©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Phyton (Austria)	**Vol. 26**	Fasc. 1	77–91	15. 7. 1986

Aus dem Institut für Pflanzenphysiologie der Karl-Franzens-Universität Graz

Zur Analytik löslicher Komponenten der Borke nebst einem Vergleich des Verhaltens von Laub- und Nadelholzborke unter SO_2-Einwirkung

Von

Wolfgang KREINER *)

Mit 1 Abbildung

Eingegangen am 3. Juli 1985

Key words: Bark analyses, calcium, sulphate, oxalate, SO_2 immissions; *Picea abies, Aesculus hippocastanum*

Summary

KREINER W. 1986. Contribution to the analyses of some soluble components of bark including a comparison of bark of deciduous trees and conifers influenced by SO_2. – Phyton (Austria) 26 (1): 77–91, 1 figure. – German with English summary.

In the course of investigations of barks as influenced by SO_2 some experience has been gathered concerning the analyses of soluble components of bark, particularly Ca^{2+}, SO_4^{2-}, and oxalate. The methods adapted for bark analysis are described here and exemplified by a comparison of bark of *Picea abies* (L.) KARST. and *Aesculus hippocastanum* L. both artificially fumigated with SO_2.

Zusammenfassung

KREINER W. 1986. Zur Analytik löslicher Komponenten der Borke nebst einem Vergleich des Verhaltens von Laub- und Nadelholzborke unter SO_2-Einwirkung. – Phyton (Austria) 26 (1): 77–91, 1 Abbildung. – Deutsch mit englischer Zusammenfassung.

Im Zuge von Untersuchungen an unter SO_2-Einwirkung stehenden Borken wurden einige Erfahrungen hinsichtlich der Analytik löslicher Komponenten gesammelt, besonders von Ca^{2+}, SO_4^{2-} und Oxalat. Die für Borkenanalysen adaptierten Methoden werden beschrieben und an Hand eines Vergleiches von künstlich mit SO_2 begaster Borke von *Picea abies* (L.) KARST. und *Aesculus hippocastanum* L. exemplifiziert.

---

*) Dr. Wolfgang KREINER, Kalvarienbergstr. 51, A-8020 Graz. – Anschrift für die Anforderung von Sonderdrucken: Institut für Pflanzenphysiologie der Karl-Franzens-Universität Graz, Schubertstraße 51, A-8010 Graz (Austria).

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

1. Einleitung

Im Zuge von Untersuchungen über die Veränderungen der Fichtenborke unter SO_2-Einfluß (KREINER 1983, KREINER & HÄRTEL, im Druck), ergab sich die Notwendigkeit, den Gehalt wäßriger Borkenextrakte insbesondere an Ca^{2+}-, SO_4^{2-}- und Oxalat-Ionen zu bestimmen. Es war von vornherein damit zu rechnen, daß die zahlreichen Begleitstoffe, insbesondere Ionen und Gerbstoffe, stören, weshalb eine Übernahme gängiger Analysenverfahren, etwa aus der Wasseranalyse, ohne nähere Prüfung auf ihre Eignung nicht statthaft war. Da die Versuchsansätze Serienbestimmungen nötig machten, sollten die Analysenverfahren auch möglichst wenig arbeitsaufwendig sein. Derartige analytische Schwierigkeiten dürften mit ein Grund sein, daß über den Chemismus der Borke noch nicht allzuviel bekannt ist. Die „Bioindikation" von Luftverunreinigungen unter Zuhilfenahme der Borke („Borkentest" nach HÄRTEL & GRILL 1972, KIENZL & HÄRTEL 1979, HÄRTEL 1982) läßt aber eine genauere Kenntnis der Veränderungen, die die Borke unter SO_2-Einwirkung erleidet, notwendig erscheinen. Sie sind in der eingangs erwähnten Publikation von KREINER & HÄRTEL dargestellt worden. Es dürfte aber nützlich sein, über die dabei gewonnenen Erfahrungen zur Borkenanalytik etwas ausführlicher zu berichten. Es sei ausdrücklich festgehalten, daß die Mitteilung über negative Erfahrungen mit einem Verfahren kein Werturteil über den Test darstellen kann; aber die Feststellung, daß die betreffende, für einen ganz anderen (in der Regel medizinischen) Zweck entwikkelte Methode für die Borkenanalytik nicht adaptierbar ist, kann unnötige Bemühungen von anderer Seite vermeiden helfen, vielleicht auch neue Anregungen geben.

Anschließend an den methodischen Teil sollen die beschriebenen Methoden an Hand eines Vergleiches von Begasungsversuchen an Laub- und Nadelholzborke exemplifiziert werden.

2. Methodischer Teil

2.1. Calcium-Bestimmung

2.1.1. Versuche mit der Testkombination Boehringer-Mannheim

Der Test wurde für Calcium-Bestimmungen im Blut entwickelt und stellt eine Mikromethode dar, die in biologischem Material keine Fällung der Erdalkalien erfordert; sie wird als sehr schnell und zuverlässig angegeben (SARKAR & CAUHAN 1967). Magnesium, Strontium und Barium reagieren zwar auch mit der Testlösung, im Hinblick auf die in Humanproben vorkommenden Mengen an diesen Elementen ist der dadurch zu erwartende Fehler vernachlässigbar klein. Phosphor-Ion stört selbst in Mengen, die die des Calciums um das Zwölffache übersteigen, noch nicht.

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Die „Test-Kombination" besteht aus zwei Lösungen, die im Verhältnis 1 : 1 gemischt werden:

Lösung 1: Puffer pH 7 (2-Amino-2-methylpropanol-(1))

Lösung 2: Chromogen (o-Kresolphthalein-Komplexon)
8-Hydroxychinolin
Salzsäure.

Mit 8-Hydroxychinolin wird das Magnesium maskiert, sodaß man sich dessen Entfernung erspart; SARKAR & CAUHAN 1967 haben damit beste Ergebnisse erzielt.

Die beiden Lösungen gemischt liefern den Reagentienleerwert. In 2 ml dieses Gemisches werden 0,05 ml Probe eingebracht. Zur Ermittlung der Ca^{2+}-Konzentration in der Probe dient eine Standardlösung, die 8 mg Ca^{2+}/100 ml enthält; von dieser werden ebenfalls 0,05 ml zum Reagentienleerwert pipettiert, um die Standardlösung zu erhalten. Die Messung erfolgt nach 5–15 Minuten bei $\lambda = 570$ nm gegen den Reagentienleerwert. Der Ca^{2+}-Gehalt wird nach der Formel c (mg Ca^{2+}/100 ml) = $E_{Probe}/E_{Standard}$ berechnet. Tabelle 1 gibt den Einfluß des Zusatzes einiger Salze auf die erhaltene Extinktion der Leerprobe sowie auf die Komplexbildung wieder. Die Konzentrationen der Störionen orientieren sich an den von SOLBRAA 1979 ermittelten Ionenkonzentrationen in Borken.

Tabelle 1

Einfluß einiger Salze auf den Leerwert und die Komplexbildung mit der Testkombination Boehringer – Mannheim (Mittelwerte und Standardabweichungen aus drei Wiederholungen)

Salzzusatz	mg/100 ml	E Reagentienleerwert $\bar{x} \pm s_x$	(± %)	E nach Ca^{2+}-Zusatz $\bar{x} \pm s_x$	(± %)
H_2O		0,250 ± 0,000		0,992 ± 0,000	
K_2SO_4	268,60	0,249 ± 0,009	(± 3,5)	1,082 ± 0,027	(± 2,5)
$MgCl_2$	25,14	0,266 ± 0,001	(± 0,4)	1,129 ± 0,046	(± 4,0)
$FeCl_2$	16,14	0,265 ± 0,013	(± 4,6)	1,125 ± 0,097	(± 8,7)
$MnCl_2$	12,00	0,254 ± 0,003	(± 1,1)	1,021 ± 0,143	(± 14,0)
NH_4-Oxalat	105,40	0,245 ± 0,002	(± 0,7)	—	—
Tannin	1%ig	0,277 ± 0,000	—	1,100 ± 0,227	(± 12,7)

Der Reagentienleerwert wird durch Salze in den in der Borke zu erwartenden Konzentrationen kaum verändert. Sulfat und $FeCl_2$ führen bei wenig veränderten Mittelwerten zu stark erhöhten Standardabweichungen, sodaß die Mittelwerte eher als zufällig zu betrachten sind. Die Komplexbildung hingegen wird durch die Salzzusätze z. T. stark verändert, es treten Variationskoeffizienten von ± 8% ($FeCl_2$) bis ± 14% ($MnCl_2$) auf. Tannin verfälscht den Leerwert wie die Extinktion mit Ca^{2+} um über +11%, wobei

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

unerträglich hohe relative Standardabweichungen auftreten. Zieht man ferner in Betracht, daß Extrakte von calciumfrei gewaschener Borke gleiche Rötungen ergeben wie ungewaschene, also lösliches Calcium enthaltende, so kann nur der Schluß gezogen werden, daß die Methode für die vorliegende Problemstellung mit großen Unsicherheiten behaftet ist und in der hier durchgeführten Form nicht in Betracht zu ziehen ist.

2.1.2. Komplexometrische Calciumbestimmung

Als zweite Methode zur Bestimmung des löslichen Calciums wurde die komplexometrische Titration mit Titriplex III (Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure), der in einem Arbeitsheft der Fa. MERCK 1964 gegebenen Anleitung folgend, geprüft, wobei diese, der spezifischen Problemstellung Rechnung tragend, wie folgt adaptiert wurde.

5 ml wässriger Borkenextrakt werden in einen Porzellantiegel pipettiert und bei 105° C getrocknet. Der Rückstand wird in 2 ml 2 M HCl aufgenommen. Nach rd. einer Stunde bringt man die Lösung in einen 50 ml-Weithals-Erlenmayerkolben, füllt auf ca. 20 ml auf und gibt einen Tropfen Methylorange dazu. Nun titriert man die rote Lösung mit 2 M KOH bis zum Umschlag nach gelb und bringt die Lösung durch weitere Zugabe von 2–3 ml KOH auf ein pH über 12. Nach Zugabe von 0,2–0,4 g einer 1%igen Verreibung von Chalconcarbonsäure in NaOH wird unter kräftigem Schütteln mit 0,02 M Titriplex III – Lösung bis zum Farbumschlag von weinrot nach reinblau titriert. 1 ml verbrauchter Titriplex-Lösung entspricht 0,8016 mg Ca. Anwesendes Magnesium fällt im alkalischen Bereich als Mg-Hydroxid aus. Wenn kein Magnesium zugegen ist, soll nach Angabe von MERCK 1964 eine Spatelspitze Magnesium der Lösung zugefügt werden, wodurch der Umschlag deutlich verschärft wird. Blei, Barium, Strontium und Zink werden bei hohem pH als Ca mittitriert, was aber wohl nur in Sonderfällen eine Fehlerquelle darstellen dürfte.

Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode für Borkenanalysen wurden zunächst wäßrigen Extrakten nicht belasteter Borke Ca^{2+} in 5 Abstufungen von 0,25–1,50 mg zugesetzt. Jede Konzentration wurde in 10facher Wiederholung angesetzt. Die Einzelbestimmungen streuten durchschnittlich um ± 1,7% um den jeweiligen Mittelwert, die recovery-Rate ist mit 97,7–99,8 (im Mittel 98,6%) sehr gut. Die untere Nachweisgrenze ist bei 0,05 mg Ca^{2+} in 5 ml Lösung erreicht.

Um einen möglichen Einfluß von organischen Begleitstoffen bei der komplexometrischen Titration zu prüfen, wurden 20 ml eines Borkenextraktes in vier gleiche Portionen geteilt. Zwei Proben wurden im Tiegel verglüht, die anderen beiden wurden lediglich getrocknet. Die komplexometrische Titration ergab für alle vier Proben übereinstimmend 0,804 ± 0,001 mg Ca^{2+}. Eine weitere Prüfung auf einen etwaigen störenden Einfluß organischer Begleitstoffe stellten Vergleichsmessungen mit einem

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Atomabsorptionsspektrographen (AAS) dar. Borkenpulver wurde über 0,5%iger Natriumhydrogensulfit-Lösung 33 Tage exponiert und im Laufe dieser künstlichen Begasung mit SO_2 wurden mehrmals Proben zur Analyse entnommen (Näheres zu den Begasungsversuchen vgl. HÄRTEL & MIKLAU 1971, KREINER 1983, KREINER & HÄRTEL, im Druck). Jeweils 1 g Borkenpulver wurde in 20 ml Wasser 24 Std. kalt extrahiert und das Ca^{2+} der Extrakte komplexometrisch und mittels AAS bestimmt. Tabelle 2 gibt die dabei erhaltenen Werte wieder (jeder Wert stellt das Mittel aus zwei Einzelbestimmungen dar). Dabei wurde der Gehalt an löslichem Ca^{2+} auf 1 g trockene Borke rückgerechnet.

Tabelle 2

Gehalt der Fichtenborke an löslichem Ca^{2+} (mg/g TG) während künstlicher Begasung mit SO_2, komplexometrisch und mit AAS bestimmt. Jeder Wert stellt das Mittel aus zwei Bestimmungen dar.

Begasungs-tag	mit AAS bestimmt	komplexo-metrisch	Recovery (AAS = 100)
vor Beginn	0,268	0,264	98,9
11.	1,151	1,143	99,3
17.	1,560	1,586	101,6
21.	1,661	1,659	99,9
28.	1,970	2,020	102,5
33.	2,379	2,392	100,6

Im Durchschnitt sind die komplexometrisch ermittelten Werte um 0,5% höher als die mit dem AAS erhaltenen, der wahrscheinliche Fehler beträgt (unter Zugrundelegung der Einzelwerte) ± 0,45%. Der Korrelationskoeffizient zwischen den nach beiden Methoden ermittelten Einzelwerten beträgt $r = 0{,}9995$, es besteht demnach eine praktisch vollkommene Korrelation. Angesichts der ausgezeichneten Übereinstimmung darf an dieser Stelle auf eine detaillierte Darstellung der Untersuchungen zur Querempfindlichkeit gegenüber diversen Begleitionen verzichtet werden (vgl. hiezu KREINER 1983). Zur Erklärung für das Auftreten zunehmender Mengen löslichen Ca^{2+} im Laufe der Begasung mit SO_2, vgl. S. 88 bzw. KREINER & HÄRTEL, im Druck).

Nach diesen Ergebnissen kann die komplexometrische Analyse des Ca^{2+} in Borkenextrakten in der vorgeschlagenen Form empfohlen werden.

2.1.3. Oxalatbestimmung

Im Zuge unserer Analysen der Borkenextrakte stellte sich heraus, daß in Extrakten mit SO_2 begaster Borken wie auch an solchen aus stark mit SO_2 belasteter Luft freies Oxalat-Ion nachweisbar ist (KREINER 1983,

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

KREINER & HÄRTEL, im Druck). Als Analysenverfahren bot sich natürlich Fällung des Oxalats als Calciumoxalat an. Da nach WOLF 1955 die Fällung in möglichst weitgehend vorgereinigten Extrakten vorgenommen werden soll, wurde versucht, die Gerbstoffe an Hauptpulver bzw. an Aktivkohle zu adsorbieren. Diesbezügliche Vorversuche mit reinen Oxalatlösungen ergaben jedoch einen Verlust von 22% (Hautpulver) bzw. 30% (Aktivkohle, Titration mit Titriplex III). Da somit eine verlustlose Trennung von Gerbstoffen und Oxalat nicht möglich schien, mußte die Fällung ohne vorhergehende Reinigung durchgeführt werden. Es wurde daher bei den Analysen auf Oxalat wie folgt vorgegangen.

Bei Versetzen des Extraktes mit einer kombinierten Pufferlösung (50 ml 20%ige $CaCl_2$-Lösung, 2,5 ml conc. Essigsäure, 10 g Na-Azetat und 200 ml aqua dest.) fällt Oxalat als Calciumsalz aus. Die Suspension wird über Nacht in den Kühlschrank (+5° C) gestellt und hernach dreimal scharf abzentrifugiert. Da beim Zentrifugieren auch organische Bestandteile sedimentieren können, wird der Bestimmung über das Ca^{2+} gegenüber der meist geübten Permanganattitration der Vorzug gegeben. Der Niederschlag wird in 15%iger HCl aufgenommen, bei 105° C getrocknet, ausgeglüht und nach Aufnehmen mit HCl wie in Kap. 2.1.2. beschrieben komplexometrisch titriert. Durch Multiplikation des gefundenen Ca^{2+} mit dem Faktor 2.196 ergibt sich die entsprechende Menge Oxalat.

2.1.4. Sulfatbestimmung

Für die Sulfatbestimmung in Borkenextrakten kommen volumetrische, colorimetrische sowie turbidimetrische Methoden in Betracht. Die meisten volumetrischen Verfahren sind wegen der Schwierigkeit, den Titrationsendpunkt zu finden, nicht genügend genau (GARRIDO 1964). Für reine Sulfatlösungen ist die Titration mit Bariumperchlorat und Thorin als Indikator (FRITZ & VAMAMURA 1955) ausreichend genau, es stören aber sowohl Anionen wie Kationen (MILLET 1963, BESWICK & JOHNSON 1970). Deren Entfernung aber macht die Methode wieder sehr arbeitsaufwendig und für Routineuntersuchungen wenig geeignet (MILLET 1963, BESWICK & JOHNSON 1970).

Als Schnellmethode wurde von RABER, LIKUSSAR & GRILL (1974, 1976) die colorimetrische Bstimmung mit Bariumchloranilat nach BERTOLACINI & BARNEY (1957) vorgeschlagen. Die Methode beruht auf der Bildung von Chloranilsäure aus Sulfat und Ba-Chloranilat in alkoholischer Lösung bei pH 4, wobei das Sulfat in Bariumsulfat übergeht. Die freigesetzte Chloranilsäure besitzt eine starke Absorption im nahen UV, wodurch die spektrophotometrische Bestimmung von Sulfatspuren ermöglicht wird (BERTOLACINI & BARNEY 1958). Gleichzeitig anwesende Anionen bewirken nur leichte, Kationen hingegen u. U. erhebliche Störungen (BERTOLACINI & BARNEY 1957, LYSYJ & ZAREMBO 1959). Bei Analysen von Borkenextrakten können daraus erhebliche Unsicherheiten erwachsen.

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Zudem ergaben sich Probleme aus unsicheren Leerwerten, die einmal aus ungeeignetem Ba-Chloranilat (nur grobkristallines Präparat ist geeignet), zum andern aus ungleicher Filtration entstehen. Nach im Institute gesammelten Erfahrungen üben die Filtrierdauer, ja sogar die Stellung des Filters einen Einfluß auf den Leerwert aus; dies gilt insbesondere für das bräunliche, nicht kristalline Präparat, das heute allein im Handel erhältlich ist, aber für diesen Zweck unbrauchbar ist (BUCK 1963). Wenn alle diese Schwierigkeiten beachtet werden, stellt sich die Bariumchloranilat-Methode doch als eine recht arbeitsaufwendige und zudem mit großen Unsicherheiten behaftete Methode dar, die sich für Serienbestimmungen wenig eignet. Deshalb wurde die turbidimetrische Methode auf ihre Brauchbarkeit für unsere Zwecke näher geprüft.

Sie beruht auf der Fällung des Sulfats als Bariumsulfat im sauren Milieu. BESWICK & JOHNSON 1970 empfehlen diese Methode, wenn keine zu hohe Genauigkeit gefordert wird und halten sie für Routinearbeiten als geeignet, wenn den Störungen durch Phosphat, Eisen, Calcium und Magnesium Rechnung getragen wird.

Reproduzierbare Trübungen können nur erreicht werden, wenn auch andere Faktoren wie pH, Fällungsgeschwindigkeit und die Sedimentationsgeschwindigkeit der $BaSO_4$-Kristalle bei allen Bestimmungen gleich gehalten werden (GRUNBAUM & PACE 1965). Wohl haben HÄRTEL & GRILL 1972 sowie später auch andere Autoren (KIENZL 1978, KIENZL & HÄRTEL 1979, GRILL, HÄRTEl & KRZYSCIN 1981 u. a.) ohne weitere Vorkehrungen gearbeitet und sind dabei zu befriedigenden Resultaten gelangt. Für labormäßige Untersuchungen an begasten Borken, bei denen mit wesentlich höheren Schwefelgehalten zu rechnen war, schien die Verwendung von Stabilisatoren geboten.

GARRIDO 1964 hat den Gebrauch von Tween-Sorten, oberflächenaktiven Substanzen, nahegelegt, nachdem schon BLANC, BERTRAND & LIANDIER 1955 diese Art von Verbindungen zur Sulfatbestimmung in Wasser, biologischen Flüssigkeiten und in Wein vorgeschlagen haben. Zwei verschiedene Tween-Sorten wurden von GARRIDO 1964 verglichen, Tween 20 (Polyoxyethylen-sorbitanmonolaureat), das von BLANC & al. 1955 benützt wurde, und Tween 80 (Polyoxythelen-sorbitanmonooleat). Obwohl Tween 80 eine ölige Flüssigkeit ist, löst es sich vermöge seiner hohen Hydrophilie in Wasser. Tween 80 weist mit zunehmender Sulfatkonzentration eine viel stärkere optische Dichte auf, die zudem in einem weit größeren Bereich linear ansteigt als Tween 20. Deshab wurde für die nachfolgend beschriebenen Versuche, dem Vorschlage GARRIDOS folgend, Tween 80 verwendet und im wesentlichen nach der Arbeitsvorschrift HUNTS 1980 vorgegangen.

Für die Analyse von Borkenextakten mit relativ hohem Sulfatgehalt, wie sie bei künstlich mit SO_2 begaster Borke, u. U. auch bei Borken aus Industriegebieten zu erwarten sind, hat sich folgender Ansatz bewährt. 0,3–1 ml Borkenextrakt werden mit aq. dest. auf 9 ml verdünnt, die Probe

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

soll 0,1–1,0 ml SO_4^{2-} enthalten; dazu kommen 1 ml 10%ige HCl und 6 ml Tween 80 – $BaCl_2$-Lösung. Letztere wird wie folgt bereitet: 133 ± 2 ml Tween 80 werden in rd. 800 ml aq. dest. gelöst, hierauf werden 26,7 g $BaCl_2$ zugesetzt und nach vollständigem Lösen wird auf 1000 ml aufgefüllt. Diese Lösung kann erst nach 24 Stunden verwendet werden, sie ist im Kühlschrank 14 Tage haltbar. Alle Reagentien müssen von p. a. – Qualität sein. Die Ansätze werden 45 Minuten nach der Fällung bei $\lambda = 420$ nm photometriert.

Zur Erstellung der Eichkurve werden die 9 ml Borkenextrakt durch das gleiche Volumen verdünnter Schwefelsäure abgestufter Konzentration (0,1–1,0 mM) ersetzt; im übrigen wird wie oben verfahren. Die Eichkurve ist im angegebenen Bereich praktisch linear, auf eine Wiedergabe eines Beispiels darf verzichtet werden, da sie für jeden Tween 80 – Ansatz neu erstellt werden muß.

Nach dieser Vorschrift wurden die nachstehend angeführten methodenkritischen Untersuchungen an Hand von Modellösungen durchgeführt. Bei der starken Verdünnung der Borkenextrakte fällt deren Eigenfarbe nicht mehr ins Gewicht. Soll jedoch bei niedrigen Sulfatgehalten der Borkenextrakt unverdünnt eingesetzt werden, muß durch Messung gegen eine Referenzprobe die Eigenfarbe kompensiert werden. Dazu müssen Tween 80 und $BaCl_2$-Lösung getrennt angesetzt werden. Die Vorschrift ändert sich dadurch wie folgt:

Tween-80-Lösung: 133 ± 2 ml Tween 80 in 800 ml aq. dest. lösen und auf 1000 ml auffüllen;

$BaCl_2$-Lösung: 16,0 g $BaCl_2$ p. a. werden in 100 ml aq. dest. gelöst.

Die Proben werden dann wie folgt angesetzt: 8 ml Extrakt (0,1–1,0 mg SO_4^{2-} enthaltend) werden mit 1 ml 10%iger HCl und 6 ml Tween 80-Lösung versetzt, als letztes kommt 1 ml $BaCl_2$-Lösung hinzu. Für den Leerwert (Referenzprobe) wird die $BaCl_2$-Lösung durch 1 ml aq. dest. ersetzt. Soferne die angegebene Reihenfolge eingehalten wird, die Fällung also in Gegenwart von Tween 80 erfolgt, sind die nach beiden Varianten erhaltenen Ergebnisse identisch, da das Bariumchlorid die Transparenz des Tween 80 völlig unverändert läßt. Nach dieser Variante wurden die in Kap. 3.2. beschrieben Vergleiche von Laub- und Nadelholzborke durchgeführt.

Wie die Verwendung von Tween 80 als Stabilisator die Sicherheit der Ablesungen beeinflußt, lehrt der folgende Vergleichsversuch, in dem der gleiche Borkenextrakt ohne und mit Stabilisator in 10facher Wiederholung geprüft wurde.

Ansatz a), ohne Stabilisator:

2,5 ml Extrakt von elektrolytfrei gewaschener Borke, 1 ml H_2SO_4, 5 mM, 16,5 ml aq. dest., 1 ml 10%ige $BaCl_2$-Lösung

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Ansatz b), mit Stabilisator:

2,5 ml Borkenextrakt wie Ansatz a), 1 ml 5 mM H_2SO_4, 5,5 ml aq. dest., 1 ml 10%ige HCl, 6 ml Tween 80 – $BaCl_2$-Lösung.

Mit Ansatz a) ergab sich bei $\lambda = 575$ nm ein Mittelwert der Extinktion von $E = 0{,}177 \pm 16{,}4\%$, mit Stabilisator hingegen (Ansatz b) bei $\lambda = 420$ nm eine Extinktion $E = 0{,}048 \pm 1{,}8\%$. Nach der Eichkurve entspricht dies 0,477 mg/l SO_4^{2-}. Damit beträgt die recovery-Rate mit Stabilisator rd. 96% vom eingesetzten Sulfat, ist also recht gut. Was aber besonders auffällt ist die drastische Minderung der Streuung von ±16,4% auf ±1,8% bei Gegenwart des Stabilisators.

Über den Einfluß von Störionen auf die Fällung von Sulfat soll eine Versuchsreihe orientieren, bei der eine reine Schwefelsäurelösung (rd. 2,75 mg/l Sulfat) mit Störionen versetzt und in An- bzw. Abwesenheit von Tween 80 gefällt wurde. Die Konzentrationen der Salzzusätze orientierten sich wieder an den Daten von SOLBRAA 1979, nur bei Calcium wurde, den bei unseren Begasungsversuchen zu erwartenden höheren Calcium-Konzentrationen Rechnung tragend, eine höher konzentrierte Lösung benutzt; die Lösungen von Ammoniumchlorid und -oxalat wurden der Ca-Lösung äquivalent gewählt. Zur Sicherheit wurden in einer zweiten Versuchsreihe dieselben Salze in zehnfacher Konzentration geprüft. In Tabelle 3 werden die Mittelwerte der gemessenen Extinktionen aus jeweils 5 Parallelbestimmungen und deren Standardabweichungen ohne und mit Zusatz von Tween 80 einander gegenübergestellt.

Wie bereits oben festgestellt wurde, werden die bei Parallelversuchen auftretenden Streuungen, ausgedrückt durch die Standardabweichungen, drastisch vermindert. Was aber besonders verwundert, ist, daß auch die durch die Salze bewirkten Störungen bedeutend geringer ausfallen. Beträgt die Spanne ohne Tween 80 77% des Leerwertes, so vermindert sie sich in Gegenwart des Stabilisators auf 9%. Selbst bei der 10fachen Konzentration der Salzzusätze bleibt der Effekt erhalten, die Spanne hat sich in der Reihe ohne Tween 80 auf 103% des Leerwertes erhöht, mit Tween ist sie nur geringfügig auf 11% angestiegen. Nicht in die Tabelle aufgenommen wurden KNO_3 und Ammoniumoxalat. Ersteres wurde in relativ hoher Konzentration (178 mg/100 ml) geprüft, es bewirkt sowohl mit als auch ohne Tween 80 unregelmäßige Veränderungen der Extinktion bis um 30%. In Borken ist KNO_3 normalerweise kaum in solchen Mengen vorhanden, aber Vorsicht ist immerhin geboten. Auch Ammoniumoxalat kann zu überhöhten Resultaten führen, es vermag auch den Leerwert der Tween 80 – Proben deutlich zu beeinflussen. Die durch Ammoniumoxalat bewirkte zusätzliche Extinktion steigt recht genau mit dem Logarithmus der Konzentration dieses Salzes an, sodaß sich ein dadurch bedingter Fehler einigermaßen abschätzen läßt. Normalerweise findet sich in Borken überhaupt kein lösliches Oxalat, nur nach starker SO_2-Einwirkung (in stark mit SO_2 belasteten Gebieten oder

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 3

Einfluß von Störionen auf die Extinktionswerte einer 2,75 mg/l Sulfat enthaltenden Lösung nach Fällung mit $BaCl_2$ in Ab- bzw. Abwesenheit von Tween 80

Salz	Konzentration meq	Konzentration mg/100 ml	$E \pm s_E$ ohne Tween 80 (= 575 nm)	$E \pm s_E$ mit Tween 80 (=420 nm)
Leerwert	—	—	0,220 ± 0,029	0,288 ± 0,006
K_3PO_4	34,5	34	0,268 ± 0,012	0,303 ± 0,012
KCl	21,7	18	0,120 ± 0,034	0,307 ± 0,006
$CaCl_2$	153,0	125	0,164 ± 0,044	0,310 ± 0,000
$MgCl_2$	22,1	25	0,165 ± 0,054	0,307 ± 0,006
$MnCl_2$	10,9	12	0,100 ± 0,029	0,307 ± 0,006
$FeCl_3$	16,0	16	0,199 ± 0,036	0,285 ± 0,000
NH_4Cl	153,1	91	0,212 ± 0,076	0,305 ± 0,005
Tannin	—	1000	0,170 ± 0,030	0,307 ± 0,006
Veränderung gegenüber dem Leerwert %			(−55) . . . −14 . . . (+22)	(−1) . . . +6 . . . (+8)
durchschnittliche Standardabweichung in % vom jeweiligen E			± 26,4	± 1,6
Zehnfache Salzkonzentration:				
Veränderung gegenüber dem Leerwert %			(−64) . . . −29 . . . (+39)	(−3) . . . +5 . . . (+8)
durchschnittliche Standardabweichung in % vom jeweiligen E			± 36	± 1

nach künstlicher Begasung) werden geringe Oxalatmengen löslich, maximal wurden rd. 15 mg in 100 ml Extrakt gefunden (KREINER 1983). Ammoniumoxalat braucht daher nur in extremen Fällen als Fehlerquelle berücksichtigt zu werden. Der störende Einfluß von Begleitionen tritt nach Verdünnung der Borkenextrakte noch weiter zurück, selbst ein allenfalls störender Einfluß von Tannin auf die optische Dichte von Tween 80 kann dann meist vernachlässigt werden.

Die Verwendung von Tween 80 bietet demnach bedeutende Vorteile gegenüber der Fällung ohne Stabilisator, starke Verminderung der Streuung der Einzelbestimmungen sowie Verminderung des Einflusses von Störionen. Allfällige Interaktionen bei gleichzeitiger Einwirkung mehrerer störender Salze bleiben dabei allerdings unberücksichtigt.

Die drastisch verminderte Streuung der Einzelmessungen hängt zweifellos mit dem stark verzögerten Absetzen des $BaSO_4$-Niederschlages zusammen. Worauf der gleichfalls deutlich verminderte Einfluß von Begleitionen zurückgeht, wurde nicht näher untersucht. Es ist zu vermuten, daß

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

das Tween 80 eine gewisse Schutzwirkung ähnlich der eines Schutzkolloids ausübt.

Vergleich von Laub- und Nadelholzborke

Die oben geschilderten Methoden sollen nachstehend an Hand eines Vergleiches von Laub- und Nadelholzborke exemplifiziert werden.

JOHNSEN & SØCHTING (1973) konnten eine gute Korrelation zwischen Schwefel- resp. Sulfatgehalt von Roßkastanienborke und dem pH von deren Extrakten feststellen. KIENZL 1978 konnte diesen Zusammenhang bestätigen und dahingehend ergänzen, daß ein solcher Zusammenhang bei Fichtenborke weit weniger ausgeprägt ist.

Bei dieser ist vielmehr der Zusammenhang zwischen und Sulfatgehalt und elektrolytischer Leitfähigkeit der Borkenextrakte weit besser ausgeprägt. Der Umstand, daß die Extrakte von Fichtenborke deutlich saurer sind als die der Roßkastanie, bewirkt, daß gleiche Säureaufnahme bei Fichtenborke eine geringere pH-Verschiebung bewirkt als bei Borke der Roßkastanie. Die Leitfähigkeitswerte hingegen weisen bei der Laubholzborke eine bedeutend geringere Spannweite auf als bei der Fichtenborke, sodaß sich die Werte überlappen und keine genauere Differenzierung zulassen. Auch GRODZIŃSKA 1979 weist darauf hin, daß die pH-Verschiebungen unter SO_2-Einwirkung bei Borke von *Pinus sylvestris* geringer sind als bei *Tilia cordata*. Die ebenfalls durch niedriges pH der Borkenextrakte ausgezeichnete Eiche *(Quercus robur* L.) liegt hinsichtlich der pH-Unterschiede zwischen *Pinus* und *Tilia*.

KREINER 1983 sowie KREINER & HÄRTEL 1986 konnten zeigen, daß sich unter SO_2-Einwirkung in der Borke Veränderungen abspielen, die weit über eine einfache Absorption bzw. Ansäuerung und Sulfatanreicherung hinausgehen. Exponiert man Fichtenborke in geschlossenen Gefäßen über 0,5%igen Na-HSO_3-Lösungen, was einer Begasung mit etwa 1 mg SO_2 pro Liter Luft entspricht (vgl. HÄRTEL & MIKLAU 1971, KREINER & HÄRTEL 1986), so zeigt während der ersten drei Wochen ein nahezu linearer Anstieg der elektrolytischen Leitfähigkeit der wäßrigen Borkenextrakte (C_b = conductivity of bark), invers dazu fällt der pH-Wert der Extrakte (Fig. 1 B, oberes Feld). Nach etwa drei Wochen wird der Verlauf wesentlich unruhiger und die Streuung der Werte nimmt zu. Dieser Anstieg der Leitfähigkeit ist mit einem ähnlichen Anstieg des Gehaltes der Borke an löslichem Sulfat (unteres Feld, Kurve 4) und auch an Ca^{2+}-Ion (Kurve 3) begleitet. Zu bemerken ist hiebei, daß die zum Versuch verwendete Borke solange gewaschen worden ist, bis keine löslichen Anteile, also auch kein Ca^{2+}, in den Extrakt mehr übergingen. KREINER 1983 und KREINER & HÄRTEL 1986 konnten zeigen, daß Ca^{2+} während der SO_2-Einwirkung zum größeren Anteil durch Ionenaustausch freigesetzt wird, zu einem geringeren Teil auch aus gelöstem Calciumoxalat stammt. Drastische Veränderungen in der Borke erge-

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

ben sich jedoch, wenn man Fichtenborke aus reiner Luft mit solcher aus einem durch SO_2 stark belasteten Industriegebiet vergleicht. Begasung solch vorbelasteter (jedoch wieder vor dem Versuch elektrolytfrei gewaschener!) Borke führt unter identischen Bedingungen zu wesentlich höheren Ca^{2+}- und SO_4^{2-}-Gehalten im Extrakt, wie die dünner ausgezogenen Kurven 5 und 6 zeigen; die dazugehörigen Leitfähigkeitswerte sind nicht eingetragen, sie erreichen mit über 6 mS das Dreifache der Leitfähigkeit unbelasteter Borke. Die pH-Werte liegen um etwa 1 pH-Einheit tiefer. Aber

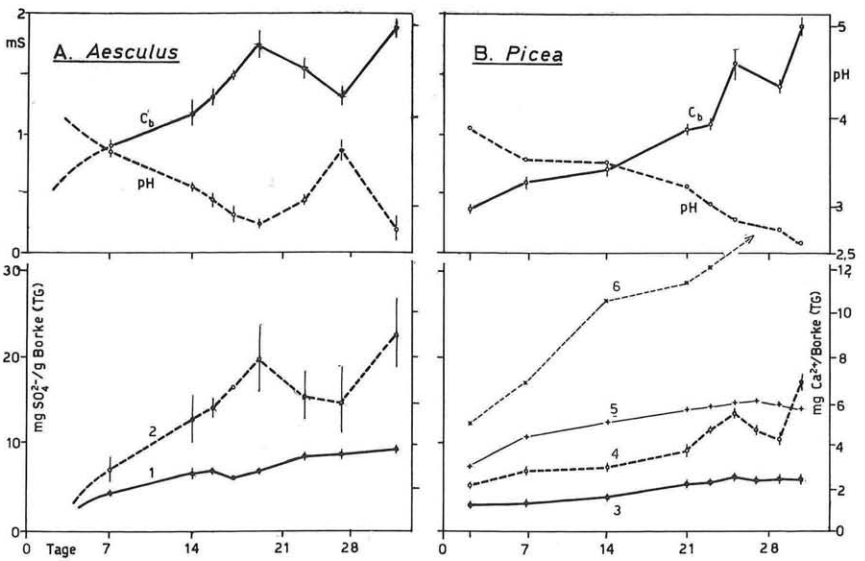

Fig. 1. Verlauf einiger Parameter einer Laubholz- (*Aesculus hippocastanum*, A) und einer Nadelholzborke (*Picea abiers*, B) während einer rd einmonatigen Begasung mit 1 mg SO_2 pro Liter Luft. 1 g Borke in 15 ml aq. dest. extrahiert.
Obere Felder: Elektrolytische Leitfähigkeit und pH der Extrakte in mS. Untere Felder: 1 und 2 = Gehalt an löslichem Ca^{2+} (ausgezogene Linie) und SO_4^{2-} (gestrichelt) pro g Borke von *Aesculus* aus Stadtluft; 3 und 4 desgl. von *Picea*-Borke aus ± reiner Luft; 5 und 6 desgl. von *Picea*-Borke aus einem Industriegebiet.

auch in diesem Falle treten nach etwa dreiwöchiger Begasung ähnliche Inhomogenitäten im Kurvenverlauf auf wie bei unbelasteter Borke (Näheres vgl. KREINER & HÄRTEL 1986).

Fig. 1A gibt nun den Verlauf der geschilderten Parameter für gewaschene Roßkastanienborke aus dem Stadtgebiet von Graz, also unter leichter bis mäßiger SO_2-Belastung stehend, wieder. Man erkennt einen grundsätzlich gleichartigen Verlauf, annähernd gleichmäßigen Anstieg innerhalb der ersten drei Wochen Begasung, die darauffolgende Inhomogenität, die sowohl Leitfähigkeit wie besonders SO_4^{2-}-Gehalt betrifft, ist vielleicht stär-

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

ker ausgeprägt, als bei der Fichte. Auch der pH-Verlauf macht entsprechende, der Leitfähigkeit und dem SO_4^{2-}-Gehalt inverse Schwankungen durch.

Daraus ist zu schließen, daß sich Laub- und Nadelholzborke (repräsentiert durch *Aesculus hippocastanum* einerseits, *Picea abies* andererseits) gegenüber So_2 grundsätzlich ähnlich und nur graduell verschieden verhalten. Für weitergehende, insbesondere quantitative Aussagen reicht das bisher vorliegende Material natürlich noch nicht aus. Die Ähnlichkeit im Verhalten der beiden Borken kommt auch in folgendem zum Ausdruck. Es ist auf Grund der pH-Werte sowie von Standardkurven möglich, die ungefähren Anteile von freier Säure, von löslichen Calciumsulfat und von gelöstem Oxalat an der Gesamtleitfähigkeit abzuschätzen (Tabelle 4).

Tabelle 4

Perzentuale Anteile wesentlicher Komponenten an der elektrolytischen Leitfähigkeit von Borkenextrakten im Laufe künstlicher Begasung mit SO_2 (nach Daten in KREINER 1983)

	Laubholzborke *Aesculus hippocastanum*			Nadelholzborke *Picea abies*		
Begasungsdauer (Tage)	14	21	29	14	22	29
H_2SO_4	17	40	33	35	32	23
$CaSO_4$	61	42	50	51	50	48
Oxalat	nicht bestimmt			1	2	4
unbestimmter Rest	22	18	17	13	16	25
	100	100	100	100	100	100

Die Anteile an löslichem Calciumsulfat sind in beiden Borken etwa gleich hoch, freie Säure tritt anfänglich in der Nadelholzborke in höherem Maße auf, ihr Anteil ist aber schließlich in der Laubholzborke deutlich höher, was auch mit den eingangs getroffenen Feststellungen über die unterschiedliche Eignung der pH-Werte der Borken zur Bioindikation von SO_2-Einwirkungen in Einklang steht. Bestimmungen des freien Oxalats liegen nur für die Fichtenborke vor, seine Anteile sind indes von einer Größenordnung, daß sie keinen wesentlichen Einfluß auf die Gesamtleitfähigkeit der Extrakte nehmen können.

Es erscheint bemerkenswert, daß die aus den Extrakten auf die trockene Borke zurückgerechneten Sulfatgehalte und die nach Verbrennung der Borke im SCHÖNIGER-Kolben ermittelten im Durchschnitt keine statistisch signifikanten Unterschiede zeigen. Demnach liegt in der Borke praktisch aller Schwefel in Form löslichen Sulfats vor.

Bezüglich näherer Einzelheiten muß auf KREINER & HÄRTEL 1986 verwiesen werden.

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Danksagung

Herrn Dipl.-Ing. Dr. Georg HÄUBL danke ich für Beratung in chemischen Fragen, Herrn Univ.-Doz. Dr. Johannes RABER, Institut für Analytische Chemie der Karl-Franzens-Universität Graz für wertvolle Ratschläge zur Analytik des Calciums.

Literatur

BERTOLACINI R. J. & BARNEY J. E. 1957. Colorimetric determination of sulfate with barium chloranilate. – Anal. Chem. 29: 281–283.

— & — 1958. Ultraviolet spectrophotometric determination of sulfate, chloride and fluoride with chloranilic acid. – Anal. Chem. 30: 202–205.

BESWICK G. & JOHNSON R. M. 1970. Sulphur in foodstuffes I. Determination as sulfate. – Talanta 17: 709–716.

BLANC P., BERTRAND P. & LIANDIER L. 1955. Semimicrométhode de dosage des sulfates. – Chim. Anal. 37: 305–307.

BUCK M. 1963. Zur Schwefelbestimmung in Pflanzen. – Z. Anal. Chem. 194: 116–117.

FRITZ J. S. & YAMAMURA S. S. 1955. Rapid microtitratation of sulfate. – Anal. Chem. 27: 1461–1464.

GARRIDO M. L. 1964. Determination of sulphur in plant material. – Analyst. 89: 61–66.

GRILL D., HÄRTEL O. & KRZYSCIN F. 1981. Confining and mapping of air-polluted areas with coniferous barks. – Arch. Ochr. Srodow.: 63–70.

GRODZIŃSKA K. 1971. Acidification of tree bark as a measure of air pollution in southern Poland. – Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. biol. Cl. II, 19: 189–195.

GRUNBAUM B. W. & PACE N. 1965. Microchimical urin analyses II. Microturbidimetric determination of sulfate. – Microchem. J. 9: 184–186.

HÄRTEL O. 1982. Pollutants accumulation by bark. In: STEUBING L. & JÄGER H.-J. (eds.) Monitoring of air pollutants by plants – methods and problems. Proceedings of th Internat. Workshop Osnabrück (F. R. G.) September 24–25, 1981, Tasks for vegetation science 7 (Series editor LIETH H.). – Dr. W. Junk Publishers Den Haag–Boston–London.

— & GRILL D. 1972. Die Leitfähigkeit von Fichtenborken-Extrakten als empfindlicher Indikator für Luftverunreinigungen. – Eur. J. Forest. Pathol. 2: 205–219.

— & MIKLAU A. 1971. Eine Methode zur Herstellung definierter niedriger SO_2-Spannungen. – Z. Pflanzenkrankh. 78: 538–543.

HUNT J. 1980. Determination of total sulphur in small amounts of plant material. – Analyst. 105: 83–85.

JOHNSEN I. & SØCHTING U. 1973. Influence of air pollution on the epiphytic lichen vegetation and bark properties of deciduous trees in the Copenhagen area. – Oikos 24: 344–351.

KIENZL I. 1978. Baumborke als Indikator für SO_2-Immissionen. – Diss. Karl-Franzens-Univ. Graz.

— & HÄRTEL O. 1979. Die Luftverunreinigungen im Stadtgebiet von Graz, dargestellt anhand von Borkenuntersuchungen. – Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark 109: 113–135.

KREINER W. 1983. Das Verhalten der Borke unter SO_2-Immissionen. – Diss. Karl-Franzens-Univ. Graz.

— & HÄRTEL O. 1986. Spruce bark influenced by SO_2. – Eur. J. Forest. Pathol. (im Druck).

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

LYSYJ I & ZAREMBO J. E. 1959. Spectrophotometric method for the determination of small amounts of sulfur in organic compounds – a semimicro and micro method. – Microchem. J. 3: 173–180.

MILLET R. 1963. Analyse du soufre dans les engrains. – Chim. Anal. 45: 174–185.

RABER H., LIKUSSAR W. & GRILL D. 1974. Erfahrungen mit einer spektrometrischen Schnellmethode zur Bestimmung von Schwefel in Pflanzenmaterial. – IX. Internat. Tagung über die Luftverunreinigungen in der Forstwirtschaft 15.–18. Oktober 1974: 141–143. – Mariánské Lázné, ČSSR.

—, — & — 1976. Eine spektralphotometrische Schnellmethode zur Bestimmung von Schwefel in Pflanzenmaterial. – Intern. J. Environ. Anal. Chem. 4: 251–255.

SARKAR R. B. C. & CAUHAN P. S. 1967. A new method for determining micro quantities of calcium in biological materials. – Anal. Biochem. 20: 155–166.

SOLBRAA K. 1979. Different bark qualities and their uses in plant production. Meddelelser fra Norsk Institut für Skogforskning 43, 13: 285–333.

WOLF J. 1955. Nichtflüchtige Mono-, Di- und Tricarbonsäuren. In: PAECH K. & TRACEY M.V. (Eds), Moderne Methoden der Pflanzenanalyse 2: 479–538. – Springer Berlin. Göttingen, Heidelberg.

Recensiones

BURDET Hervé M. (Ed.), TSIOLI-RAY Marianne, MORGER Martin, MEUWLY Robert & DELLEY Myriam 1985. Ouvrages botaniques anciens. Catalogue des ouvrages prélinnéens de la Bibliotheque des Conservatoire et Jardin botaniques de la Ville de Genève. – 4°, XIV + 599 Seiten, zahlreiche Abbildungen; Ln. – Editions des Conservatoire et Jardin botaniques de la ville de Genève, Case post. 60, CH-1292 Chambésy. – ISBN 2-8277-0105-7.

Der umfangreiche Katalog enthält 666 vorlinnéische Werke aus den Beständen der Bibliothek des Conservatoire Botanique in Genf, nach dem Erscheinungsdatum in chronologischer Reihenfolge geordnet. Das älteste berücksichtigte Werk ist Herbarius Pataviae . . . aus 1485; der Katalog reicht bis Linnés Species plantarum . . . aus 1753 (Katalog Nr. 601) und enthält noch einen Anhang mit späteren Werken vorlinnéischer Autoren.

Zu den Werken werden der vollständige Titel und die bibliographischen Daten angegeben sowie Anmerkungen inkl. Referenz-Literatur gebracht.

Der Katalog ist durch Faksimiledrucke von Titelblättern, Textseiten, Abbildungen, Autorenportraits etc. außerordentlich reich illustriert; er enthält viele interessante Pflanzenbilder aber auch Tierbilder, Allegorien, Landschaften, Landkarten, Fabelwesen, ja sogar Akupunkturnadeln aus 1729 (p. 417) und vieles andere.

Der mit viel Liebe zusammengestellte Katalog ist eine Fundgrube für Bibliophile und historisch interessierte Botaniker. Für nomenklatorische Fragen sind die vorlinnéischen Werke – abgesehen von manchen Typisierungen – heute ohne Bedeutung; aber schon die Durchsicht der hier reproduzierten Bilder läßt erkennen, daß diese alten Bücher zur Geschichte von Nutzpflanzen und Zierpflanzen viele Hinweise beinhalten.

H. TEPPNER

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Phyton, Annales Rei Botanicae, Horn

Jahr/Year: 1986

Band/Volume: 26_1

Autor(en)/Author(s): Kreiner Wolfgang

Artikel/Article: Zur Analytik löslicher Komponenten der Borke nebst einem Vergleich des Verhaltens von Laub- und Nadelholzborke unter So2-Einwirkung. 77-91