Indikatoren zur Charakterisierung der Oxidantienbildung bei Hochdruckwetterlagen. Dissertation Universität Karlsruhe.
- IPCC (2013) *Climate Change. The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- LUBW (2008) *Ammoniak in der Umwelt.* Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- Nussbaum, S., Geissmann, M., Saurer, M., Siegwolf, R., Fuhrer, J. (2000) Ozone and low concentrations of nitric oxide have similar effects on carbon isotope discrimination and gas exchange in leaves of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Journal of Plant Physiology* 156: 741-745.
- Okano, K., Totsuka, T. (1986) Absorption of nitrogen dioxide by sunflower plants grown at various levels of nitrate. *New Phytol.* 102: 551-562.
- Rennenberg, H., Geßler, A. (1999) Consequences of N deposition to forest ecosystems - Recent results and future research needs. *Water, Air, & Soil Pollution* 116: 47-64.
- Smidt, St. (1997) *Lexikon Waldschädigende Luftverunreinigungen.* FBVA-Berichte 199, aktualisiert 1999.
- Stolarski, R.S., Douglass, A.R., Oman, L.D., Waugh, D.W. (2015) Impact of future nitrous oxide and carbon dioxide emissions on the stratospheric ozone layer. *Environmental Research Letters.* 10, 34011.
- Stulen, I., Perezsoba, M., Dekok, L.J., Vandereerden, L. (1998) Impact of Gaseous Nitrogen Deposition on Plant Functioning. *New Phytologist* 139: 61-70.

- Teklemariam, T.A., Sparks, J.P. (2004) Gaseous fluxes of peroxyacetyl nitrate (PAN) into plant leaves. *Plant Cell Environment* 27: 1149-1158.
- Umweltbundesamt (2007) Effects of Nitrogen and Sulphur Deposition on Forests and Forest Biodiversity. Austrian Integrated Monitoring Zöbelboden. REP-0077, Wien.
- Umweltbundesamt (2017) Jahresbericht der Luftgütemessungen 2016. REP-0605, Wien.
- Umweltbundesamt (2014) Reactive nitrogen in Germany. Dessau / Germany.
- Wedin, D.A., Tilman, D. (1996) Influence of nitrogen loading and species composition on the carbon balance of grasslands. *Science* 274: 1720-1723.
- Wennberg, P.O., Dabdub, D. (2008) Rethinking Ozone Production. *Science* 319, 1624-1625.
- Whitehead, D.C., Lockyer, D.R. (1987) The influence of the concentration of gaseous ammonia on its supply of nitrogen to the roots. *J. Exp. Bot.* 38: 818-827.
- WHO (2000) Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition. WHO Regional Publications, Copenhagen, European Series No. 91.