Zeitschrift: Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen = Swiss foresty journal = Journal forestier suisse

Herausgeber: Schweizerischer Forstverein

Band: 126 (1975)

Heft: 5

Artikel: Zur Phytotoxizität der nitrosen Gase : eine Literaturübersicht

Autor: Bucher, J.B.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-765217

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 20.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Zur Phytotoxizität der nitrosen Gase
Eine Literaturübersicht

Von *J. B. Bucher*
Eidgenössische Anstalt für das forstliche Versuchswesen, Birmensdorf ZH

Oxf.: 425.1

1. Einleitung

Das neue, im Entwurf vorliegende Umweltschutzgesetz der Schweiz (6) fordert für die verschiedenen Luftverschmutzungskomponenten Richt- und Grenzwerte für die zulässigen Immissionen. Im erläuternden Bericht (4) wird darauf hingewiesen, dass bis heute keine oder nur wenige wissenschaftliche Grundlagen für die Schädlichkeit der einzelnen Luftverunreinigungskomponenten bestünden. Diese Literaturübersicht soll, wenigstens für den Bereich des Pflanzenschutzes, das bisher Bekannte über die Auswirkungen der nitrosen Gase zusammenstellen. Nitrose Gase entstehen bei allen Verbrennungsprozessen mit hohen Temperaturen, also durch den Motorfahrzeugverkehr, die industriellen Prozesse und den Hausbrand. Die Bildung der nitrosen Gase lässt sich technisch in einem gewissen Rahmen steuern, im Gegensatz zum ungleich schädlicheren Smogbestandteil Ozon.

Die starke, anhaltende Zunahme des Motorfahrzeugverkehrs bringt, trotz verschärfter Abgasbestimmungen, eine immer verschmutztere Umwelt. Damit steigt auch der Anteil der nitrosen Gase in der verunreinigten Luft. *Keller* (21) bezeichnet die nitrosen Gase als «primäre» Auspuffgase, die zusammen mit unverbrannten Kohlenwasserstoffen und dem Sauerstoff der Luft unter Einwirkung der Sonnenstrahlung in einer photochemischen Reaktion den bekannten Smog bilden können. Diese Reaktionsprodukte oder «sekundären» Auspuffgase sind für die Pflanzen viel giftiger als die «primären» Ausgangsstoffe. Bis jetzt konnten glücklicherweise in der Schweiz noch keine Smogschäden an der Vegetation beobachtet werden. Dies darf jedoch kein Grund sein, sich noch nicht mit den Auswirkungen der primären Auspuffgase zu befassen. Obwohl die nitrosen Gase für die Pflanzen erst in höheren Konzentrationen gefährlich werden, müssen sie unsere Beachtung finden, da sie mit anderen Luftverunreinigungskomponenten zusammen schon in niederen Konzentrationen schädigend wirken (37).

Unter dem Begriff der «nitrosen Gase» versteht man die verschiedenen Oxide des Stickstoffs, vor allem Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdio-

xid (NO_2). Einer allgemeinen Abmachung folgend, wird in der Regel ein Gemisch von NO und NO_2 als «NO_x» bezeichnet (10). Zu diesen auch «Stickstoffoxide» oder «Stickoxide» genannten nitrosen Gasen gehören auch Distickstoffoxid (N_2O) oder Lachgas, Distickstofftrioxid (N_2O_3), Distickstofftetroxid (N_2O_4) und Distickstoffpentoxid (N_2O_5). Der Anteil der letzteren in der verunreinigten Luft ist jedoch gering, so dass nur NO und NO_2 bzw. NO_x für die Pflanzen von Bedeutung sind.

Die vorliegende Literaturübersicht stützt sich neben den Originalarbeiten vorwiegend auf amerikanische Zusammenstellungen (10, 24, 32, 36). Weitere Beiträge zu diesem Thema können dem vermutlich 1975 erscheinenden Kongressband des VDI (Düsseldorf) entnommen werden.

2. Quellen und Entstehungsmechanismen

2.1 Natürliche Quellen

Die normale, trockene Luft besteht zu 79,99 Prozent aus Stickstoff (78,09 Prozent), Sauerstoff (20,94 Prozent), Argon (0,93 Prozent) und Kohlendioxid (0,03 Prozent). Die restlichen 0,01 Prozent oder 10 ppm* entfallen auf Neon, Helium, Methan, Krypton, Distickstoffoxid, Wasserstoff, Xenon, Stickstoffdioxid und Ozon. Die darin enthaltenen nitrosen Gase N_2O und NO_2 liegen in der Grössenordnung von 0,5 ppm bzw. 0,02 ppm** (33).

Für diese Stickstoffoxid-Konzentrationen kommen abiotische und biotische Quellen in Frage. Nach den in *Altshuller* (1) zitierten Autoren sind für die Distickstoffoxidproduktion einerseits anaerobe Bodenbedingungen und anderseits chemische Reaktionen zwischen molekularem Stickstoff und Sauerstoff in der unteren und oberen Atmosphäre verantwortlich. Die Entstehung von N_2O soll sich wie folgt abspielen:

$$N_2 + O + M \rightarrow N_2O + M \quad \text{oder/und}$$

$$N_2 + O_3 \rightarrow N_2O + O_2$$

(dabei bedeutet M einen dritten Reaktionspartner und O_3 aktiviertes Ozon).

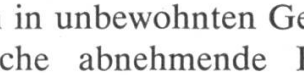
Stickstoffmonoxid kann unter anaeroben Bedingungen von Bakterien produziert werden. Dies geht aus verschiedenen Untersuchungen über die Silierung landwirtschaftlicher Produkte hervor. Die genauen Entstehungsmechanismen sind noch ungewiss; die Mikroorganismen sollen die Nitrate zu Nitriten reduzieren, worauf diese in salpetrige Säure umgewandelt und schliesslich zu Stickstoffmonoxid abgebaut werden. Ebenfalls aus Altshuller

* 1 ppm = 1 part per million, $1:10^6$

** NB: bezieht sich auf trockene Luft

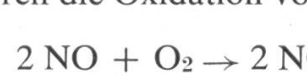
(1) ist zu entnehmen, dass in der oberen Atmosphäre Stickstoffmonoxid durch Photolyse aus Distickstoffoxid entsteht:

$$N_2O \rightarrow N_2 + O$$



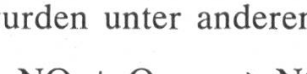
$$O + N_2O \rightarrow 2\,NO$$

In noch weiterer Entfernung von der Erdoberfläche kommen weitere Entstehungsmechanismen in Betracht, die sich jedoch kaum auf die Immissionskonzentration auswirken werden. Nach *Ripperton* et al. (28) wird der Grossteil der Stickstoffoxide auf der Erdoberfläche produziert, da ihre NO_x-Messungen in unbewohnten Gebieten Amerikas mit steigender Höhe von der Erdoberfläche abnehmende Konzentrationen erbrachten. Stickstoffdioxid entsteht durch die Oxidation von Stickstoffmonoxid an der Luft:

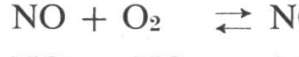


$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

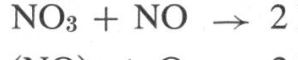
Dabei ist der in der Atmosphäre ablaufende Reaktionsgang noch unklar (10). Es wurden unter anderem die folgenden Reaktionsschemen diskutiert:



$$NO + O_2 \rightleftarrows NO_3$$



$$NO_3 + NO \rightarrow 2\,NO_2 \text{ oder}$$



$$(NO)_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO_2 \text{ oder}$$

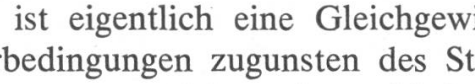
$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

Weitere Stickstoffoxide, wie Distickstofftrioxid oder Distickstoffpentoxid, scheinen in der vom Menschen unbelasteten Atmosphäre höchstens in der Form von Reaktionszwischenprodukten vorzukommen.

2.2 Menschenbedingte Quellen

Der weitaus grösste vom Menschen verursachte Anteil der NO_x-Emissionen stammt aus den Verbrennungsprozessen von Erdölprodukten, Naturgas, Kohle und Holz. Geringere Emissionen entstammen industriellen Prozessen, wie zum Beispiel der Salpeterherstellung, und landwirtschaftlichen Tätigkeiten. 1968 wurden in Amerika $18{,}7 \cdot 10^6$ Tonnen NO_x emittiert: davon etwa 40 Prozent vom Verkehr (zu 90 Prozent Motorfahrzeugverkehr), 50 Prozent von der Energiegewinnung und etwa 10 Prozent von industriellen Prozessen sowie von der Land- und Forstwirtschaft (10). Die Gesamtemission war 1969 in der Bundesrepublik Deutschland rund zehnmal kleiner; der prozentuale Anteil der einzelnen Quellengruppen war mit über 50 Prozent für den Verkehr gegenüber den USA leicht verschoben (12). Über die NO_x-Konzentrationen in den Abgasen verschiedener Verbrennungsanlagen geben *van Haut* und *Stratmann* (15) einige Zahlen: Kraftfahrzeuge emittieren 20 bis 2000 ppm, Kraftwerke 400 bis 700 ppm, Boiler und Erhitzer 100 bis 500 ppm, Müllverbrennung 50 bis 150 ppm und der Haushalt 15 bis 50 ppm NO_x.

Werden in Verbrennungsprozessen Temperaturen von über 1093 °C erreicht, so bildet sich aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Verbrennungsluft Stickstoffmonoxid (10):



$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$$

Dies ist eigentlich eine Gleichgewichtsreaktion, die sich aber je nach Kammerbedingungen zugunsten des Stickstoffmonoxides verschieben kann. Hohe Temperaturen einerseits verhindern weitgehend eine weitere Oxidation des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid, anderseits verunmöglicht eine schnelle Abkühlung der Temperaturen in der Brennkammer eine Rückbildung in die molekularen Ausgangsprodukte. Ein kleinerer Anteil der NO-Fraktion wird während des Ausstosses und Verdünnungsprozesses nach einer Reaktion mit Sauerstoff in NO_2 umgewandelt.

Die zur Bildung von Stickstoffdioxid führenden Reaktionen, die sich bei Smogsituationen abspielen, sind äusserst kompliziert und die entwickelten Modelle noch ziemlich spekulativ, so dass hier nur auf den Artikel von *Haagen-Smit* und *Wayne* (14) verwiesen werden soll.

Die Kontrolle der Stickstoffoxid-Emissionen sollte an ihrem Entstehungsort erfolgen (10). Dies bedeutet, dass entweder die Verbrennungstemperatur herabgesetzt oder der verfügbare Sauerstoff eingeschränkt werden sollte. Dies gilt für Öfen wie auch für Motoren, wobei bei Kraftfahrzeugen zudem katalytische Prinzipien angewandt werden könnten.

Abschliessend ist noch zu betonen, dass die natürlich entstehenden Stickstoffoxidmengen, bezogen auf eine weltweite Basis, die vom Menschen produzierten um ein Vielfaches übersteigen. Der Beitrag des Menschen ist aber dennoch besorgniserregend, da sich diese Emissionen auf bewohnte und genutzte Regionen konzentrieren (10).

3. NO_x-Konzentrationen der Luft

3.1 Unberührte und ländliche Gebiete

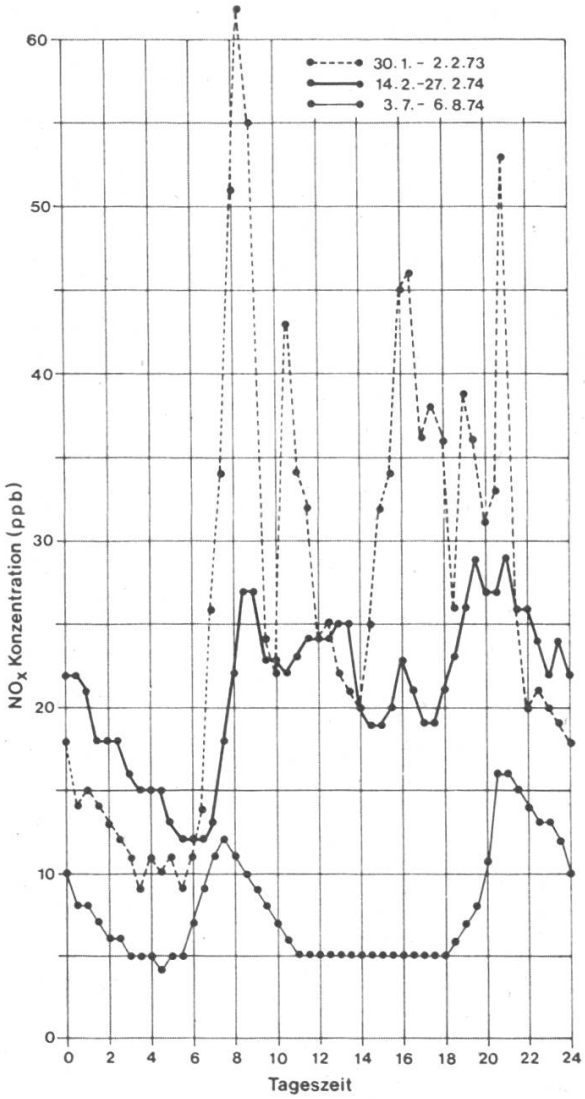
Die Angaben über die NO_x-Konzentrationen in unberührten, ländlichen Gebieten schwanken stark. Der Grund dafür liegt in klimatisch-meteorologischen Faktoren zur Zeit der Messung, in den unterschiedlichen Messmethoden [NO_2-Bestimmungen die gleichzeitig und am selben Ort mit verschiedenen Geräten durchgeführt wurden, unterscheiden sich bis zu einem Faktor 3 (10)] und vor allem im Grad der «Unberührtheit» der Region. Ripperton et al. (28) kommen in ihren mehrmonatigen Messungen im Piedmont und in den Appalachen der USA, je nach der Höhe über Meer bzw. der Erdoberfläche, auf Durchschnittswerte von 5 bis 8 ppb[3] für NO_2 und 2 bis 3 ppb für

[3] 1 ppb = 1 part per billion (= 0,001 ppm), $1:10^9$

NO. Für Florida, Hawaii und Massachusetts geben andere Autoren (zitiert in 28) NO_2-Mittel von 1 bis 1,5 ppb an; in Panama bewegen sich die NO_2-Konzentrationen im Bereich 0,5 bis 5 ppb.

Bei den NO_2-Konzentrationen lässt sich ein diurnaler Rhythmus feststellen. Diese Variationen sind an klaren Tagen stärker ausgeprägt als an bedeckten, dafür sind an bewölkten Tagen, wegen der geringeren vertikalen Luftumschichtung und niedrigeren Ozonkonzentrationen, die Durchschnittsmittel der NO_2-Konzentrationen höher. Nach mittleren, relativ stabilen nächtlichen NO_2-Mengen steigen die Konzentrationen zwischen 6 und 8 Uhr zu einem ersten Maximum an, fallen dann ab und erreichen zwischen 14 und 16 Uhr ein Minimum; bis etwa 20 Uhr stellt sich ein zweites Maximum ein, worauf nach einem langsamen Abgleiten die nächtlichen Werte erreicht werden. Dieser von Ripperton et al. (28) festgestellte Tagesgang entspricht im Prinzip den in den Städten beobachteten Vorgängen, wenn auch auf einer bedeutend tieferen Konzentrationsstufe. Die genannten Autoren vermuten in den tagsüber ansteigenden Ozonkonzentrationen die Ursache der NO_2-Abnahme.

Eigene mit einem Technicon Auto-Analyser IV (nach einer von *Lyshkow* [23] modifizierten Methode von Saltzman) durchgeführte NO_x-Messungen in Birmensdorf bei Zürich ergaben ebenfalls einen diurnalen Tagesgang (Abbildung 1). Gemessen wurden im Winter Werte von 20 bis 40 ppb NO_x, im Sommer zwischen 5 und 25 ppb. Die Tagesmittel lagen deutlich über denen einer unberührten Region, da sich unsere Messstelle in einem bewohnten Gebiet und in etwa 300 m Entfernung von einer stärker befahrenen Strasse befindet. Sie liegt aber im Lee der Emissionsquellen, dagegen wirkt sich bei lokalen Inversionen die Lage der Messstelle in einer Senke negativ aus. Ein Vergleich mit städtischen Werten (siehe 3.2) zeigt, dass sich unsere Messstelle jedoch in einer durchaus ländlichen Region befindet. Es wurde versucht, die Autos als Ursache des morgendlichen und abendlichen Konzentrationsanstiegs auszuschliessen, indem auf dem nahen Üetliberg (880 m ü. M.), weitab vom Verkehr, NO_x-Messungen durchgeführt wurden. Die Messwerte liessen jedoch keine zwingenden Aussagen zu. Die Tagesmittelwerte lagen dort zwischen 18 und 23 ppb NO_x, also vergleichbar mit den Sommerwerten von Birmensdorf (600 m ü. M.), die Halbstundenmittel zeigten aber einen anderen Tagesgang als die Messungen in Birmensdorf und den Appalachen Amerikas: Auf dem Üetliberg wurde ein Maximum gegen Mittag erreicht, während das absolute Minimum am Morgen und ein weiteres relatives Minimum am Abend auftraten (Abbildung 2). Bei diesen eigenen Messungen muss jedoch beachtet werden, dass nur wenige kurzzeitige Untersuchungen vorliegen.



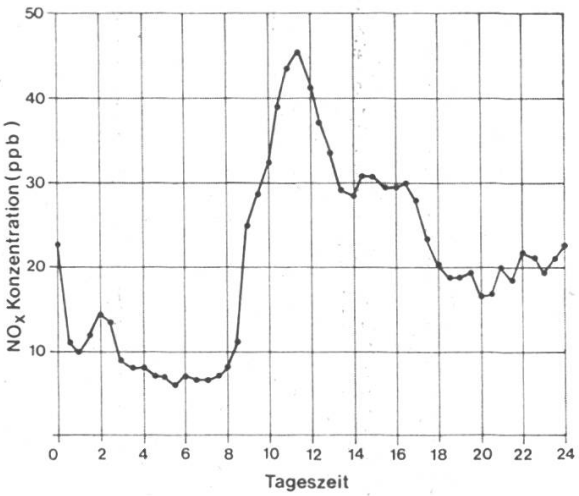


Abbildung 2. Tagesgang der NO_x-Konzentrationen auf dem Uetliberg (Durchschnittswerte kontinuierlicher Messungen an 4 Tagen im September 1973).

Abbildung 1. Tagesgang der NO_x-Konzentrationen in Birmensdorf (Halbstunden-Durchschnittswerte kontinuierlicher Messungen).

3.2 Städtische Gebiete

Die umfangreichsten Daten über NO_2- bzw. NO_x-Konzentrationen stammen aus den USA. Viel von diesem Material ist dem EPA-Bericht (10) zu entnehmen. Die kontinuierlichen Messungen in den verschiedensten Städten Amerikas erbrachten, dass NO-Spitzenwerte von mehr als 1 ppm «normal» sind, dass aber die NO_2-Konzentrationen meistens unter 0,5 ppm bleiben. Im Jahresdurchschnitt erreichen die USA-Städte Tagesmittel im Bereich 0,02 bis 0,2 ppm NO_2. Van Haut und Stratmann (15) zitieren *Georgii,* der für die Industriegebiete Frankfurts Konzentrationen um 0,06 ppm NO_2 und für die Vororte und Stadtrandgebiete 0,02 bis 0,03 ppm angibt. Im gleichen Bereich von 0,02 bis 0,03 ppm NO_2 liegen nach einer einmonatigen Messreihe auch die Werte eines Wiener Aussenbezirkes (3), wobei Spitzenwerte von 0,1 bis 0,12 ppm auftraten. Eher etwas kleiner waren die Konzentrationen in Paris. Nach *Chovin* (7) betrug 1971 das durchschnittliche Stunden-

mittel 0,015 ppm NO_2 (29,6 $\mu g/m^3$). In 21 Städten der Tschechoslowakei liegen die Tagesmittel nach einer mehrjährigen Messreihe bei 0,09 ppm NO_x (*Spurny* und *Lochmanova,* zitiert in 15). Beim Vergleichen dieser Messwerte muss berücksichtigt werden, dass sich sowohl die Messperiode wie die Messmethodik voneinander unterscheiden.

Über die Stickstoffoxidbelastung von Schweizer Städten liegen erst wenige Daten vor. In Zürich wurde von *Müller* (27) für die Jahre 1963 bis 1965 ein Mittelwert von 0,023 ppm NO_2 errechnet; das höchste Stundenmittel betrug 0,06 ppm. An einer der drei Messstellen lag die mittlere NO_2-Konzentration bei 0,03 ppm und war somit mit den Immissionen der amerikanischen Städte Cincinnati (503 000 Einwohner) 0,03 ppm und Washington (764 000 Einwohner) 0,032 ppm vergleichbar. Interessant ist ferner Müllers Feststellung, dass die NO_2-Konzentrationen in sehr grossen Städten mit steigender Einwohnerzahl nur noch sehr schwach zunehmen, dass aber in kleineren Städten dieser Zuwachs an Belastung bedeutend grösser sein kann. Für die kleineren Ortschaften Spreitenbach und Turbenthal gibt Müller Durchschnittskonzentrationen von 0,006 und 0,009 ppm, für Baden 0,016 ppm an. In Lausanne wurden von *Jaccard* et al. (19) im Sommer Tagesmittel von 0,0161 und im Winter von 0,0177 ppm NO_2 gemessen.

Die NO- und NO_2-Konzentrationen sind beide einer ausgesprochenen täglichen Schwankung unterworfen, die stark von der Sonnenstrahlung (UV) und dem Grad der atmosphärischen Durchmischung abhängt. Die NO_2-Konzentrationen werden in den Städten auch massgebend von der Dichte des Motorfahrzeugverkehrs beeinflusst (3, 10). Müller (27) konnte aber für Zürich und Umgebung keinen signifikanten linearen Zusammenhang zwischen Verkehrsdichte und NO_2-Konzentration nachweisen.

Vor dem Sonnenaufgang sind die NO- und NO_2-Konzentrationen relativ stabil und liegen etwas über dem täglichen Minimum. Mit dem Ansteigen der menschlichen Aktivitäten zwischen 6 und 8 Uhr erhöhen sich die NO-Konzentrationen. Sobald genügend UV-Energie vorhanden ist, wird das NO in NO_2 umgesetzt, bis nur noch geringe NO-Mengen vorhanden sind. NO_2-Konzentrationen erreichen daher zwischen 7 und 9 Uhr ein Maximum und nehmen dann aber infolge der ansteigenden Oxidantienkonzentration, die gegen Mittag ihr Maximum erreicht, ab. Tagsüber reagieren die meisten Stickstoffoxide mit Ozon und unverbrannten Kohlenwasserstoffen, so dass ihre Konzentration zwischen 14 und 16 Uhr minimal wird. Darauf wird bis 20 Uhr ein zweites Maximum erreicht, da in dieser Zeit die Sonnenstrahlung nachlässt, die atmosphärische Stabilität zunimmt und der Motorfahrzeugververkehr ansteigt. Bis Mitternacht fallen dann die NO- und NO_2-Konzentrationen wieder auf ihre nächtlichen Werte ab (vergleiche 10). Dieser generelle Tagesgang scheint für Zürich wiederum nur mit Einschränkungen zu stimmen und von den örtlichen Verhältnissen abzuhängen; gemeinsam war allen Messstellen der NO_2-Konzentrationsanstieg um 18 Uhr (27).

Neben diesen typischen Tagesgängen können auch jahreszeitliche Schwankungen beobachtet werden (10). So zeigen die NO-Konzentrationen im Spätherbst und Winter deutlich höhere Werte als im Frühling und Sommer. Für die NO_2-Konzentrationen konnten bis anhin noch keine bestimmten jahreszeitlichen Trends nachgewiesen werden.

4. Auswirkungen auf Pflanzen

In der freien Natur sind die Auswirkungen von Stickstoffoxiden auf die Pflanzen nur selten zu beobachten und auf diese zurückzuführen. Dies vor allem darum, weil die zurzeit vorkommenden Immissionskonzentrationen, sieht man von gelegentlich in der Nähe von Salpetersäure- und Düngemittelfabriken durch Fehlmanipulation bedingten Konzentrationen ab, nicht ausreichen, um sichtbare Symptome an Pflanzen zu verursachen (vergleiche zum Beispiel 24). Dazu kommt, dass die sichtbaren Auswirkungen von denjenigen, welche durch das 1,5- bis 5mal giftigere SO_2 hervorgerufen werden, nicht zu unterscheiden sind (15). Die hier besprochenen phytotoxischen Auswirkungen von Stickstoffoxiden, vorwiegend NO_2, wurden alle in kontrollierten Begasungsversuchen erzielt. Bei der gesamthaften Beurteilung der verschiedenen Untersuchungen muss berücksichtigt werden, dass die spezifischen Versuchsbedingungen (Pflanzenrasse, -alter, Licht, Temperatur usw.) stark variierten.

Die pflanzliche Reaktion auf eine Stickstoffoxidbelastung hängt neben der Konzentration und der Einwirkungsdauer auch von dem Produkt dieser Parameter, der Dosis, ab. Stark verallgemeinernd kann gesagt werden, dass bei einer akuten Belastung, das heisst einer nur für kurze Zeit einwirkenden relativ hohen Konzentration, meistens sichtbare Blattnekrosen entstehen. Bei einer chronischen Belastung, das heisst einer langfristig einwirkenden relativ niedrigen Konzentration, treten dagegen eher Chlorosen oder dem Auge verborgene Stoffwechseländerungen auf. In Tabelle 1 sind die von verschiedenen Forschern durchgeführten Begasungsversuche nach steigender Schadgasdosis geordnet zusammengestellt. Betrachtet man die auftretenden Symptome, so stellt man einerseits fest, dass bei einer Pflanzenart eine grössere Dosis nicht unbedingt zu grösseren Schäden führt und dass anderseits bei ähnlicher Dosis die verschiedenen Pflanzen unterschiedlich reagieren. Van Haut und Stratmann (15) ermittelten empirisch anhand der geschädigten Blattfläche begaster Pflanzen eine relative NO_2-Resistenz. Von dieser subjektiv erarbeiteten Resistenzreihe übernehmen wir die Angaben über Forstpflanzen (Tabelle 2). Landwirtschaftliche und gärtnerische Pflanzen sowie Zierpflanzen wurden hier weggelassen; über diese Gruppen finden sich weitere Angaben bei *Taylor* und *MacLean* (32).

Tabelle 1. Auswirkungen von NO_2 auf die Vegetation

Dosis ppm.h	*Konzentration ppm*	*Einwirkungs-dauer h, d*	*Pflanzenart*	*Symptome*	*Autor*
1—3	1—3	1 h	Ackerbohne	reversibles Anschwellen der Chloroplasten-Thylakoide	40
3,2—11,6	1,6—5,8	2 h	Luzerne, Hafer	reversible Hemmung der Photosyntheserate (10—50 %)	17
21,7	2,5	8,6 h	Tabak	Spitzen- und Randnekrosen an Blättern	31
24—32	3—4	8 h	Bohne	Blattnekrosen	13
30	30	1 h	Luzerne, Rübe, Roggen, Lattich	Blattnekrosen	2
24—48	6	4—8 h	Bohne, Erbse, Luzerne	Blattnekrosen	8
48	1	48 h	Baumwolle, Bohne, Endive	Blattnekrosen	16
73,5	3,5	21 h	Baumwolle, Bohne, Endive	Blattnekrosen bei Baumwolle und Bohne, Blätter bei Endive ganz nekrotisiert	16
100	100	1 h	Kartoffel, Hafer	Abwurf der Kartoffelblüten, Knicken der Haferhalme	8
79,2—150,5	0,33	10—19 d	Pinto-Bohne	Erhöhung des Chlorphyllgehaltes pro Gewichtseinheit (dunklere Blattfarbe), Abwärtskrümmen der Blätter	31
120	0,5	10 d	Tomate	allgemeine Wachstumszunahme, aber Frischgewichtsabnahme	29
80—200	20—50	4 h	diverse Unkräuter	Blattverfärbungen und wachsiges Aussehen	26
33,6—327,3	0,14—0,62	10—22 d	Tomate	Erhöhung des Chlorphyllgehaltes pro Gewichtseinheit (dunklere Blattfarbe), Abwärtskrümmen der Blätter	31
222	0,25	37 d	Tomate	vorzeitiges Altern der Blätter mit nachfolgendem Blattfall	29
250	250	1 h	Citrus spp.	schnelles Welken, gefolgt von Blattfall	25
294	0,25	49 d	Tomate	allgemeine Wachstumszunahme, aber Frischgewichtsabnahme	29
420	0,5	35 d	Navel-Orangen	Blattchlorosen und -fall	35
768	0,25	128 d	Tomate	allgemeine Wachstumseinbusse, verminderte Gesamternte, etwas frühere Fruchtreife	29

Tabelle 1. Auswirkungen von NO_2 auf die Vegetation (Fortsetzung)

Dosis ppm.h	*Konzentration ppm*	*Einwirkungs-dauer h, d*	*Pflanzenart*	*Symptome*	*Autor*
1000	1000	1 h	Zuckerrübe	Verminderung des Frischgewichts um 30 Prozent	8
2—2000	10—250	0,2—8 h	div. Zierpfl. Citrus spp.	Blattrand- und Interkostalnekrosen	34
417,6—1720	0,06—0,25	290 d	Navel-Orangen	Ertragseinbussen durch vorzeitigen Fruchtfall und Verminderung der Fruchtzahl und des Fruchtgewichts	35
800—1600	200	4—8 h	Citrus spp.	schnelles Welken, gefolgt von Blattfall	25

Tabelle 2. Empirische NO_2-Resistenz, gemessen an der Blattempfindlichkeit (gekürzt aus 15)

Resistenzgruppe	Laubbäume	Nadelbäume
empfindlich	Weissbirke *(Betula pendula)* Apfelwildling *(Malus silvestris)* Birnenwildling *(Pirus communis)*	Europäische Lärche *(Larix decidua)* Japanische Lärche *(Larix kaempferi)*
mittelempfindlich	Fächerahorn *(Acer palmatum)* Spitzahorn *(Acer platanoides)* Sommerlinde *(Tilia platyphyllos)* Winterlinde *(Tilia cordata)*	Nikkotanne *(Abies homolepis)* Weisstanne *(Abies alba)* Scheinzypresse *(Chamaecyparis lawsoniana)* Weissfichte *(Picea glauca)* Blaufichte *(Picea pungens)*
relativ unempfindlich	Hainbuche *(Carpinus betulus)* Blutbuche *(Fagus silvatica «atropunicea»)* Ginkgo *(Ginkgo biloba)* Stieleiche *(Quercus robur)* Robinie *(Robinia pseudacacia)* Schwarzer Holunder *(Sambucus nigra)* Bergulme *(Ulmus glabra)*	Schwarzkiefer *(Pinus nigra)* Legföhre *(Pinus mugo var.)* Eibe *(Taxus baccata)*

4.1 Sichtbare Auswirkungen

Die sichtbaren Auswirkungen einer akuten oder chronischen Stickstoffoxidbelastung lassen sich in der Regel nicht ohne weiteres erkennen. Sieht man von gewissen Nuancen in den Zwischenstadien der Erkrankung ab, so gleichen die NO_x-Schadbilder denen von SO_2. Die Symptome manifestieren sich vorwiegend an den Assimilationsorganen. Anfangs treten diffus graugrüne, eventuell auch schwach bräunliche Flecken auf. Diese trocknen rasch ein und bleichen je nach Pflanzenart entweder elfenbeinfarben aus oder verfärben sich rot-, seltener schwarzbraun. Die Nekrosen treten bei den Dikotyledonen meistens an den Blatträndern oder in den Interkostalfeldern auf; bei den Monokotyledonen gehen die Schädigungen hauptsächlich von der Blattspitze aus oder beginnen kurz danach. Die meisten Koniferen zeigen, ausgehend von der Nadelspitze, oft sich bis zur Basis erstreckend, rotbraune Verfärbungen (vergleiche die ausgezeichneten Farbtafeln in 15 und 32).

Üblicherweise tritt bei einer NO_2-Exposition ein Chlorophyllverlust auf. In den Pigmenten aus NO_2-geschädigten Blättern konnten *Kändler* und *Ullrich* (20) neben der Verminderung des Chlorophylls und der Zerstörung des Karotins, das Auftreten eines für Stickstoffdioxidbelastung spezifischen Abbauproduktes des Chlorophylls nachweisen. Diese Pigmentänderung kann nach ihnen zur Differenzierung von akuten SO_2- und NO_2-Schädigungen benutzt werden. Ihre Resultate wurden später von *Lopata* (22) bestätigt, der sich vor allem mit den Stomaten und dem Wasserverlust begaster Pflanzen beschäftigte. Der diagnostische Wert dieser Methode bleibt jedoch noch offen, da zur Ermittlung kurzzeitige Begasungen mit Konzentrationen von 0,1 bis 1 Prozent NO_2 verwendet wurden. Nach Taylor und *Eaton* (31) nimmt jedoch der Chlorophyllgehalt pro Gewichtseinheit bei einer kontinuierlichen Begasung von Pinto-Bohnensämlingen zu.

Eine Belastung von 19 Tagen mit 0,33 ppm NO_2 bewirkt neben der dunkleren Farbe auch ein Abwärtskrümmen der Blätter, Nekrosen traten dagegen keine auf. Ähnlich verhielten sich auch Tomatensämlinge.

Bei Zitrusgewächsen treten gewöhnlich vor dem Fruchtfall Welkeerscheinungen und Chlorosen auf, ohne dass es zur Ausbildung von Nekrosen (25, 35) kommt. Diese Erscheinungen sind um so stärker und schneller ausgeprägt, je grösser die Schadgaskonzentrationen sind. *Czech* und *Nothdurft* (8) erreichten durch eine NO_2-Begasung von 100 ppm über eine Stunde bei Kartoffelpflanzen das Abwerfen der Blüten und bei Hafer das Knicken der Halme.

Das Wachstum und der Ertrag von Pflanzen wird von Stickstoffoxiden auch beeinflusst. Diese Effekte sind in einem Schadengebiet aber oft nicht erkennbar, da unbelastete Vergleichspflanzen fehlen; wir kommen deshalb im nächsten Abschnitt darauf zurück.

4.2 Unsichtbare Auswirkungen

Unter unsichtbaren Auswirkungen eines Schadgases verstehen wir die von blossem Auge nicht erkennbaren Effekte. Die Stickstoffoxide beeinträchtigen nicht nur Blätter oder ganze Pflanzen, sondern schädigen oft zuerst, ohne äussere Symptome zu entwickeln, die kleinsten pflanzlichen Einheiten, nämlich die Zellen und die Zellorganellen bzw. die sich in ihnen abspielenden Stoffwechselvorgänge.

NO und NO_2 gelangen wie zum Beispiel SO_2 vorwiegend über die Spaltöffnungen in die Pflanze und wechseln damit von einer gasförmigen in eine wässerige Phase. Dies kann zu einer pH-Änderung in oder um die betroffenen Zellen führen, oder es kommt gar zu chemischen Reaktionen mit Pflanzeninhaltstoffen. Enzymatische *in vitro*-Untersuchungen zeigten, dass einmolare salpetrige Säure die β-Amylase von Gerste inaktivierte. Die Autoren, *Weill* und *Caldwell* (39), vermuten die Oxidation essentieller Sulfhydrilgruppen als Ursache dieser Inaktivierung.

Bei der Ackerbohne konnten *Wellburn* et al. (40) nach einer einstündigen Begasung mit 1 bis 3 ppm NO_2 ein reversibles Anschwellen der Chloroplasten-Thylakoide feststellen. Mit ähnlich niedrigen Dosen von NO_2 und NO belasteten *Hill* und *Bennet* (17) Luzerne und Hafer. Die Folge war eine reversible Hemmung der Photosyntheserate um 10 bis 50 Prozent. Nach Ansicht der Autoren muss dies auf einer direkten Wirkung auf die CO_2-Assimilation beruhen, da die Spaltöffnungen nicht beeinträchtigt waren.

Langzeitbegasungen über eine ganze Vegetationsperiode mit niedrigen Konzentrationen, wie sie *Spierings* (29) an Tomaten und *Thompson* et al. (35) an Navel-Orangen durchführten, brachten eine allgemeine Wachstumsdepression und einen Ernterückgang. Bei kurzfristigeren Versuchen wurden an Pinto-Bohnen Frisch- und Trockengewichtsabnahmen der Blätter beobachtet (31). Im Gegensatz dazu wurde bei der Sonnenblume eine Zunahme des Längenwachstums und des Blatttrockengewichtes gefunden (11).

4.3 Andere Einflüsse

Bezüglich der Anfälligkeit der Stickstoffoxide bestehen grosse Unterschiede zwischen verschiedenen Pflanzenarten, ja sogar zwischen Varietäten, Kulturformen oder Klonen einer Art (siehe unter anderem 15, 24). Ein entscheidender Einfluss ist deshalb den genetischen Faktoren zuzuschreiben. Das Entwicklungsstadium oder das Alter einer Pflanze ist ein weiterer biologischer Faktor. Beim Getreide zeigt nur eine NO_x-Belastung während der Blüte einen negativen Einfluss auf den Körnerertrag; beim Rettich liegt hingegen das kritische Entwicklungsstadium zur Zeit der Wurzelentwicklung (15). Auch das Blattalter hat eine entscheidende Bedeutung. Beim Tabak sind nur die jüngsten Blätter für Nekrosen anfällig (15); dies trifft auch für die sich entwickelnden oder wachsenden Nadeln von Koniferen zu, während

beim Löwenzahn, der kleinblütigen Malve und anderen die mittelalten Blätter am empfindlichsten sind; dagegen ist die Anfälligkeit bei der Sonnenblume, dem einjährigen Rispengras und anderen bei den mittelalten und alten Blättern ungefähr gleich (2).

Es ist anzunehmen, dass auch klimatische und edaphische Faktoren die Empfindlichkeit der Pflanzen gegen die Stickstoffoxide beeinflussen, wie dies für andere Schadgase schon bewiesen wurde. Für die Stickstoffoxide fehlen zurzeit noch genügend Untersuchungen dazu. Nach *Benedict* und *Breen* (2) vermindert eine geringe Bodenfeuchtigkeit die Empfindlichkeit verschiedener Unkräuter gegen NO_2. Bei Tabak konnte durch eine geringe Stickstoffversorgung ebenfalls eine Herabsetzung der NO_2-Empfindlichkeit beobachtet werden (38). Einige Anhaltspunkte liegen auch für den Einfluss der Tageszeit vor, doch scheint die Anfälligkeit verschiedener Pflanzen recht unterschiedlich zu sein; für Roggen waren die Schädigungen zur Mittagszeit am grössten, bei Hafer und Zuckerrüben war jedoch eine nächtliche Begasung am schädlichsten (8, 15).

Ein anderer äusserer Faktor, der berücksichtigt werden muss, sind weitere in der Atmosphäre vorhandene Schadstoffe. Nach *Matsushima* (zitiert in 24) verursachen Gemische von NO_2 und Ozon weniger Schädigungen an Tomaten und Paprika als analoge Begasungen mit den einzelnen Komponenten; an verschiedenen Gartengemüsearten konnte er aber mit Gemischen von NO_2 und SO_2 zumindest eine additive Wirkung erzielen. Es zeigte sich auch, dass die Expositionsfolge eine gewisse Rolle spielt. Wurde zuerst mit SO_2 begast und dann mit NO_2, so war der Grad der Schädigung höher als bei einer umgekehrten Folge oder einer gemeinsamen Exposition. Die additive oder synergistische Wirkung von Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid scheint für die meisten Pflanzenarten zu gelten.

Tingey et al. (37) begasten während 4 Stunden Tomaten, Radieschen, Hafer, Tabak, Pinto-Bohnen und Soya mit Konzentrationen von 0,05 bis 0,25 ppm NO_2 bzw. SO_2. Für die Einzelkomponenten wurden unter 2 ppm NO_2 und 0,5 ppm SO_2 keine Blattschädigungen erhalten; die aus den Doppelbegasungen mit den vielfach niedrigeren Konzentrationen resultierenden Schadsymptome glichen denen, die in städtischen Regionen gefunden werden. Zu ähnlichen Resultaten kamen *Dunning* et al. (9). Additive und synergistische Wirkungen konnten *Bull* und *Mansfield* (5) ebenfalls im sogenannt «unsichtbaren» Bereich feststellen. Bei Begasungen von Erbsen mit Konzentrationen von 0,05 bis 0,25 ppm beider Gase erzielten sie eine 10- bis 50prozentige Hemmung der Photosyntheserate. Bei umfangreichen Experimenten mit zweistündigen Begasungen mit 0,5 bis 11 ppm SO_2 und 0,1 bis 5 ppm NO_2 konnte hingegen bei den verschiedensten Wüstenpflanzen keine synergistische Schadwirkung nachgewiesen werden (18).

5. Folgerungen

Vergleicht man die in ländlichen Gebieten und Städten gemessenen Tagesmittel von 0,01 bis 0,2 ppm NO_2 mit den je nach Einwirkungsdauer stark variierenden Konzentrationen von 0,1 bis 1000 ppm der Begasungsversuche, so muss die Wahrscheinlichkeit einer direkten Wirkung von NO_2 im Freiland auf die Vegetation als sehr gering eingeschätzt werden. Diese Auffassung wird von den meisten Forschern geteilt (zum Beispiel 24, 36, 37). Einigkeit herrscht aber auch darüber, dass die zurzeit in den Städten und deren Umgebung auftretenden Konzentrationen an NO_2 wegen ihrer indirekten Wirkung auf die Pflanzen von Bedeutung sind. Unbestrittenermassen führt NO_2 in der Atmosphäre zu photochemischen Reaktionen und bildet Ozon und Peroxyacylnitrate, zwei sogenannte sekundäre Luftverunreinigungen, deren Pflanzenschädlichkeit in Amerika und Europa reichlich dokumentiert ist (vergleiche zum Beispiel 21 und 32). Im weiteren zeigen die Begasungsversuche mit NO_2 und SO_2 deutlich, dass sich die beiden Luftverunreinigungen in ihrer Wirkung verstärken. Tingey et al. (37) weisen anhand gemessener NO_2- und SO_2-Konzentrationen amerikanischer Städte und ihrer Doppelbegasungsexperimente auf diese Gefahr hin. Effektive Minderungen des Dickenwachstums von Stroben und Tulpenbäumen in der Nähe einer NO_x- und SO_2-emittierenden Munitionsfabrik konnten *Stone* und *Skelly* (30) nachweisen; es gelang ihnen sogar dendrochronographisch die Produktionsschwankungen der Fabrik zu verfolgen.

Zur Verhinderung zukünftiger pflanzenschädlicher Einwirkungen von Stickstoffoxiden sollten Richt- und Grenzwerte erlassen werden, da, wie die Vergangenheit gezeigt hat, nur über eine indirekte Immissionskontrolle eine Drosselung der Emission erreicht werden kann. Bei der Festlegung dieser Werte müssen vor allem auch die von den Stickstoffoxiden verursachten indirekten Folgen einschliesslich die synergistischen Wirkungen mit Schwefeldioxid und die Bildung sekundärer Luftverunreinigungen berücksichtigt werden. Diesen Umständen tragen die bestehenden und vorgeschlagenen Grenzwerte in den USA, der Bundesrepublik Deutschland und Japan Rechnung. MacLean (24) berücksichtigte für eine doppellogarithmische Darstellung sämtliche in Begasungsexperimenten verwendeten NO_2-Konzentrationen und Einwirkungszeiten, ermittelte die Schwellenwertkurven für das Absterben der Pflanzen, die Ausbildung von Blattnekrosen und die Wirkungen auf den Stoffwechsel und den Ertrag und trug schliesslich die Grenzwerte ein (vergleiche Abbildung 3). Er konnte so zeigen, dass sowohl der bestehende Jahresmittelgrenzwert der USA von 0,1 mg/m³ NO_2 (0,055 ppm) und das zulässige 24-Stunden-Mittel von 0,25 mg/m³ (0,135 ppm) wie auch der in der Bundesrepublik Deutschland (BRD) vorgeschlagene Halbstundenwert der Maximalen Immissionskonzentrationen (MIK) für NO_2 von 0,8 mg/m³ (0,425 ppm) einen genügenden Schutz für die Vegetation darstellen. Der in

Japan vorgeschlagene 24-Stunden-Mittelwert von 0,04 mg/m³ NO_2 (0,02 ppm) ist sehr tief und muss im Zusammenhang mit den dort vorhandenen Smogproblemen gesehen werden. Der in der BRD vorgeschlagene MIK-Wert von 0,35 mg/m³ (0,185 ppm) für einen etwa sechsmonatigen Vegetationsperioden-Mittelwert liegt über der Schwellenwertkurve für Stoffwechsel- und Wachstumsreaktionen, dürfte aber noch zu keinen Blattnekrosen führen.

Für die Schweiz scheint es mir sinnvoll, vorerst die Grenzwerte von Deutschland zu übernehmen, um in Europa zu möglichst einheitlichen Grenzwerten zu kommen. Immerhin sollte die Gesetzgebung so flexibel sein, die Normen nach dem jeweiligen Stand der Wissenschaften anzupassen. Ferner sind Untersuchungen der höchstzulässigen Überschreitung der Grenzwerte notwendig.

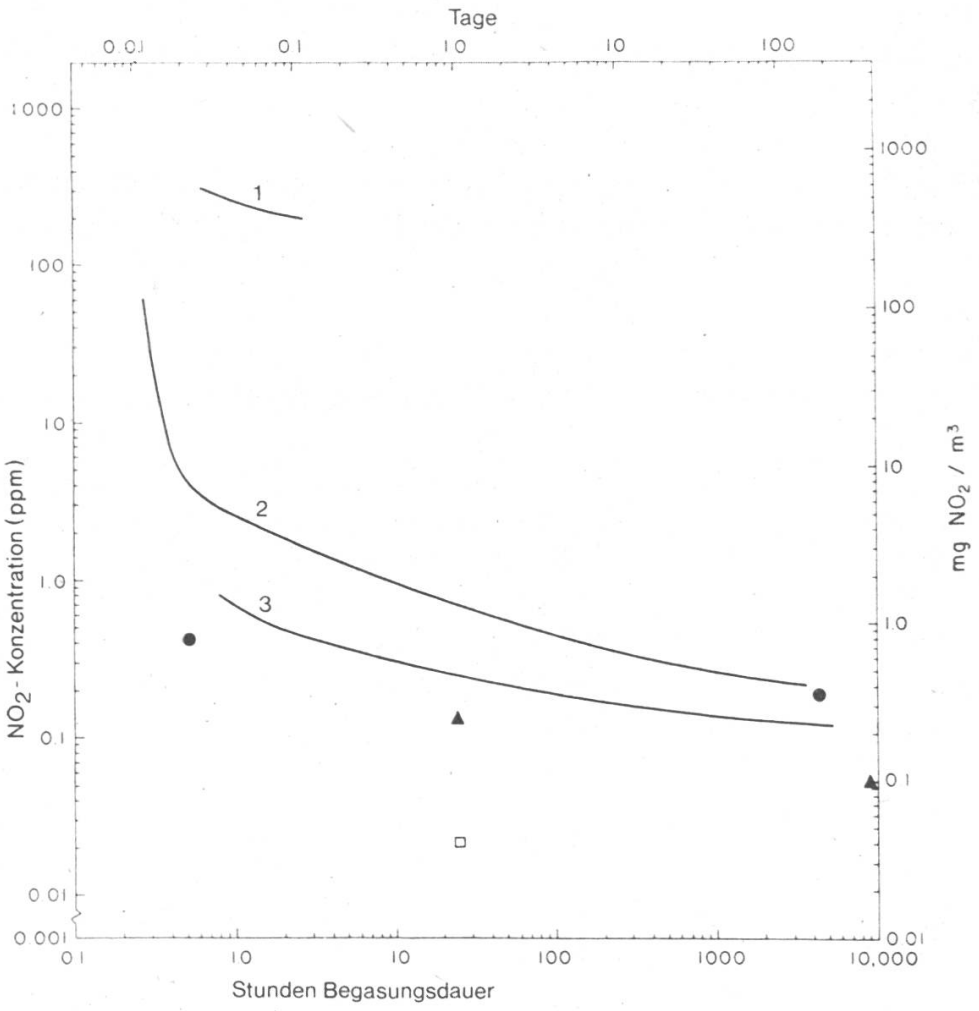


Abbildung 3. Bestehende und vorgeschlagene NO_2-Immissionsgrenzwerte und Schwellenwertkurven für pflanzliche Reaktionen in bezug auf die NO_2-Konzentrationen und die Begasungsdauer (nach MacLean*, 24).

1 Schwellenwertkurve für das Absterben von Pflanzen

2 Schwellenwertkurve für Blattnekrosen

3 Schwellenwertkurve für Stoffwechsel- und Wachstumsreaktionen

□ NO_2-Grenzwert in Japan (vorgeschlagen)

● MIK-Wert für NO_2 zum Schutze der Vegetation in der BRD (vorgeschlagen)

▲ Air Quality Standards für NO_2 in den USA (bestehend)

* D. C. MacLean sei für die freundliche Überlassung dieser Abbildung gedankt.

Résumé

Dans la première partie nous donnons des informations sur les sources et les mécanismes de formation des gaz nitreux ainsi que sur les concentrations mesurées dans les régions urbaines et autres. Dans la deuxième partie nous résumons les effets des gaz nitreux sur la base d'expériences contrôlées, utilisant des émanations de dioxyde d'azote. Dans la plupart des cas, des lésions aigües se manifestent chez les dicotylédones par des taches diffuses gris-vert qui pâlissent ou prennent une couleur foncée, selon l'espèce; le liseré des feuilles ainsi que le champ intercostal sont particulièrement endommagés. Par contre les monocotylédones et les conifères présentent des colorations et des nécroses qui partent de l'extrémité des feuilles ou des aiguilles.

Des lésions chroniques se manifestent par des troubles physiologiques généralement invisibles tels que des inhibitions de la photosynthèse, des chutes de croissance ainsi qu'une baisse de la récolte.

Nous avons souligné qu'on trouve dans les zones urbaines des concentrations de gaz nitreux qui ne provoquent guère de lésions lorsqu'ils sont isolés, ce qui n'est plus le cas lorsqu'ils sont combinés à d'autres gaz nocifs, tel que le dioxyde de soufre.

Enfin nous avons mis en évidence l'importance des gaz nitreux dans le processus de formation photochimique des composantes très phytotoxiques du smog, c'est-à-dire l'ozone et le nitrate peroxyacétyle.

Traduction: L. Froidevaux

Literatur

(1) *Altshuller, A. P.*, 1958: Natural sources of gaseous pollutants in the atmosphere. Tellus *10*, 479—492

(2) *Benedict, H. M.*, und *Breen, W. H.*, 1955: The use of weeds as a mean of evaluating vegetation damage caused by air pollution. Proc. 3rd Nat. Air Pollution Symp., Pasadena, Calif., April 18—20, 177—190

(3) *Berner-Moundrea, V.*, 1972: Schwankungen der NO_2-Konzentration in der bodennahen Atmosphäre von Wien. Staub-Reinhalt. Luft *32*, 210—212

(4) Bericht über die Kommissionsarbeit und zum Vorentwurf zum Bundesgesetz über den Umweltschutz. Eidg. Amt für Umweltschutz, Bern

(5) *Bull, J. N.*, und *Mansfield, T. A.*, 1974: Photosynthesis in leaves exposed to SO_2 and NO_2. Nature *250*, 443—444

(6) Bundesgesetz über den Umweltschutz. Vorentwurf. 18. Dezember 1973. Eidg. Kommission für die Ausarbeitung . . .

(7) *Chovin, P.*, 1972: Les pollutants de l'automobile et la qualité de l'air des cités. Pollut. atmos. *54*, 172—176

(8) *Czech, M.*, und *Nothdurft, W.*, 1952: Untersuchungen über Schädigungen landwirtschaftlicher und gärtnerischer Kulturpflanzen durch Chlor-, Nitrose- und Schwefeldioxidgase. Landwirt. Forsch. *4*, 1—36

(9) *Dunning, J. A., Tingey, D. T., Reinert, R. A.*, 1970: Nitrogen dioxide and sulfur dioxide interact to injure horticultural and agronomic crops. Hort. Science *5*, 333

(10) Environmental Protection Agency, 1971: Air quality criteria for nitrogen oxides. Air Pollution Control Office Publication, AP-84, Washington, D. C.

(11) *Faller, N.*, 1972: Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, nitrose Gase und Ammoniak als ausschliessliche S- bzw. N-Quellen der höheren Pflanze. Z. Pflanzenernähr. u. Bodenk. *131*, 120—130

(12) *Frenzel, D.*, 1972: Umweltfreundliche Technik. In: Umweltreport. Schultze, H. (Hrsg.). Umschau-Verlag, Frankfurt a. M., 28—38

(13) *Haagen-Smit, A. J., Darley, E. F., Zaitlin, M., Hull, H.*, und *Noble, W.*, 1952: Investigation on injury to plants from air pollution in the Los Angeles area. Plant Physiol. *27*, 18—34

(14) *Haagen-Smit, A. J.*, und *Wayne, L. G.*, 1973: Atmospheric reactions and scavenging processes. In: Air Pollution. Stern, A. C. (ed.), Vol. 1, 2. Aufl., 146—186

(15) *van Haut, H.*, und *Stratmann, H.*, 1967: Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung von Stickstoffdioxid auf Pflanzen. Schriftenreihe Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz, Essen, H. 7, 50—70

(16) *Heck, W. W.*, 1964: Plant injury induced by photochemical reaction products of propylene-nitrogen dioxide mixtures. JAPCA *14*, 255—261

(17) *Hill, A. C.*, und *Bennett, J. H.*, 1970: Inhibition of apparent photosynthesis by nitrogen oxides. Atmos. Environ. *4*, 341—348

(18) *Hill A. C., Hill, St., Lamb, C.*, und *Barrett, Th. W.*, 1974: Sensitivity of native desert vegetation to SO_2 and to SO_2 and NO_2 combined. JAPCA *24*, 153—157

(19) *Jaccard, G., Pilet, P.-E., Chollet, R.*, und *Baehler, W.*, 1974: Etude de la pollution atmospherique de la ville de Lausanne. 5e rapport à l'intention de la Municipalité, 78 p.

(20) *Kändler, U.*, und *Ullrich, H.*, 1964: Nachweis von NO_2-Schäden an Blättern. Naturwissenschaften *51*, 518

(21) *Keller, Th.*, 1972: Auswirkungen der Motorfahrzeugabgase auf die Vegetation. Eine Literaturübersicht. Schweiz. Z. Forstw. *123*, 372—381

(22) *Lopata, W. D.*, 1971: Kurzzeiteinwirkungen von nitrosen Gasen und Wasserverlust bei höheren Pflanzen, z. T. im Vergleich mit SO_2-Wirkungen. Diss. Univ. Bonn, 144 S.

(23) *Lyshkow, N. A.*, 1965: A rapid and sensitive colorimetric reagent for nitrogen dioxide in air. JAPCA *15*, 481—484

(24) *MacLean, D. C.*, 1974: Nitrogen oxides as phytotoxic air pollutions. 20 p. Preprint: VDI-Kolloquium: Stickstoffoxide. Düsseldorf, 12./13. September 1974

(25) *MacLean, D. C., McCune, D. C., Weinstein, L. H., Mandl, R. H.*, und *Woodruff, G. N.*, 1968: Effects of acute hydrogen fluoride and nitrogen dioxide exposures on citrus and ornamental plants of central Florida. Environ. Sci. Technol. *2*, 444—449

(26) *Middleton, J. T., Darley, E. F.,* und *Brewer, R. F.,* 1958: Damage to vegetation from polluted atmospheres. JAPCA *8,* 9—15

(27) *Müller, Th. Th.,* 1969: Lufthygienische Untersuchungen in Siedlungsgebieten der Region Zürich. Diss. ETH 4442. Juris Druck + Verlag Zürich, 171 S.

(28) *Ripperton, L. A., Kornreich, L.,* und *Worth, J. J. B.,* 1970: Nitrogen dioxide and nitric oxide in non-urban air. JAPCA *20,* 589—592

(29) *Spierings, F. H. F. G.,* 1971: Influence of fumigations with NO_2 on growth and yield of tomato plants. Neth. J. Plant. Pathol. *77,* 194—200

(30) *Stone, L. L.,* und *Skelly, J. M.,* 1973: The growth of two forest tree species adjacent to a periodic source of air pollution. Phytopath. *64,* 773—778

(31) *Taylor, O. C.,* und *Eaton, F. M.,* 1966: Suppression of plant growth by nitrogen dioxide. Plant Physiol. *41,* 132—135

(32) *Taylor, O. C.,* und *MacLean, D. C.,* 1970: Nitrogen oxides and peroxyacyl nitrates. In: Recognition of air pollution injury to vegetation: a pictorial atlas. J. S. Jacobson and A. C. Hill, eds., Air Pollution Control Association, Pittsburg, Penn., pp. E1—E14

(33) *Tebbens, B. D.,* 1973: Gaseous pollutants in the air. In: Air pollution. A. C. Stern, (ed.), 2. Aufl., Vol. 1, 23—46

(34) *Thomas, M. D.,* 1961: Effects of air pollution on plants. World Health Org. Mono. Series 46, 233—278

(35) *Thompson, C. R., Hensel, E. G., Kats, G.,* und *Taylor, O. C.,* 1970: Effects of continuous exposure of navel oranges to nitrogen dioxide. Atm. Environ. *4,* 349—355

(36) *Thompson, C. R., Tingey, D. T.,* und *Reinert, R. A.,* 1974: Acceptable limits for air pollution dosages and vegetation effects: nitrogen dioxide. Presented at the 67th ann. meeting of the Air Pollution Control Association in Denver, Colorado, June 9—13, 1974, 74—227 (preprint)

(37) *Tingey, D. T., Reinert, R. A., Dunning, J. A.,* und *Heck, W. W.,* 1971: Vegetation injury from interaction of nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Phytopath. *61,* 1506—1511

(38) *Troiano, J.,* und *Leone, I. A.,* 1974: Nitrogen nutrition as it affects total nitrogen content of Nicotiana glutinosa plants following nitrogen dioxide fumigation. (Abstr.) Phytopath. *64,* 587

(39) *Weill, C. E.,* und *Caldwell, M. L.,* 1945: A study of essential groups of β-amylase. J. Amer. Chem. Soc. *67,* 212—214

(40) *Wellburn, A. R., Majernik, O.,* und *Wellburn, F. A. M.,* 1972: Effects of SO_2 and NO_2 polluted air upon the ultrastructure of chloroplasts. Environ. Pollut. *3,* 37—49