

Untersuchungen über den Zustand tensilen Wassers in Bäumen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin



vorgelegt von
Dipl.-Ing. CHRISTIAN TÖTZKE
Oktober 2008

Gutachter:

Prof. Dr. Helmut Tributsch

Prof. Dr. Eckart Rühl

Tag der Disputation: 16.03.2009

Kurzfassung

Die Natur hat einen solargetriebenen Pumpmechanismus für Wasser entwickelt, der die Evolution hochwüchsiger Landpflanzen ermöglichte. Die Verdunstung aus nanoporösen Zellstrukturen erzeugt einen Transpirationssog, der für den Wasseraufstieg in den Pflanzen sorgt. Beim Transport gerät das Wasser in den Leitbahnen (Xylem) unter Zugspannung und geht dabei in einen gedehnten (tensilen) Zustand über. Bäume mit Wuchshöhen über 10m können ihre Wasserversorgung nur bewerkstelligen, weil sie den thermodynamisch metastabilen, tensilen Zustand des Wassers sicher beherrschen. Noch immer ist nicht vollständig geklärt, wie die Pflanzen dem Problem der Kavitation entgegenwirken, sodass ein langfristig stabiler Transport tensilen Wassers gewährleistet ist. In dieser Arbeit, die Grundlagenuntersuchungen mit angewandten biologischen Experimenten verknüpft, werden Erklärungsansätze auf Basis der irreversiblen Thermodynamik präsentiert, die zum detaillierten Verständnis der tensilen Wasserstrategie der Bäume beitragen.

In einer spektroskopischen Studie wurde beim Übergang von Wasser in den tensilen Zustand die Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet, die den kohäsiven Zusammenhalt der Flüssigkeit fördert. Die Zunahme stark vernetzter Wassermoleküle folgte dabei einer sigmoidalen Wachstumsfunktion, die kennzeichnend für das kinetische Verhalten selbstorganisierter (autokatalytischer) Reaktionen ist. Die beobachteten Strukturänderungen lassen sich mit dem Phasenwechsel von Wasser zu Eis vergleichen.

In biologischen Experimenten wurde das Transportverhalten einer Linde unter Anwendung nächtlicher Beleuchtung untersucht. Die nichtlineare Abhängigkeit der Saftflüsse von der treibenden Kraft zeigt, dass der Wassertransport ein Phänomen der irreversiblen Thermodynamik darstellt, welches stark durch Selbstorganisationsmechanismen geprägt ist. Trotz vergleichbarer lokaler Beleuchtungsverhältnisse wurden unterschiedliche Saftflussraten am Tag und in der Nacht beobachtet. Dies wurde als Ausdruck alternativer thermodynamischer Systemzustände gedeutet, die beim Auftreten von Selbstorganisation möglich werden. Elektrochemische Messungen in unterschiedlichen Stammhöhen ergaben saftflusskorrelierte Potenzialunterschiede im Xylem einer Linde, welche durch den Sauerstofftransport im Xylemsaft plausibel erklärt werden können. Weiterhin wurde ein Modell zur Demonstration des Wasseraufstiegs realisiert und in thermogravimetrischen Versuchen die Verdunstungsmechanismen der Blätter untersucht.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Anwendung von Konzepten der irreversiblen Thermodynamik zum detaillierten Verständnis der tensilen Wasserstrategie der Bäume beiträgt.

Abstract

Nature has developed a solar-driven pumping mechanism for water allowing for the evolution of very tall trees. The evaporation from nanoporous cell structures generates suction through transpiration which provides for the water's ascent in plants. During transport, negative pressure develops within the conducting tissue (xylem) whereby the water is stretched into a new, tensile state. Trees with heights above 10 m can only secure their water supply because they can cope with the thermodynamic, metastable, tensile state of the water. It still has not been fully clarified how plants counteract the problem of cavitation so that a long-term stable transport of tensile water can be guaranteed. In this work, in which basic research is linked to applied biological experiments, the explanatory attempts are presented on the basis of irreversible thermodynamics, which contribute to the detailed understanding of tensile water strategies in trees.

In a spectroscopic study the formation of additional hydrogen bonds could be observed at the point of transition of water into the tensile state enhancing the cohesion of the liquid. The increase of strongly cross-linked water molecules thereby followed a sigmoid growth function, which is characteristic for the kinetic behaviour of self-organized (autocatalytic) reactions. The observed structural changes can be compared with the phase transition of water into ice.

In biological experiments the water transport of a lime tree was investigated under nocturnal illumination. The non-linear dependency of the sap flow from the driving force shows that the water transport displays a phenomenon of irreversible thermodynamics, which is strongly affected by self-organising mechanisms. Despite comparable local illumination, different sap flow-rates were observed during the day and at night. This was interpreted as states of an alternative thermodynamic system, which were enabled by the presence of the self-organisation. Electrochemical measurements in various heights of the trunk revealed sap flow-correlated potential differences in the xylem of the lime tree, which can be explained through the oxygen transport in the xylem sap. Furthermore, a model to demonstrate the sap ascent was implemented and the evaporation mechanisms in leaves were investigated in thermogravimetric experiments.

The present work shows that the application of concepts of irreversible thermodynamics adds to the detailed understanding of tensile water strategies in trees.

*Meinem Großvater Bruno Brendel (*1910; †2003),
dem begnadeten Erzähler unwahrscheinlicher Geschichten.*

Inhalt

Symbolverzeichnis.....	X
------------------------	---

1 Einleitung..... 1

1.1 Wasser - Physikochemische Grundlagen.....	3
1.1.1 Die Struktur des Wassers.....	5
1.1.2 Tensiles Wasser.....	7
1.2 Wassertransport - Pflanzenphysiologische Grundlagen.....	10
1.2.1 Die Kohäsionstheorie.....	10
1.2.2 Die hydraulische Architektur der Bäume.....	12
1.2.3 Die Wurzel.....	13
1.2.4 Das Leitgewebe.....	15
1.2.5 Das Blatt.....	20

Grundlagenuntersuchungen zur Struktur des tensilen Wassers

2 Infrarotspektroskopische Studie zum Nachweis tensiler Spannung in wassergefüllten Nanoporen..... 24

2.1 Motivation.....	24
2.2 Experimenteller Teil.....	25
2.2.1 Probenpräparation.....	25
2.2.2 Die Messmethode.....	26
2.2.3 Die Schwingungseigenschaften von Wasser.....	28
2.2.4 Die Hauptbanden im IR-Spektrum.....	30
2.2.5 Das verwendet Strukturmodell für Wasser.....	32
2.2.6 Verdunstung aus der TiO ₂ -Modellstruktur.....	34
2.2.7 Referenzmessung am unbeschichteten Kristall.....	34
2.2.8 Wasserverdunstung aus unbedeckter TiO ₂ -Schicht.....	36
2.2.9 Modifizierter Verdunstungsversuch.....	38
2.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	44

Biologische Studien zum Wassertransport

3 Studie zur Lichtabhängigkeit des Saftaufstiegs..... 50

3.1 Motivation und Aufgabenstellung.....	50
3.2 Beschreibung des Versuchsaufbaus.....	54
3.2.1 Beleuchtung.....	55
3.3 Experimentelle Methoden.....	56
3.3.1 Bodenfeuchte.....	58
3.3.2 Lufttemperatur und relative Luftfeuchte.....	58
3.3.3 Solare Strahlungsintensität.....	58
3.3.4 Messungen auf Blattebene.....	59
3.4 Ergebnisse.....	60
3.4.1 Wassertransport bei Tageslicht.....	67
3.4.2 Wassertransport bei nächtlicher Beleuchtung.....	83
3.5 Schlussfolgerungen.....	96

4	Elektrochemische Potenzialmessungen an einer Linde	101
4.1	Einleitung	101
4.1.1	Experimentelle Methode	102
4.1.2	Ergebnisse und Diskussion.....	103
4.1.3	Schlussfolgerungen	110
<i>Physikalisch-Chemische Studien zum Wassertransport</i>		
5	Demonstration des Transpirationssogs in einer Modellapparatur.....	114
5.1	Einleitung	114
5.2	Versuchsaufbau	115
5.3	Versuchsdurchführung	123
5.4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen.....	125
6	Thermogravimetrische Untersuchung der Wasserverdunstung unter Infrarotbestrahlung	129
6.1	Motivation und Aufgabenstellung.....	129
6.2	Experimentelle Methode	133
6.3	Ergebnisse	135
6.3.1	Stimulation der Verdunstung mit IR-Licht	135
6.3.2	Steigerung der Verdunstungsrate bei feuchter Luft	146
6.4	Schlussfolgerungen	151
7	Zusammenfassung.....	152
8	Literaturverzeichnis.....	156

Danksagung

Symbolverzeichnis

Lateinisch

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a		Chemische Affinität
a	[-]	Aktivität
A	[m ²]	Fläche
c	[mol·mol ⁻¹]	Konzentration
D	[m]	Durchmesser
D	[cm]	Optische Eindringtiefe
E	[kg·m ⁻² s ⁻¹]	Evaporationsrate
E	[mV]	Elektrochemisches Potenzial
E	[J]	Energie
f	[-]	Aktivitätskoeffizient
F	[Cmol ⁻¹]	Faraday Konstante
F	[N]	Kraft
g	[s·molm ⁻²]	Leitfähigkeit (Stofftransport)
h	[Js]	Plancksches Wirkungsquantum
H	[m]	Höhe
ΔH_v	[kJkg ⁻¹]	Verdampfungsenthalpie
I	[Wm ⁻²]	Strahlungsdichte
J		Generalisierter Fluss
K _h	[m ⁴ MPa ⁻¹ s ⁻¹]	Hydraulische Leitfähigkeit
M	[kg·mol ⁻¹]	Molare Masse
n	[-]	Brechungsindex

Symbol	Einheit	Bezeichnung
N_A	$[\text{mol}^{-1}]$	Avogadro-Konstante
p	$[\text{bar}]$	Druck
P	$[\text{W}]$	Leistung
PAR	$[\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}]$	Photosynthetisch wirksame Strahlung
r	$[\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}]$	Stofftransportwiderstand
R	$[\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$	Allgemeine Gaskonstante
R	$[\text{m}]$	Radius
t	$[\text{s}]$	Zeit
T	$[\text{K}]$	Temperatur
T	$[-]$	Transmission
\dot{V}	$[\text{m}^3\text{s}^{-1}]$	Volumenstrom
w	$[\text{mols}^{-1}]$	Reaktionsgeschwindigkeit
VPD	$[\text{mbar}]$	Verdunstungsanpruch (Vapour Pressure Difference)
x	$[\text{m}]$	Weglänge
X		Generalisierte Kraft

Griechisch

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	$[\text{cm}^{-1}]$	Absorptionskoeffizient
α	$[\text{°}]$	Kontaktwinkel
β	$[\text{ms}^{-1}]$	Stoffübergangskoeffizient
η	$[-]$	Wirkungsgrad
η	$[\text{Nsm}^{-2}]$	Dynamische Viskosität
θ	$[\text{°}]$	Einstrahlwinkel
λ	$[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$	Wärmeleitfähigkeit
λ	$[\text{nm}]$	Wellenlänge
σ	$[\text{kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}]$	Volumenbezogene Entropieproduktion
μ	$[-]$	Anteil genutzter Photonenenergie
μ	$[\text{kJmol}^{-1}]$	Chemisches Potenzial
ν	$[\text{cm}^{-1}]$	Wellenzahl
φ	$[-]$	Relative Luftfeuchte
ρ	$[\text{kgm}^{-3}]$	Dichte
σ	$[\text{Nm}^{-1}]$	Oberflächenspannung

Abkürzungen

abs	Absolut
ATR	Attenuated Total Reflectance Abgeschwächte Totalreflexion
CVD	Chemical Vapour Deposition Gasphasenabscheidung
Gr	Grenzschicht
IR	Infrarot
Int	Interzellularen
Ku	Kutikula
lim	Grenzwert
lv	Liquid-Vapour Equilibrium Flüssig-Gas Gleichgewicht
net	Netto
PAR	Photosynthetically Active Radiation Photosynthetisch Wirksame Strahlung
sat	Saturated Gesättigt
schein	scheinbar
St	Stomata
th	Thermisch
VPD	Vapour Pressure Deficit Verdunstungsanspruch

1 Einleitung

Die Sonne ist die primäre Energiequelle für das Leben auf der Erde. Pflanzen wandeln über die Photosynthese Solarenergie in chemische Energie, die als Biomasse gespeichert wird. Für die Photosynthese wird Wasser benötigt, das von den Wurzeln der Pflanzen aus dem Boden extrahiert und über das Leitgewebe (Xylem) zu den Blättern hinauf transportiert wird. Der Wassertransport ist wie die Photosynthese ein solarbetriebener Mechanismus. Durch die Verdunstung aus den porösen Zellstrukturen der Blätter wird der so genannte Transpirationssog erzeugt. Dieser Sog führt zu einem Wasserpotenzialgradienten im Xylem, der den Wasseraufstieg in der Pflanze ermöglicht. Beim Transport werden mitunter große Höhenunterschiede überwunden, wodurch das Wasser unter Zugspannung geraten kann. Es wird dann in den tensilen (gedehnten) Zustand überführt, der einen thermodynamisch metastabilen Charakter hat.

Ein Baum lässt sich mit einer großen Verdunstungsmaschine vergleichen, die den Boden als Wasserreservoir anzapft, um das akquirierte Wasser über ein komplexes hydraulisches Leitungssystem auf feinporösen Verdunstungsplätzen zu verteilen. Dort wird es großflächig mit der Atmosphäre in Kontakt gebracht und verdunstet. Bei diesem Transportmechanismus wird sogar deutlich mehr Sonnenenergie umgesetzt als über die Photosynthese. Auf Flächen mit dichter Vegetation und gutem Wasserangebot kann über 80% der Solarstrahlung in Verdunstungswärme gewandelt werden.[1] Diese hohen Umsatzraten spiegeln sich auch im Wasserverbrauch der Pflanzen wider: Ein ausgewachsener Baum kann an einem sonnigen Tag mehrere hundert Liter Wasser aus dem Boden ziehen und als Wasserdampf an die Atmosphäre abgeben. Aufgrund der intensiven Evapotranspiration sowie ihrer Funktion als CO₂-Senke spielen Bäume eine Schlüsselrolle für das lokale sowie globale Klima.[2] Durch die Wandlung von Solarenergie in Verdunstungswärme verringert sich die Aufheizung bewaldeter Gebiete bei Sonneneinstrahlung. Der aufsteigende Wasserdampf gibt die latente Wärme während der Wolkenbildung in höheren Atmosphärenschichten wieder ab. Auf diese Weise übernimmt die Vegetation die Funktion einer biologischen Klimaanlage, die extreme Temperaturspitzen im Tagesrhythmus abmildert. Der Eintrag von Wasserdampf in die Atmosphäre führt außerdem zur deutlichen Intensivierung des kleinen Wasserkreislauf, d.h. es wird deutlich mehr Wasser über bewaldetem Land zirkuliert als über unbewachsenen Landflächen. In zahlreichen Modellrechnungen wurde die fundamentale klimatische Bedeutung von verschiedenen Waldgebieten demonstriert.[3-5] Würde der Regenwald des Amazonasgebiets abgeholzt, um neues Weideland zu gewinnen, so ist ein Rückgang der

Transpiration von 30% zu erwarten. Als Folge stiegen die Durchschnittstemperaturen in dieser Region um etwa 2,5°C, der Niederschlag ginge um 25% zurück und der Oberflächenablauf würde sich um 20% erhöhen.[4]

Im Zuge der Eroberung neuer Lebensräume mussten die Landpflanzen ihren Wassertransport an mitunter extreme Umweltbedingungen anpassen. So können Pflanzen in ariden Gegenden in ihren Leitgefäßen (Xylem) Unterdrücke von mehr als -7 MPa (~ -70atm) aufbauen, um den trockenen Böden ausreichend Flüssigkeit für ihren Wasserhaushalt abzurufen.[6] Außergewöhnliche Bedingungen finden auch die an den tropischen Küsten verbreiteten Roten Mangroven *Rhizophora mangle* vor. Sie wachsen im Uferbereich der Meere und Lagunen, wo ihre Wurzeln im Gezeitenzyklus regelmäßig geflutet werden. Den Wasserhaushalt bestreiten diese Bäume aus dem Meer- bzw. Brackwasser, das sie nach dem Prinzip der Umkehrosmose entsalzen. Hierbei nutzen sie den Transpirationssog als Antrieb, um das Wasser durch selektive Wurzelmembranen zu ziehen, an denen das Salz abgetrennt wird. Eine beeindruckende Pumpleistung vollbringt auch der Küstenmammutbaum *Sequoia sempervirens*. Die größten Exemplare dieser Art müssen Förderhöhen von über 110m überwinden, um ihre Krone mit Wasser zu versorgen.

Die Natur hat für die Wasserversorgung der Bäume eine solartriebene, tensile Wasserstrategie entwickelt, die bislang vom Menschen noch nicht beherrscht wird. Noch immer wird nach Erklärungen für die erstaunliche Stabilität dieses Transportprozesses gesucht, der aus Sicht der klassischen Gleichgewichtsthermodynamik hochgradig metastabil erscheint.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch Kombination biologischer und physikalisch-chemischer Untersuchungen ein tieferes Verständnis für die Prinzipien der tensilen Wasserstrategie zu erlangen. So ist bislang nur wenig über die Struktur und Eigenschaften des tensilen Wassers bekannt. Über ATR-spektroskopische Studien an geeigneten Modellsystemen wurde daher die Struktur des Wassers beim Übergang in den tensilen Zustand analysiert.

In biologischen Experimenten am lebenden Baum werden kinetische und energetische Aspekte des Wasseraufstiegs beleuchtet. Durch den Aufbau von Zugspannung im Xylem entfernt sich das Wasser vom thermodynamischen Phasengleichgewicht und erreicht dabei den metastabilen tensilen Zustand. Daher erscheint der bislang von der etablierten Pflanzenphysiologie gewählte Ansatz, den Wassertransport ausschließlich über Konzepte der reversiblen Gleichgewichtsthermodynamik zu beschreiben, als nicht geeignet. In dieser Arbeit werden daher neue Erklärungsansätze auf der Basis der irreversiblen Thermodynamik präsentiert.

Da die Transpiration der Blätter die treibende Kraft für den effektiven Pumpmechanismus der Bäume darstellt, wurden in thermogravimetrischen Experimenten unter Anregung mit Laserlicht der Verdunstungsmechanismus untersucht.

Die physikalischen Grundprinzipien des biologischen Pumpmechanismus werden schließlich in ein technisches Modell übertragen, mit dem der Wasseraufstieg in Pflanzen demonstriert werden kann.

1.1 Wasser - Physikochemische Grundlagen

71% Prozent der Erdoberfläche ist von den Weltmeeren bedeckt, die ein Volumen von etwa 10^9 km^3 einnehmen.[7] Damit ist Wasser die am weitesten verbreitete Flüssigkeit auf der Erde. Obwohl es häufig als gewöhnliche, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit wahrgenommen wird, besitzt das Wasser einzigartige Eigenschaften, die die Entwicklung des Lebens auf der Erde ermöglichen.[8]

Wasser ist ein Grundbaustein aller Organismen. Seine außergewöhnlich hohe Wärmekapazität ermöglicht durch das Abpuffern von Temperaturschwankungen eine wirksame Thermoregulation von Organismen. Aufgrund seiner guten Lösungseigenschaften für polare und ionische Verbindungen, insbesondere Salze, eignet sich Wasser hervorragend als Transportmittel in biologischen Systemen. Bei der Synthese von biologischen Makromolekülen spielt Wasser eine entscheidende Rolle, denn erst durch die Hydratation können Proteine und Aminosäuren ihre dreidimensionale Struktur ausbilden, durch die letztlich ihre Funktion bestimmt wird.[9]

Ein Wassermolekül besteht aus dem Verbund eines Sauerstoff- mit zwei Wasserstoffatomen. Obwohl Wasser aus solch einfachen Molekülen aufgebaut ist, besitzt es hochgradig komplexe und außergewöhnliche Eigenschaften. In der Literatur werden nicht weniger als 66 Anomalien von Wasser aufgeführt.[8] Die wohl bekannteste ist die Dichteanomalie: Bei Umgebungsdruck besitzt Wasser ein Dichtemaximum bei 4°C , d.h. beim Gefrieren dehnt sich es sich aus und bildet Eis, das auf der Wasseroberfläche schwimmt. Dieses Phänomen besitzt weit reichende Konsequenzen für Organismen in aquatischen Lebensräumen. Da sich eine Eisdecke stets an der Gewässeroberfläche ausbildet, können diese Organismen bei anhaltendem Frost am Gewässergrund überleben. Mit dem Wachsen der Eisdecke erhöht gleichzeitig deren isolierende Wirkung und schützt so das Gewässer vor einer raschen Auskühlung bzw. dem vollständigen Durchfrieren. Auf der anderen Seite kann die

Dichteanomalie jedoch auch eine Gefahr für Organismen bedeuten. Die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren lässt Zellenwände platzen, sodass biologische Gewebe beim unterschreiten des Gefrierpunktes Frostschäden erleiden. Viele Organismen schützen sich daher durch Gefrierschutzproteine, welche die Kristallisationstemperatur des intrazellulären Wassers erniedrigen.[10]

Die meisten Anomalien des Wassers resultieren aus der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Laut Chaplin [8] lassen sich die zahlreichen Anomalien folgendermaßen klassifizieren:

- Phasenanomalien
- Dichteanomalien
- Materialanomalien
- Thermodynamische Anomalien
- Physikalische Anomalien

Zu den Phasenanomalien werden u. a. die ungewöhnlich hohen Temperaturen für Schmelz- und Siedetemperatur sowie den kritischen Punkt gezählt. Weiterhin besitzt Wasser unter allen Verbindungen die meisten Phasenzustände: dreizehn kristalline und fünf amorphe Eismodifikationen sowie je einen flüssigen und gasförmigen Zustand. Abbildung 1 zeigt ein vereinfachtes Phasendiagramm von Wasser (ohne Berücksichtigung der verschiedenen Eismodifikationen) mit Tripel- und kritischem Punkt.

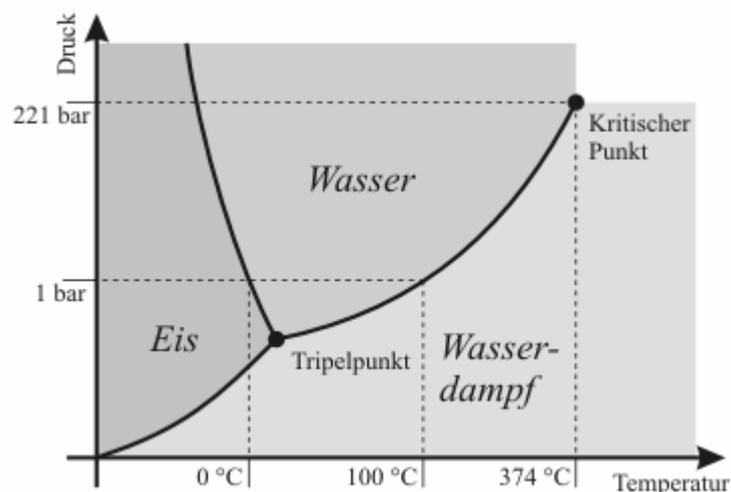


Abbildung 1: Phasendiagramm von Wasser (Quelle: [11])

In dieser Darstellung wird eine Anomalie im Verlauf der Phasengrenze zwischen Wasser und Eis offensichtlich, die zu den Dichteanomalien gehört: Die negative Steigung der Schmelz-

linie signalisiert, dass durch die Anwendung hinreichend großer Drücke Eis verflüssigt werden kann.

Eine ausführliche Darstellung aller bekannten Wasseranomalien lässt sich aus [8] entnehmen.

1.1.1 Die Struktur des Wassers

Ein Wassermolekül besteht aus einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen, die einen Winkel von $104,5^\circ$ einschließen. Die Wasserstoffatome und die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs formen näherungsweise einen Tetraeder (siehe Abbildung 2).

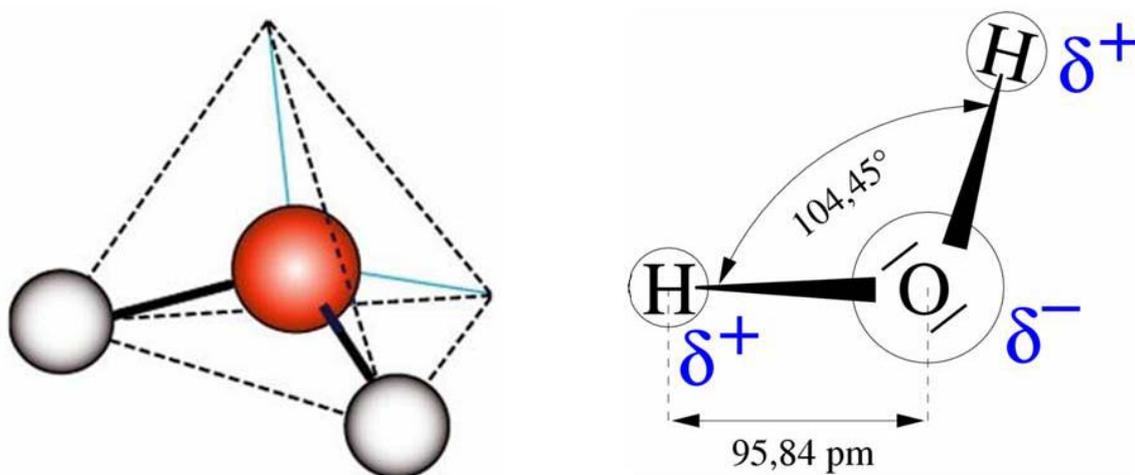


Abbildung 2: Modell eines Wassermoleküls mit unterschiedlichen Abstraktionsgrad (Quelle: [12, 13])

Durch die Koordination der Partialladungen besitzt das Molekül ein ausgeprägtes Dipolmoment, das für die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich ist. Ein Wassermolekül kann über maximal vier Wasserstoffbrücken mit den benachbarten Molekülen verbunden sein. Im Fall von Eis sind alle 4 Wasserstoffbrücken ausgebildet, wohingegen im flüssigen Zustand durchschnittlich 3,5 pro Molekül anzutreffen sind. Im Vergleich mit anderen Flüssigkeiten besitzt Wasser die mit Abstand höchste Dichte an Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen hat energetische Konsequenzen für die Wassermoleküle: Enthalpie und Entropie werden kleiner. Gleichzeitig verändert sich auch die Struktur des Wassermoleküls. Wird eine Wasserstoffbrücke gebildet, so entfernt sich das Wasserstoffatom vom Donoratom. Durch den vergrößerten Abstand der Atome wird die dazwischen liegende OH-Bindung geschwächt. Gleichzeitig entfernt sich auch das freie Elektronenpaar vom Akzeptoratom in Richtung des Wasserstoffatoms, Donor und Akzeptor nähern sich an. Je stärker die Wasserstoffbrücke ist, desto schwächer ist die kovalente OH-Bindung und desto geringer ist der O...O-Abstand. Dieser Zusammenhang beeinflusst das

Schwingungsverhalten der Moleküle.[14] Dies wird bei der Infrarotspektroskopie ausgenutzt, wenn vom Schwingungsverhalten der OH-Bindung auf die Intensität der Vernetzung durch Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen wird (siehe Kapitel 2).

Die Nahordnung der Moleküle im flüssigen Wasser wird durch die Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Charakteristisch für diese Bindungen ist ihre extrem kurze Lebensdauer im Pikosekundenbereich.[15] Das kontinuierliche Formen und Brechen von Wasserstoffbrücken schafft fluktuierende Netzwerke aus Molekülen, die sich zu verschiedenen großen Ringen oder Clustern zusammenfinden. In Wasser sind eine Vielzahl an Clusterformationen anzutreffen, die sich in Größe und Struktur unterscheiden. Es gibt relative stabile kleine Formationen mit 3-10 Molekülen, welche sich jedoch zu größeren Netzwerken zusammenschließen können. So werden auch symmetrische, ikosaedrische Netzwerke mit bis zu 280 beteiligten Molekülen möglich.[8]

1.1.2 *Tensiles Wasser*

In der Biologie tritt Wasser häufig nicht also homogene Flüssigkeit auf, sondern ist an Oberflächen gebunden oder in kleinsten Räumen eingeschlossen. Dies ist beispielsweise in unmittelbare Nähe zu Zellmembranen oder im Inneren von Zellen bzw. Zellorganellen der Fall. Weiterhin kann es auch in absorbiertes Form in anorganischen, nanoporösen Systemen, wie z.B. Ton- oder Lehmböden oder porösen Quarzmaterialien, vorliegen.[16] Wasser, das in solch räumlich beschränkten Geometrien vorliegt, wird typischerweise mit den Attributen "confined", "vicinal", oder "interfacial" gekennzeichnet. Durch die Wechselwirkungen mit den angrenzenden Oberflächen verändert sich die räumliche Organisation der Wasserstoffbrückenbindungen im Wasser. Der Einfluss der Oberflächen auf die Bindungsstruktur erstreckt sich dabei auf bis zu 10-20 Moleküllagen. Abhängig von der Art der Oberfläche ergeben sich dadurch veränderte Eigenschaften der Flüssigkeit, welche relevant für die Funktion biologischer Systeme sind, z.B. Änderungen der Viskosität, der Lösungseigenschaften, der Diffusionskoeffizienten oder der Membranpotenziale.[17-19]

Wird Wasser in hydrophilen, nanoporösen Substraten, wie beispielsweise Vycor Glas oder Zeoliten eingebettet, so können sich in Abhängigkeit von den Porengrößen starke Kapillarkräfte ausbilden. Dadurch wird die Flüssigkeit innerhalb der Poren gedehnt und der interne Druck fällt mitunter bis in den negativen Bereich. Eine vergleichbare Situation tritt auch beim Wassertransport im Xylem der Bäume auf. Hier gerät das Wasser infolge des Transpirationssogs unter Zugspannung und geht in den tensilen Zustand über.

Tensiles Wasser ist also gedehnte Flüssigkeit mit negativem internen Absolutdruck. Dieses Wasser ist thermodynamisch metastabil, da beim Streckvorgang die Siedelinie überschritten wurde, ohne dass sich der Phasenwechsel zum Dampf vollzogen hat. Wird der tensile Zustand des Wassers gestört, z.B. durch das Eindringen von Siedekeimen, so tritt Kavitation (Spontansieden) auf. Dies bedeutet das abrupte Ende des tensilen Zustands und die Rückkehr des Systemdrucks zum Phasengleichgewicht.

Tensiles Wasser lässt sich im Labor mit einer Reihe unterschiedlicher Methoden erzeugen.[20, 21] Donny leistete im Jahr 1843 Pionierarbeit, als es ihm zum ersten Mal gelang Wasser unter Zugspannung zu setzen.[22] Dafür benutzte er ein U-förmiges Rohr mit unterschiedlich langen Schenkeln, wobei der lange Schenkel versiegelt und der kurze mit einer Vakuumpumpe verbunden war. Die Apparatur wurde derart präpariert, dass der lange Schenkel in aufrechter Position vollständig und der kurze partiell wassergefüllt waren. Durch Evakuieren des verbliebenen Luftraumes konnte der Absolutdruck in der Flüssigkeit an der

höchsten Stelle der Apparatur in den negativen Bereich gesenkt werden. Dies gelang jedoch nur nach sorgfältiger Entgasung der Flüssigkeit und Reinigung der Rohroberfläche mit Schwefelsäure. Durch diese Prozedur wurden Kavitationskeime aus dem System entfernt. Aufgrund der auf beschränkten Länge ($L = 1,25\text{m}$) der Apparatur konnte lediglich ein negativer Druck von $p = -0,12\text{bar}$ erreicht werden.

Berthelot [23] präsentierte sieben Jahre (1850) später eine neue effektivere Methode, Wasser unter Zugspannung zu setzen. In Abbildung 3 ist der Experimentierablauf schematisch dargestellt.

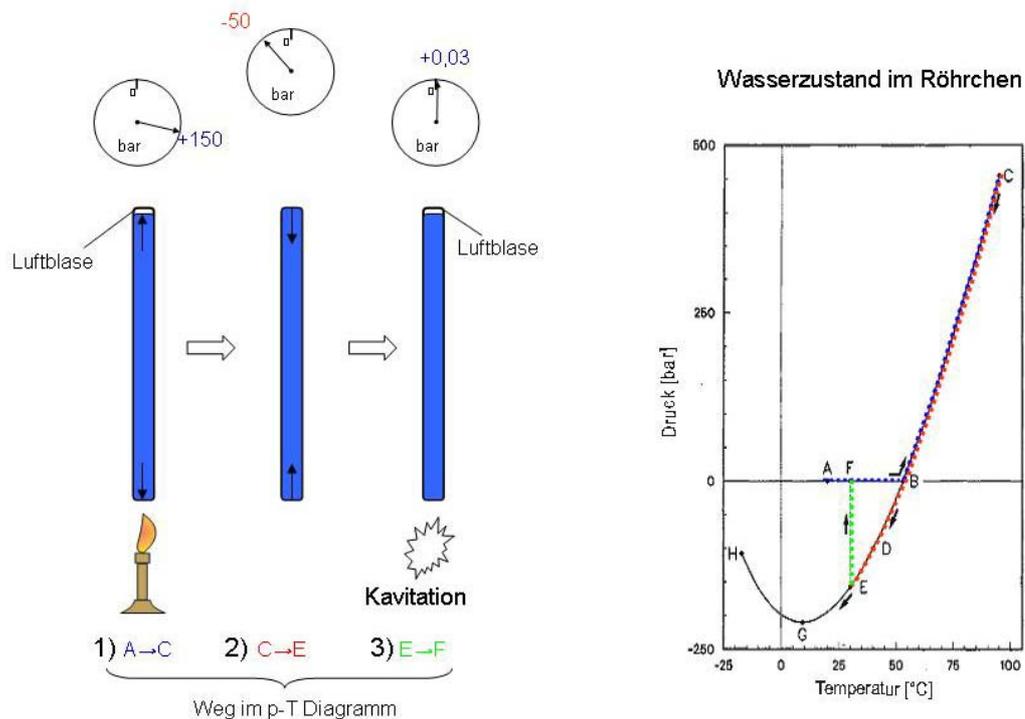


Abbildung 3: Prinzipieller Ablauf des Experiments von Berthelot (p-T Diagramm verändert nach [24])

Berthelot benutzte ein Glasröhrchen mit einem versiegelten Ende und füllte es mit destilliertem Wasser. Anschließend wurde auch das offene Ende versiegelt, wobei stets eine kleine Gasblase im System verblieb. Bei Erwärmen des Röhrchens führte die thermische Expansion des Wassers zum Druckanstieg, der das eingeschlossene Gas vollständig in Lösung zwang (siehe Abbildung 3.1). Beim Abkühlen des Glasröhrchens konnte sich das Wasser aufgrund der Abwesenheit der kompressiblen Luftblase jedoch nicht wieder zusammenziehen. In der Folge fiel der Druck so stark, dass das Wasser unter Zugspannung geriet (siehe Abbildung 3.2). Schließlich kavitierte das Wasser im Röhrchen mit einem vernehmbaren Geräusch (siehe Abbildung 3.3). Mit dem nach ihm benannten Versuchsaufbau konnte Berthelot negative Drücke von bis zu $-4,6\text{MPa}$ ($= -46\text{bar}$) aufbauen. In Experimenten, in

denen dieses Prinzip weiterentwickelt wurde, konnten später negative Drücke von bis zu -20MPa (= -200bar) aufgebaut werden.[24, 25]

Hayward [26] konstruierte 1971 den Prototypen einer Saugpumpe, mit der erstmals Wasser in eine Höhe von über 10m hochgezogen werden konnte. Er modifizierte eine Kolbenpumpe, in der das Wasser vor jedem Hub in einer Hochdruckstufe ($p = 300\text{bar}$) denukleierte wurde. Die Pumpe bewältigte eine maximale Förderhöhe von $H = 17\text{m}$, arbeitete jedoch sehr langsam (sechs Hübe pro Minute) und mit einem niedrigen mechanischen Wirkungsgrad von ca. 1%.

Neben den beschriebenen statischen Methoden gibt es auch eine Reihe dynamischer Methoden, mit denen negativer Druck in Flüssigkeiten erzeugt werden kann. Durch die Anwendung von Ultraschallfeldern werden Unterdrücke im Bereich von $p = -1\text{MPa}$ (= -10bar) generiert.[21]

Die bisher höchste Zugspannung in einer Flüssigkeit wurde von Briggs mit Hilfe der Rotationsmethode realisiert. Er ließ eine quecksilbergefüllten Kapillare mit hoher Geschwindigkeit in einer Zentrifuge rotieren und erreichte so einen negativen Druck von -425bar im Zentrum der Kapillare.[27, 28]

Für alle vorgestellten Experimente stellt die Kavitationsschwelle das Limit für die Zugspannung dar, die im Wasser aufgebaut werden kann. Man unterscheidet dabei grundsätzliche zwei Arten von Kavitationsereignissen: die homogene sowie die heterogene Kavitation. Homogene Kavitation tritt im Inneren der Flüssigkeit mit der gleichen Wahrscheinlichkeit für jeden Punkt im Volumen auf, sobald die temperaturabhängige Zugfestigkeit der Flüssigkeit erreicht wird. Dieser Zusammenhang wird im p - T Diagramm durch die Spinodale wiedergegeben, die den metastabilen vom instabilen Bereich abgrenzt. Beim Überschreiten der Spinodale erfolgt zwingend der Phasenwechsel zur Gasphase. Speedy berechnete das Minimum der Spinodale von $p_{\min} = -212\text{MPa}$ (= -2120bar) bei $T = 30^\circ\text{C}$.[29]

Die homogene Nukleation stellt also den theoretischen Grenzwert für den größtmöglichen Unterdruck fest. Sie hat jedoch relativ wenig praktische Bedeutung, da im Normalfall schon bei geringen Spannungen heterogene Kavitation auftritt. Diese kennzeichnet das Versagen der adhäsiven Bindung der Flüssigkeit an einer festen Oberfläche. Dies kann z.B. die Behälterwand oder die Oberfläche einer hydrophoben Partikel sein, an der sich ein Gaskern gebildet hat. Gaskerne mikroskopischer Größe kommen normalerweise in jeder Flüssigkeit vor und stellen somit eine Hauptursache für Kavitation dar. Bevor im Labor negativer Druck in Wasser aufgebaut werden kann, müssen diese Gaskerne durch Sieden ausgetrieben oder durch Anwendung hoher Drücke in Lösung gezwungen werden. Weiterhin sind sorgfältig ge-

reinierte, hydrophile Gefäßoberflächen unabdingbar, um die notwendige hohe Adhäsion zu gewährleisten.

Bäumen operieren beim Aufbau von Zugspannung offenbar sehr viel geschickter. Sie benutzen keine plumpen thermischen oder Hochdruckverfahren zur Denukleation.[26] Wie sie den Transport in ihren Leitgefäße stabil halten, ist bislang nur unzureichend verstanden und soll in dieser Arbeit untersucht werden.

1.2 Wassertransport - Pflanzenphysiologische Grundlagen

In dieser Arbeit werden die Mechanismen untersucht, die für den Wasseraufstieg verantwortlich sind. Der Zugang zu diesem Phänomen soll zunächst durch die Vorstellung der relevanten physiologischen Grundlagen erleichtert werden. Dies beinhaltet insbesondere die Kohäsionstheorie zur Erklärung des Wasseraufstiegs, einige grundlegende Details der hydraulischen Architektur von Bäumen sowie biologische Sicherheitsstrategien zur Embolievermeidung.

1.2.1 Die Kohäsionstheorie

Der Wasseraufstieg in Bäumen, in der Pflanzenphysiologie häufig als „Saftsteigen“ [30] bezeichnet, kann über die Kohäsionstheorie erklärt werden, die Ende des 19. Jahrhunderts von Boehm sowie Dixon und Joly vorgeschlagen wurde.[31, 32]

Eine Grundannahme dieser Theorie ist, dass Wasser in zusammenhängenden Fäden im Xylem vorliegt. Diese Wasserfäden reichen von den Blättern bis hinunter in die Wurzelspitzen. Die Verdunstung aus porösen Zellstrukturen der Blätter schafft einen Transpirationssog, durch den die Wasserfäden nach oben gezogen werden.

Die Kohäsionstheorie wurde länger als ein halbes Jahrhundert von Wissenschaftlern mehrheitlich abgelehnt, da sie negative Drücke (Zugspannung) im Xylem, also einen tensilen Zustand des Wassers, voraussagte. Diese Drücke sind notwendig, um das Wasser aus trockenen oder salzigen Böden zu ziehen, den Reibungswiderstand in Boden und Pflanze zu überwinden und den Transport gegen die Schwerkraft zu ermöglichen.

Die Wissenschaftsgemeinde hegte grundsätzliche Zweifel, dass die Natur ohne offensichtliche Probleme mit negativen Drücken in Flüssigkeiten umgehen kann. So war es im Labor zwar prinzipiell möglich tensiles Wasser herzustellen, doch ließ sich in den Experimenten dieser Zustand nicht längerfristig etablieren, sondern wurde bei der geringsten Störung durch Kavitation beendet.[26, 33]

Über die Jahre mehrten sich jedoch die stützenden experimentellen Befunde für die Kohäsionstheorie. Schon Strasburger [34] konnte zeigen, dass der Saftaufstieg kein aktiver metabolischer Prozess ist, sondern passiven, physikalischen Charakter besitzt. Er beobachtet die Fortsetzung des Wassertransports in Sprosssegmenten, in denen er das lebende Gewebe zuvor abgetötet hatte. Scholander und Hammel [35] entwickelten bis 1965 die „Scholander-Hammel-Druckbombe“, ein Gerät zur indirekten Messung des Xylemdrucks. Die Messungen mit der Druckbombe ergaben hohe negative Drücke in den Leitgefäßen der Bäume, wobei ein Gradient des Wasserpotenzials über die Höhe des Baumes vermessen wurde. Zahlreiche Messungen mit Dendrometern belegen tageszeitabhängige Variationen des Baumumfangs, die auf die Be- und Entladung von elastischen Wasserspeichern beim Wechsel der Wasserpotenziale im Xylem zurückzuführen sind.[36, 37] Saftflussmessungen von Tributsch et al. [38] zeigten, dass der Wassertransport im Stamm sofort abbricht, wenn das Xylem oberhalb der Messstelle durchtrennt wird. Erfolgte der Schnitt unterhalb der Messstelle, so stoppte der Saftfluss hingegen erst, als die Leitgefäße zwischen Mess- und Schnittstelle entleert waren. Die große Zahl an belastbaren experimentellen Nachweisen hat dazu geführt, dass die Kohäsionstheorie mittlerweile von der überwältigenden Mehrheit der Pflanzenphysiologen anerkannt ist.[39-57]

Allerdings werden vereinzelt immer wieder Zweifel an der Existenz hoher negativer Drücke im Xylem geäußert und alternative Erklärungsansätze für den Wassertransport vorgeschlagen. Ein populäres Beispiel dafür ist die „Compensating Pressure Theory“ von Canny.[58] Sie fußt auf der Annahme, dass Wasser im Xylem durch den Zelldruck des umliegenden Gewebes so komprimiert wird, dass der Wasseraufstieg unter sehr viel moderateren Druckverhältnissen ablaufen kann. Die Theorie konnte jedoch physikalisch-energetischen Überprüfungen nicht standhalten.[33, 41]

Zimmermann entfachte die Diskussion erneut, als er im Jahr 2004 eine Reihe experimenteller Belege gegen die Gültigkeit der Kohäsionstheorie präsentierte und eine neue Theorie für den Wasseraufstieg, die „Watergate Theory“, vorschlug. Der anschließende wissenschaftliche Disput zeigte jedoch, dass einerseits die physikalische Basis für die vorgeschlagene Alternativtheorie nicht ausreichte und andererseits die experimentellen Befunde gegen die Kohäsionstheorie nicht belastbar genug waren, um dieses etablierte Erklärungsmodell zu widerlegen.[59]

Die anhaltenden Diskussionen zeigen jedoch deutlich, dass noch immer einige Details zur Langzeitstabilität des Transports nur unzureichend verstanden sind. Insbesondere die

Fähigkeit von Bäumen kavitationsbedingte Embolien der Leitgefäße zu vermeiden oder auszuheilen bedarf weiterer Klärung.

1.2.2 Die hydraulische Architektur der Bäume

Die hydraulische Architektur kennzeichnet die funktionelle Struktur des Wasserleitsystems der Bäume und bestimmt die Organisation der Wasserflüsse von den Wurzeln zu den Blättern.[60, 61] In Abbildung 4 ist ein einfaches hydraulisches Modell für den Baum in Ohmscher Analogie dargestellt.

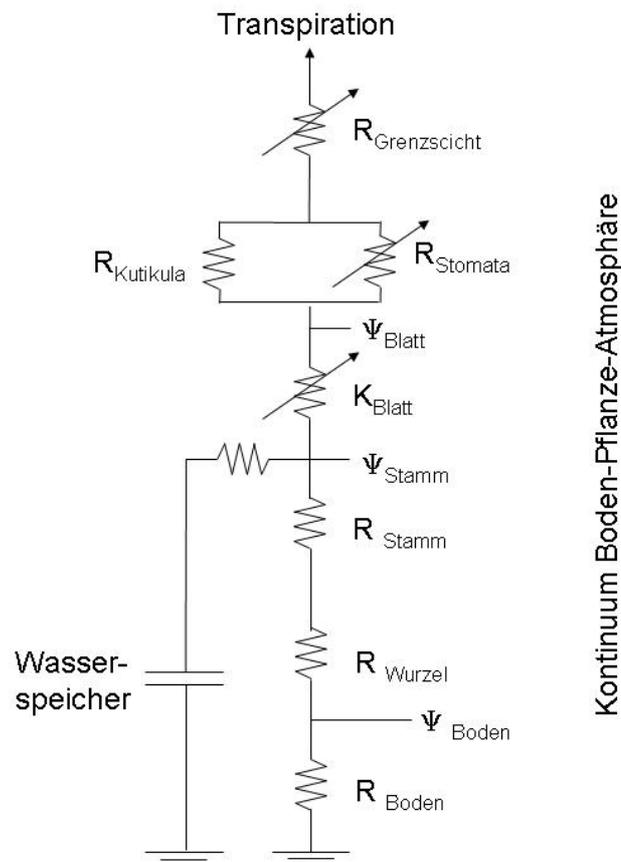


Abbildung 4: Hydraulisches Schema eines Baumes in Analogie zum elektrischen Stromkreis (verändert nach [62])

Das Wasser überwindet eine Reihe von Widerständen in Boden, Wurzel, Stamm, Ästen und Zweigen, bevor es zu den Verdunstungsplätzen im Blatt gelangt. Dort findet der Phasenwechsel statt und der Dampf wird durch die Spaltöffnung in die Umgebung entlassen. Alternativ kann Wasser auch durch Diffusion durch die Kutikula in die Atmosphäre entweichen. Das Xylem ist über die gesamte Transportstrecke von elastischem Gewebe umgeben, das als Wasserspeicher den Charakter eines kapazitiven Widerstands hat.

Im Folgenden werden die wichtigsten morphologischen Prinzipien der Wurzel, des Xylems sowie des Blattes dargestellt und die biologischen Sicherheitskonzepte angeführt.

1.2.3 Die Wurzel

Wurzeln verankern Bäume im Grund, nehmen Wasser und Nährstoffe aus dem Boden auf und leiten sie an die oberirdischen Bereiche der Pflanzen weiter. Sie bilden ein ausgedehntes Netzwerk von Haupt- und Nebenwurzeln, dessen Ausprägung von der Spezies und dem Standort abhängt. Bäume in ariden Gebieten, wie z.B. den afrikanischen Savannen, bilden teilweise extrem tief reichende Wurzeln aus, um den Zugang zum Wasser zu gewährleisten. So wurde übermittelt, dass Arbeiter bei den Ausschachtungsarbeiten des Suezkanals noch in 50m Tiefe auf Tamariskenwurzeln (*Tamarix gallica*) stießen.[63]

Für das Wachstum der Wurzeln sind die so genannten Wurzelhauben wichtig, denn sie besitzen schleimige Zellwände, die das tiefere Eindringen in den Boden erleichtern. Diese Zellen werden beim Wachstumsprozess abgestreift und wirken mit ihrem abgesonderten Schleim als Schmiermittel. Unter der Wurzelhaube befinden sich Zellen mit hoher Teilungsaktivität. Dieses Gewebe ist für den Vorschub der Wurzel beim Wachsen verantwortlich. In medialer Richtung grenzt ein Bereich an, in dem die Zelldifferenzierung stattfindet. Dort lassen sich erstmals Rhizodermis, Wurzelrinde und -haare, Endodermis mit eingelagertem Casparyschen Streifen sowie die Leitelemente im Zentralzylinder unterscheiden.

Abbildung 5 zeigt einen partiellen Wurzelquerschnitt in schematischer Form. Eingetragen sind die verschiedenen Transportpfade des Wassers von der Aufnahme aus dem Boden bis hin zur Übergabe an die Leitgefäße des Xylems.

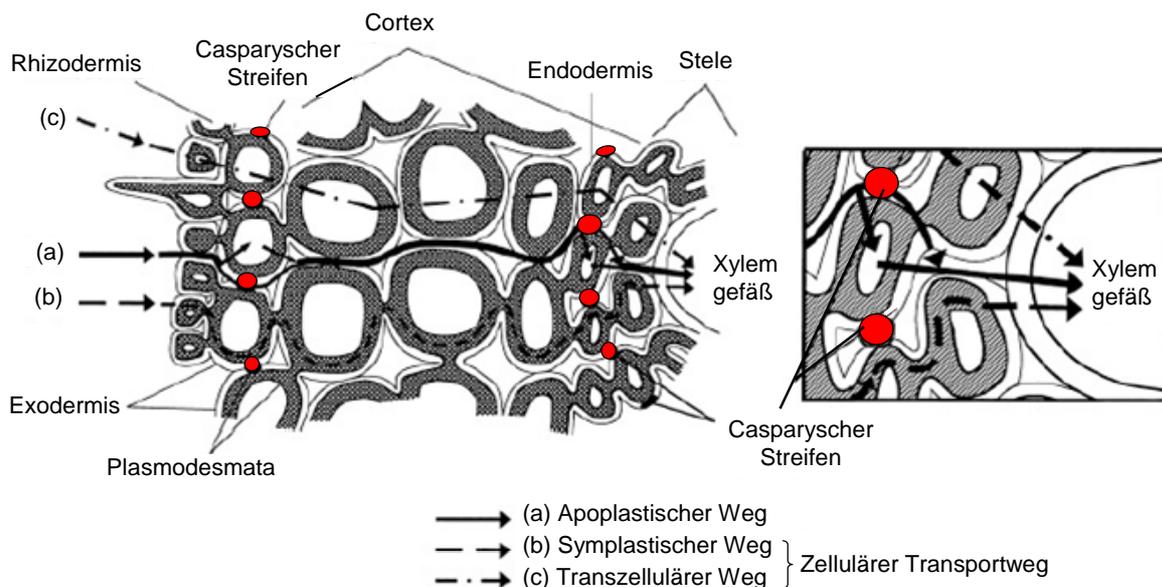


Abbildung 5: Transportwege des Wassers in der Wurzel nach Steudle [64]. Die Apoplastischen Transportbarrieren (Casparyscher Streifen) sind rot gekennzeichnet.

Die Rhizodermis bildet den äußeren Abschluss der Wurzel. Die Wasser- und Nährstoffaufnahme erfolgt zum größten Teil über die Wurzelhaare, welche häufig von ausgedehnten Mykorrhiza-Schichten umgeben sind. Hierbei handelt es sich um eine Symbioseform zwischen Baum und Pilz. Die Mykorrhizazellen liefern der Wurzel Wasser und Nährstoffe und werden im Gegenzug vom Baum mit Assimilaten versorgt.

Das aufgenommene Wasser passiert anschließend die Zellen der Wurzelrinde, in der viele interzelluläre Lufträume für die Diffusion von CO_2 und O_2 existieren. Die innerste Schicht der Wurzelrinde wird durch die Endodermis gebildet, welche den Zentralzylinder vollständig umschließt. Die Endodermis besteht aus mehreren Schichten und besitzt Zellen, die mit wachsartigen Materialien imprägniert sind. Sie bilden ein wasserundurchlässiges Band, den Casparyschen Streifen, der den apoplastischen Transportweg für Wasser blockiert (siehe Abbildung 5). Er spielt eine wichtige Rolle beim selektiven Ionenaustausch und ist verantwortlich für das Phänomen des Wurzeldrucks. Dieser lässt sich im Frühjahr bei einigen Baumarten, wie z.B. der Birke, beobachten und wirkt unterstützend bei der Wiederbelebung des Saftflusses nach der Vegetationspause. Das Wasser wird schließlich an den Zentralzylinder übergeben, der das Leitgewebe bestehend aus Xylem, Phloem und das für das Dickenwachstum verantwortliche Kambium beherbergt. Im Unterschied zur Anordnung im Stamm, wo das Xylem vollständig vom Kambium und Phloem umschlossen ist, streut es in der Wurzel radial nach außen aus, sodass das aufgenommene Wasser nicht erst durch die Phloemschicht ins Xylem wandern muss.[6, 65]

In Stammrichtung nimmt die Fähigkeit der Wurzel zur Wasseraufnahme ab, stattdessen sind im Inneren immer deutlicher die Strukturen für die Wasserleitung ausgebildet.

1.2.4 Das Leitgewebe

Das Leitgewebe ist für den Transport des Wassers mit den darin gelösten Nährstoffen und Assimilaten verantwortlich. Es besteht aus dem Xylem, in dem der Wasseraufstieg abläuft, und dem Phloem. Dort findet der Rücktransport eines Wasserteilstroms statt mit dem die Assimilate aus der Photosynthese abwärts zu den Verbrauchern in Stamm und Wurzel transportiert werden. Zwischen den beiden Schichten liegt das Kambium, das für das sekundäre Dickenwachstum verantwortlich ist. Das Wasser im Xylem ist Zugspannungen ausgesetzt und folgt beim Aufstieg einem durch den Transpirationssog aufgeprägten Druckgradienten. Im Gegensatz dazu herrscht im Phloem kein Unterdruck. Hier sind osmotische Vorgänge für den Transport verantwortlich. Die folgenden Beschreibungen konzentrieren sich auf das Xylem, den für den Wasseraufstieg relevanten Teil des Leitgewebes.

Das Xylem besteht aus Elementen mit stabilen, verholzten Zellwänden, die kein lebendes Bestandteile (Protoplasma) mehr enthalten. Die Xylemzellen übernehmen ihre Funktion als widerstandssarme Wasserleiter also erst nachdem sie abgestorben sind.[65]

Es werden zwei Typen von Xylemelementen unterschieden:

- Tracheiden, bei Nacktsamern (Gymnospermae), wie z.B. Koniferen, sowie niederen Gefäßpflanzen
- Tracheen, typischerweise bei Bedecktsamern (Angiospermae), wie z.B. ringporösen Bäumen, und bei hoch entwickelten Nacktsamern

Tracheide sind Zellen mit spitz zulaufenden Enden, einer typischen Länge zwischen 5 - 10mm und einem Durchmesser in der Größenordnung von 20µm. Die hydraulische Verbindung ist durch wasserdurchlässige Tüpfel gegeben, die für einen hohen Vernetzungsgrad unter den Elementen sorgen.

Tracheen werden durch Zellen (typische Länge: 1 - 10mm) gebildet, die mit ihren stumpfen Enden aneinander stoßen. Die Zellwände der Stirnseiten sind zu Perforationsflächen degeneriert oder fehlen gänzlich, sodass die aneinander gereihten Zellen eine durchgehende Röhre, die Trachee, bilden. Tracheen variieren abhängig von der Spezies sehr stark in ihrer

Länge (10mm - 10m), es gibt sogar innerhalb derselben Pflanze starke Variationen. Bei manchen ringporösen Bäumen können sich die Tracheen über die gesamte Länge des Baumes erstrecken (bei einigen Eichen *Quercus*). Auch die Durchmesser von Tracheen haben eine große Variationsbreite von 8 bis hin zu 500µm.[6]

Die Existenz zweier verschiedener Xylemtypen ist das Ergebnis unterschiedlicher evolutionärer Optimierungen des Leitgewebes. Einerseits muss dieses robust gebaut sein, um mechanischen Stress auszuhalten, andererseits jedoch auch gute Wasserleitfähigkeiten besitzen. Die Tracheiden sind die ältere und primitivere Lösung. Diese lang gestreckten, hohlen Zellen besitzen derart verstärkte Zellwände, dass sie sowohl die Stütz- als auch die Leitungsfunktion übernehmen können.

Tracheen hingegen sind auf die Wasserleitung spezialisiert. Die Stützaufgabe wird von so genannten Xylemfasern übernommen. Dies sind lignifizierte Zellen, die ausschließlich der mechanischen Stabilisierung der Pflanze dienen. Die Aufgabenteilung ermöglicht größere Gefäßdurchmesser der Tracheen und somit höhere Transportgeschwindigkeiten im Xylem. Dadurch kann auch die Versorgung großflächiger Laubblätter mit gesteigertem Wasserbedarf realisiert werden.[65, 66]

Der überragende Einfluss der Gefäßdurchmesser auf die möglichen Transportraten im Xylem lässt sich aus der Beziehung von Hagen-Poiseuille ableiten:[9]

$$\dot{V} = K_h \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} = \frac{\Delta p}{\Delta x} \cdot \frac{\pi}{8\eta} \cdot \sum (R_i^4) \quad (1)$$

Der Volumenstrom \dot{V} ist abhängig von der hydraulischen Leitfähigkeit K_h eines Segments (z.B. eines Stamm, Ast, Zweig etc.) und dem angelegten Druckgradienten $\frac{\Delta p}{\Delta x}$. Die

hydraulische Leitfähigkeit wiederum wird von der dynamischen Viskosität des Wassers η und den Radien R_i der einzelnen parallel geschalteten Elemente des Leitbündels bestimmt. Der Radius der Leitgefäße geht dabei mit der 4. Potenz ein! Bei unterschiedlichen weiten Gefäßdurchmessern im Stamm tragen somit die weiten Gefäße überproportional stark zum Wassertransport bei. Durch die Entwicklung größerer Gefäße kann die Anzahl der benötigten Leitbahnen dramatisch reduziert werden oder alternativ der Transportstrom erhöht werden.[6]

Der schematische Aufbau des Xylems einer Kiefer (*Pinus sylvestris*) ist in Abbildung 6a gezeigt.

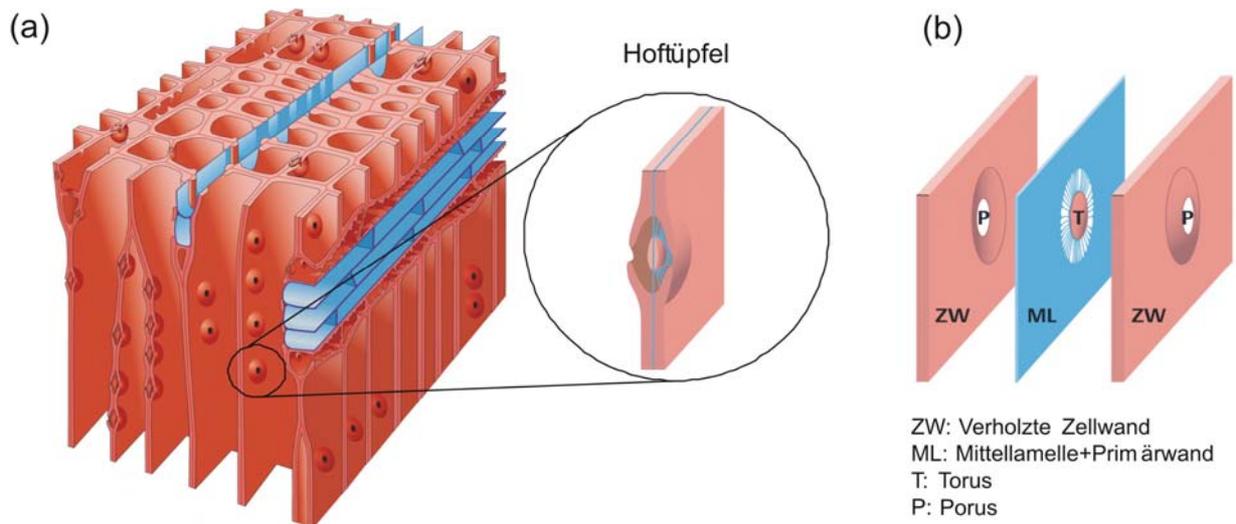


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des Xylems in *Pinus sylvestris* (verändert nach Wanner [67])

Die blauen Zellen sind die so genannten Holzstrahlen, die der radialen Versorgung des Holzkörpers mit Wasser und Nährstoffen dienen. Die rotgefärbten Tracheiden sind über zahlreiche Hoftüpfel miteinander vernetzt. Der Aufbau der Tüpfel ist in der Ausschnittsvergrößerung sowie in der Explosionszeichnung (Abbildung 6b) detailliert dargestellt. Die Tüpfel werden von den verholzten Zellwänden benachbarter Tracheide und der dazwischen liegenden Mittellamelle gebildet. Durch die Ausstülpung der Zellwände öffnet sich ein Raum, in dem ein Torus durch ein Netz von Mikrofibrillen in die kreisrunde Öffnung der Mittellamelle gespannt ist. In Abbildung 7 wird dies durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Hoftüpfel aus dem Splintholz von Kiefer und Lärche (*Larix*) verdeutlicht.

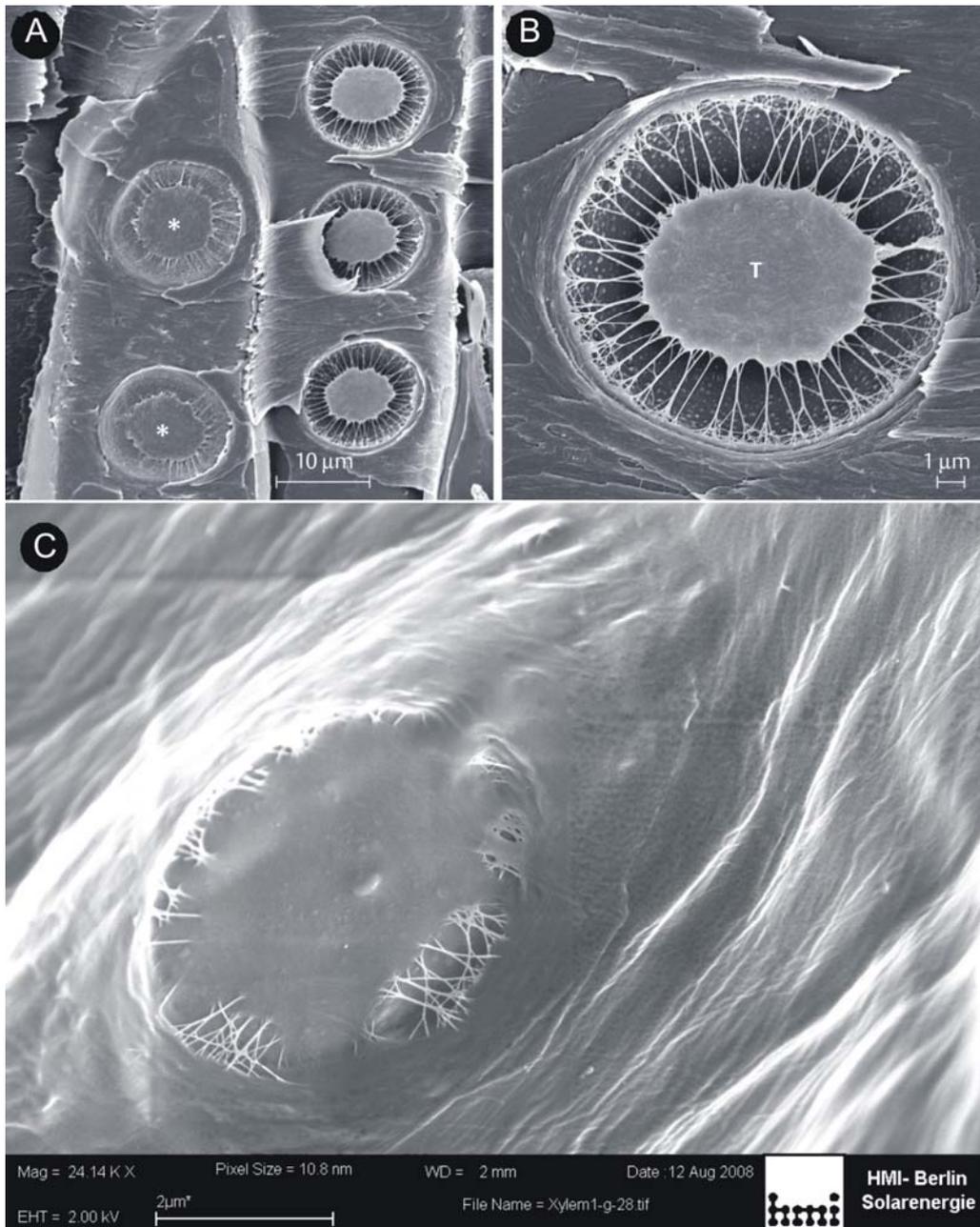


Abbildung 7: REM-Aufnahmen von Hoftüpfeln: A+B) Waldkiefer *Pinus silvestris* (Quelle [67]), C) Lärche *Laris*

Die Tüpfel sind das Schlüsselement einer Sicherheitsstrategie, die der Ausbreitung von Embolien im Stamm entgegenwirkt. Im Normalzustand sind sie für Wasser durchlässig und ermöglichen den Übergang des Transportstroms von einer Tracheide zur nächsten. Tritt in einem Gefäß jedoch Kavitation auf, so wird es durch die Hoftüpfel gegen die benachbarten Zellen abgedichtet. Auf diese Weise bleibt die Auswirkung der Kavitation örtlich begrenzt. Ohne die Isolation des betroffenen Gefäßes würde sich die Embolie rasant im Leitgewebe des Stammes ausbreiten und zum Zusammenbruch des Wassertransports führen.[60] Die Funktionsweise der Hoftüpfel ist in Abbildung 8 illustriert.

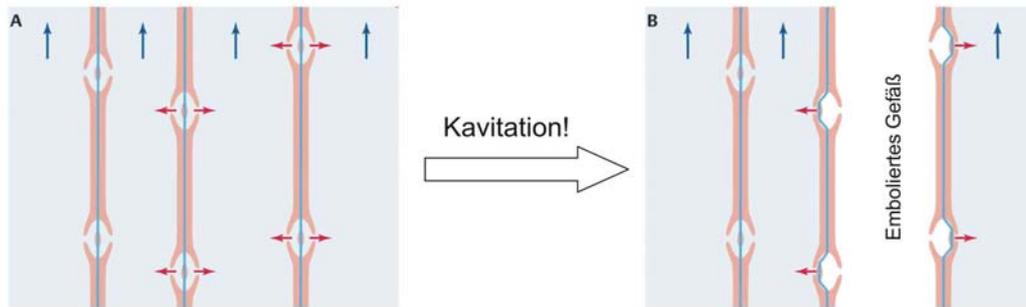


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Wasserflusses durch die Hoftüpfel vor (A) und nach Auftreten von Kavitation (B) in einer Tracheide (verändert nach Wanner [67])

Das Abdichten des embolierten Gefäßes durch die Tüpfel erfolgt passiv: Bei Kavitation kommt es zum plötzlichen Druckanstieg, der die Tori auf die Pori der Zellwände presst. Im technischen Sinne entspricht dies einer „fail-safe“ Strategie. Aufgrund des hohen Vernetzungsgrads der Leitelemente, stellt die Embolie vereinzelter Gefäße keine kritische Gefährdung der Wasserversorgung dar, denn der betroffene Wasserstrom kann über die Nachbargesäße umgeleitet werden. Generell bilden Bäume im Stamm mehr Leitgefäße aus, als sie eigentlich benötigen. So kann der Ausfall einzelner Gefäße kompensiert werden. Dieser Aspekt der Sicherheitsstrategie wird Wegredundanz genannt.[6]

1.2.5 Das Blatt

In Blättern findet einerseits die Assimilation von Kohlenhydraten über die Photosynthese statt, andererseits beherbergen sie auch die porösen Zellstrukturen, in denen der Transpirationssog generiert wird. Der prinzipielle Aufbau eines Laubblattes ist in **Abbildung 9** skizziert.

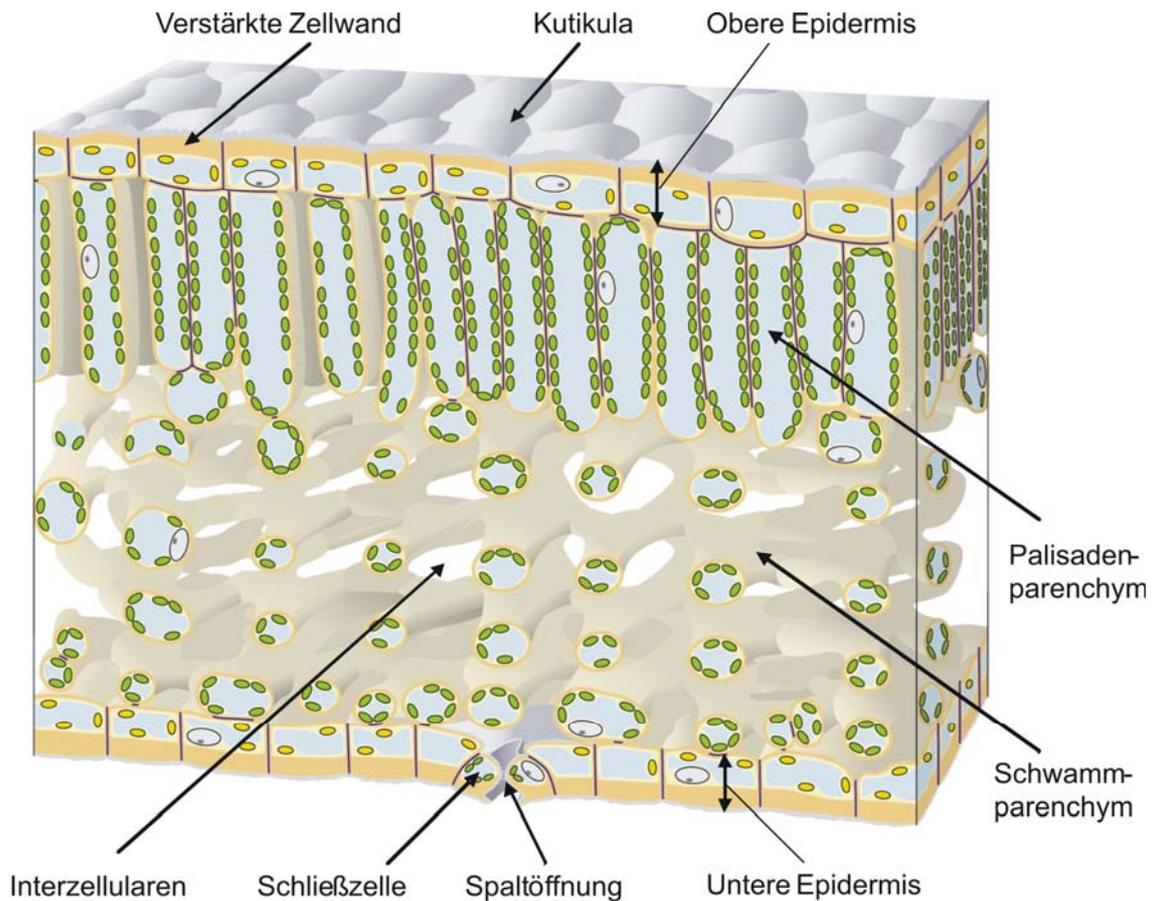


Abbildung 9: Prinzipieller Aufbau eines Laubblattes (verändert nach Wanner [67])

Blätter sind gewöhnlich vier bis zehn Zelllagen dick, was einer Ausdehnung von einigen 100µm entspricht. Das Blatt wird von der oberen bzw. unteren Epidermis eingeschlossen. Dieses Abschlussgewebe ist mit der Kutikula überzogen, einer wachshaltigen Schicht, die als effektive Transpirationsbarriere wirkt. Die Epidermis ist mit Spaltöffnungen, den Stomata, ausgestattet, deren Öffnungsgrad durch die Schließzellen aktiv gesteuert wird. Auf diese Weise regelt das Blatt die Transpirationsraten. Das Blattinnere wird durch die Gewebe des Palisaden- und Schwammparenchyms ausgefüllt. Sie bestehen aus chlorophyllhaltigen

Zelltypen. In den lang gestreckten, dicht gepackten Palisadenzellen findet der größte Anteil der Photosynthese statt. Die offenere Struktur des Schwammparenchyms ist durchsetzt mit interzellulären Gasräumen, die für den Gasaustausch mit der Atmosphäre benötigt werden.[65]

Die Verdunstung aus den porösen Zellwänden generiert den Transpirationssog, der den Wasseraufstieg ermöglicht. Der Wasserdampf diffundiert anschließend durch den interzellulären Raum und verlässt das Blatt durch die Spaltöffnung. Abbildung 10 zeigt eine Kryo-REM Aufnahme des Querbruchs einer Schließzelle.

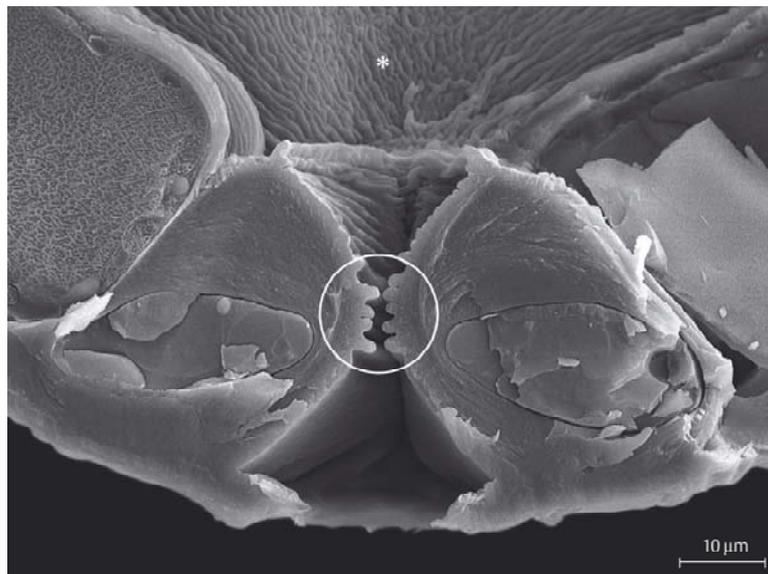


Abbildung 10: Schließzelle mit Spaltöffnung (Quelle: [67])

Der Zellturgor (Zellinnendruck) der Schließzelle bestimmt den Zustand der Spaltöffnung. Bei steigendem Zellturgor schließt, bei fallendem Turgor öffnet sich der Spalt. Die charakteristische Faltung der Kutikula (siehe Kreismarkierung in Abbildung 10) verstärkt die Diffusionsbarriere der geschlossenen Stoma.

Die aktive Regelung des Transpirationssogs durch die Stomata ist ein weiterer wichtiger Sicherheitsaspekt des Wassertransports. Die Regelung spricht auf zahlreiche Faktoren und Reize an, wie z.B. die Intensität des einfallenden Lichtes, die CO_2 -Konzentration im Blattnieren oder das Wasserpotenzial im Blatt. Im Wesentlichen ist es Aufgabe der Regelung den Gasaustausch nur dann zuzulassen, wenn es von Vorteil für die Pflanze ist. So sind die Stomata während der Nacht normalerweise geschlossen, um unnötige Wasserverluste zu vermeiden. Auch bei akutem Wasserstress schließen sich die Stomata und wirken so dem weiteren Absinken des Wasserpotenzials entgegen, dass ansonsten in einer Art Kettenreaktion Embolien der Leitgefäße auslösen würde („Runaway-Embolism“).

*Grundlagenuntersuchungen zur Struktur des tensilen
Wassers*

2 Infrarotspektroskopische Studie zum Nachweis tensiler Spannung in wassergefüllten Nanoporen

2.1 Motivation

In den Leitgefäßen der Bäume liegt Wasser als kontinuierliche Wassersäule vor. Diese erfährt beim Wasseraufstieg hohe Zugspannungen. Die Wassersäule kann der mechanischen Belastung nur standhalten, wenn sich die Bindungsstruktur über die Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen verstärkt. Es wird daher erwartet, dass das Dehnen von Wasser in nanoporösen Strukturen mit einem Anstieg der Konzentration von Wasserstoffbrückenbindungen einhergeht. Dieser Vorgang lässt sich anschaulich am Beispiel von Eis nachvollziehen. Obwohl es bei atmosphärischem Druck eine geringere Dichte als flüssiges Wasser besitzt, handelt es sich um einen festen Körper, der durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. Diese sind sowohl stärker als auch zahlreicher als jene in flüssigem Wasser. Änderungen der Wasserstoffbrückenbindungen gehen mit einer Modifizierung der Bindungsverhältnisse im H₂O-Molekül einher, welche mit Hilfe der Infrarotspektroskopie beobachtet werden können.

In vivo Versuche an Pflanzen, in denen der Aufbau von Zugspannung im Xylem mit infrarotspektroskopischen Methoden untersucht werden kann, stellen eine spannende wissenschaftliche Herausforderung dar. Allerdings steht der Umsetzung solcher Versuche die hohe Absorption des Wassers im IR-Bereich im Wege. Die geringe Eindringtiefe der Infrarotstrahlung in Wasser verhindert den direkten Zugang zu Xylem- und Verdunstungsstrukturen im Inneren der Pflanze. Aus diesem Grund ist sinnvoll, die Untersuchungen an geeigneten Modellstrukturen durchzuführen.

In dieser Studie soll Wasser in Anlehnung an das biologische Vorbild der Bäume über einen Verdunstungsprozess aus einer nanoporösen Umgebung in den tensilen Zustand versetzt werden. Die Abbildung der biologischen Verdunstungsstrukturen der Blätter durch ein einfaches anorganisches Modellsystem aus TiO₂-Nanopartikeln ermöglicht es den natürlichen Verdunstungsprozess nachzuempfinden, der den Aufbau der Zugspannung im Xylem bewirkt. Das Ziel der Untersuchung besteht darin, den tensilen Zustand des Wassers, d.h. die Dehnung in den Poren, spektroskopisch zu erfassen. In den folgenden Abschnitten wird erläutert, warum sich für die Strukturuntersuchung von Wasser insbesondere die ATR-Infrarotspektroskopie (ATR: Attenuated Total Reflectance) eignet.

2.2 Experimenteller Teil

2.2.1 Probenpräparation

Die nanoporösen Verdunstungsstrukturen der Blätter bestehen aus einem Zellulosegeflecht, das durch die Mikrofibrillen der Zellwände gebildet wird. Diese biologische Struktur wurde durch eine einfache, nanoporöse Modellstruktur nachempfunden. Als Material wurden TiO₂-Nanopartikeln gewählt, deren starke Hydrophilie eine gute Benetzung der Poren gewährleistet. Damit konnte der für den Aufbau tensiler Spannung notwendige adhäsive Zusammenhalt von Porenwand und Wassermolekülen garantiert werden.[68-70] Das TiO₂ ist als industriell gefertigtes Pulver erhältlich, mit dem sich nanoporösen Schichten präparieren lassen.

Da die angewandete ATR-Spektroskopie den direkten Kontakt der zu untersuchenden Probe mit einem ATR-Kristall erfordert, wurde die poröse TiO₂-Schicht direkt auf die Kristalloberfläche präpariert.

In Vorversuchen wurden zwei unterschiedliche Verfahren zur Herstellung nanoporöser Schichten erprobt. Zum einen wurde mittels Siebdruckverfahren das TiO₂ auf einen Glasträger gedruckt, zum anderen erfolgte der Auftrag über die so genannte Doktor Blade Methode. Mit Hilfe beider Präparationsmethoden lassen sich gleichwertige Schichten herstellen. Aufgrund der einfacheren Handhabbarkeit wurde bei der Präparation des Kristalls auf die Doktor Blade Methode zurückgegriffen. Die folgende Beschreibung der Probenpräparation beschränkt sich daher auf diese Methode.

Die Doktor Blade Methode wurde nach einer Vorschrift von Lindström et al. angewendet.[71] Genutzt wurde kommerziell erhältliches TiO₂-Pulver (Degussa, Handelsname P25) bestehend aus aggregierten Partikeln mit einer durchschnittlichen Korngröße von 25nm (etwa 70% Anatas und 30% Rutil). 2g dieser Partikel wurden bei 450°C ausgeheizt und anschließend mit 80gew.% Ethanol (p.a.) versetzt. Die dabei entstehende Paste wurde 2h bei Raumtemperatur gerührt und abschließend 30s mittels Ultraschall homogenisiert. Im Anschluss wurde die zu beschichtende Substratfläche mit einem Klebeband begrenzt und die Paste mit einem Glasstab gleichmäßig auf das Substrat, d.h. in diesem Fall den ATR-Kristall, aufgetragen. Um mechanische Stabilität zu erreichen, erfolgte nach dem Trocknen der Schicht die abschließende Verdichtung mit einem Anpressdruck von 12kNcm⁻². Die auf diese Weise präparierte nanoporöse Schicht hatte eine Dicke von etwa 5µm und zeigte eine gute mechanische Stabilität. Die durchschnittliche Porengröße von 23nm wurde mit Hilfe von

N₂-Sorptionmessungen (BET) ermittelt.[72] Dieser Wert konnte auch durch REM Aufnahmen bestätigt werden (siehe Abbildung 11).

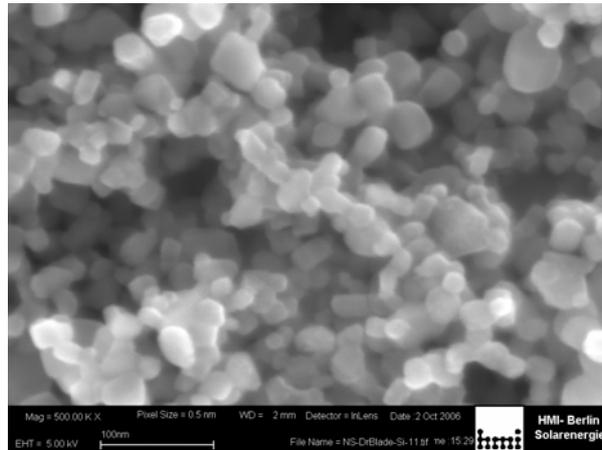


Abbildung 11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der TiO₂-Schicht bei 500000-facher Vergrößerung. Die durchschnittliche Porengröße beträgt etwa 23nm.

2.2.2 Die Messmethode

Die eingesetzte Fourier Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) ermöglicht die Untersuchung der Struktur und des Koordinationsgrads von Wasser. Dazu werden die H₂O-Moleküle mit IR-Licht angeregt. Die Schwingungen haben abhängig von den Bindungsstrukturen der Probe bestimmte Frequenzmuster und bestimmen das Absorptionsspektrum. Aus diesem Spektrum lassen sich Rückschlüsse auf die Bindungsstruktur des Wassers, insbesondere den Vernetzungsgrad der Moleküle ziehen.[73]

Wassermoleküle sind starke Absorber im Infrarotbereich. Die Gleichung für die Transmission verdeutlicht, dass Transmissionsmessungen nur an sehr dünnen Wasserschichten möglich sind [74]:

$$T \equiv \frac{E}{E_0} = e^{-\alpha \cdot Z} \quad (2)$$

Die Transmission T gibt an, welcher Anteil des Lichts $\frac{E}{E_0}$ durch die Probe durchtritt. α ist

der Absorptionskoeffizienten und Z die Weglänge. Der Absorptionskoeffizient für Wasser im IR-Bereich liegt in der Größenordnung von $\alpha_{\text{Wasser}} \approx 1000\text{cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 13). Damit

ergibt sich eine optische Eindringtiefe von $D = \frac{1}{\alpha} = 10\mu\text{m}$. Die optische Eindringtiefe ist die

Tiefe, bei der sich Strahlung auf den Anteil $1/e$ des eingestrahlenen Lichts E_0 abschwächt. Es ist

prinzipiell möglich solch dünne Wasserschichten in speziellen Nasszellen zu fixieren und zu vermessen.[75] Für die aktuelle Problemstellung ist die ATR-IR Spektroskopie jedoch besser geeignet, da sie die Untersuchung von dünnen Oberflächenschichten ermöglicht. Bei der ATR-IR Spektroskopie macht man sich das Phänomen der Totalreflexion zunutze (Abbildung 12):

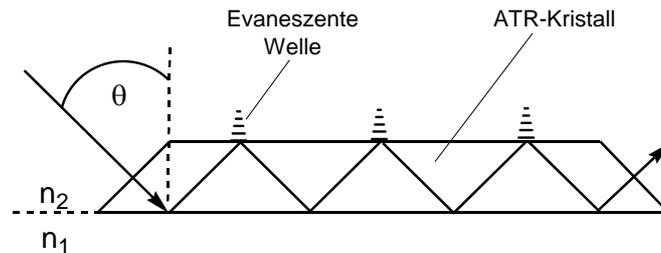


Abbildung 12: Prinzip der ATR-Spektroskopie; Brechungsindizes: $n_1 < n_2$, θ Einfallswinkel

Totalreflexion tritt jeweils an den Grenzflächen zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes ($n_1 \neq n_2$) im optisch dichteren Medium auf, sofern der Einfallswinkel θ größer als der kritische Winkel θ_c ist.[74]

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_1}{n_2} \right) = \sin^{-1} n_{21} \quad (3)$$

Um eine Probe zu vermessen, wird diese wie beschrieben in direkten Kontakt mit dem ATR-Kristall gebracht. Ein IR-Laserstrahl wird in den ATR-Kristall eingekoppelt und im Inneren mehrfach totalreflektiert. An der Grenzfläche von Kristall und Probe, wo die Totalreflexion auftritt, formt sich senkrecht zur Oberfläche eine evaneszente (abgeschwächte) Welle, die sich bis in die Probe hinein ausdehnt. Dabei wird ein Teil des IR-Strahls absorbiert, sodass am Detektor schließlich das Absorptionsspektrum der Probe aufgenommen wird.[76]

Die Eindringtiefe D der evaneszenten Welle ist abhängig vom Einstrahlwinkel θ , der Wellenlänge λ und den Brechungsindizes n_1, n_2 .[77]

$$D = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{n_1^2 \sin^2(\theta) - n_2^2}} \quad (4)$$

Nach dieser Gleichung ergeben sich bei einem Wellenlängenbereich von $1000\text{nm} < \lambda < 5000\text{nm}$ bei Verwendung eines Siliziumkristalls ($n_{H_2O} = 1,305$ $n_{Si} = 3,434$)

sowie einem Einstrahlwinkel $\theta=45^\circ$ Eindringtiefen zwischen etwa $300\text{nm} < D < 1600\text{nm}$. Da die Dicke einer Wassermonolage etwa $0,28\text{nm}$ beträgt[78], erfasst man zwischen 1000 und 5000 Monolagen Wasser. Es kann also davon ausgegangen werden, dass das FT-IR-ATR Signal sowohl Informationen vom Wasser nahe der Grenzfläche als auch vom Volumenwasser enthält. Allerdings nimmt die Intensität der Welle im optisch dünneren Medium mit steigendem Abstand exponentiell ab. Daher bestimmen die Spezies, welche sich nahe der Oberfläche des Kristalls befinden, das Signal.[79]

Die Spektren wurden mit einem FT-IR Spektrometer (Modell Bruker IFS113v) im mittleren IR-Bereich bei Raumtemperatur von $T = 22^\circ\text{C}$ und atmosphärischen Druck aufgenommen. Der Wellenzahlenbereich von 1400cm^{-1} bis 4000cm^{-1} wurde mit einer Auflösung von 1cm^{-1} vermessen. Als ATR-Kristall diente ein undotierter, trapezoidal geschliffener Silizium-Einkristall ($56 \times 10 \times 2\text{mm}$, 45° -Facetten), in dem der IR-Laserstrahl zwölfmal totalreflektiert wurde. Ein einzelnes Spektrum wurde aus 36 Scanvorgängen akkumuliert. Um Verfälschungen des Messsignals durch Wasserdampf und Kohlendioxid zu minimieren, wurde die Probenkammer horizontal geteilt. Der Kristall mit der wassergesättigten Probe wurde in der oberen Kammerhälfte positioniert, während der Strahlengang des IR-Lasers durch die untere Kammerhälfte geführt wurde. Um niedrige CO_2 - und Wasserdampfkonzentrationen in der unteren Partition zu garantieren, wurde diese mit Stickstoff gespült. Das Spülgas durchströmte anschließend den oberen Bereich und sorgte dort für eine stabile Verdunstungsumgebung. Bis zum Abschluss des Verdunstungsprozesses wurden Spektren im Intervall von 30s aufgenommen. In der Auswertung wurde das Spektrum des trockenen, beschichteten ATR-Kristalls als Hintergrundsignal von allen Spektren subtrahiert.

2.2.3 Die Schwingungseigenschaften von Wasser

Wasser weist im sichtbaren Spektralbereich eine nahezu perfekte Transparenz auf, im Infraroten hingegen tritt es als ein starker Absorber auf. Dieses Absorptionsverhalten erklärt einerseits die herausragende Rolle, die Wasser als wichtigstes natürliches Treibhausgas für den Energiehaushalt der Erde spielt. Obwohl die Atmosphäre nur $0,33\text{gew.}\%$ Wasser besitzt, ist dieser geringe Anteil für 70% der atmosphärischen Absorption der Sonnenstrahlung verantwortlich. Andererseits ist die Transparenz für sichtbares Licht von großer Bedeutung für die Biologie, denn sie ermöglicht der Pflanzenwelt die Nutzung dieser Wellenlängen durch die Photosynthese.[80] In Abbildung 13 ist das Absorptionsverhalten über einen Wellenlängenbereich von 40nm bis 1mm illustriert.

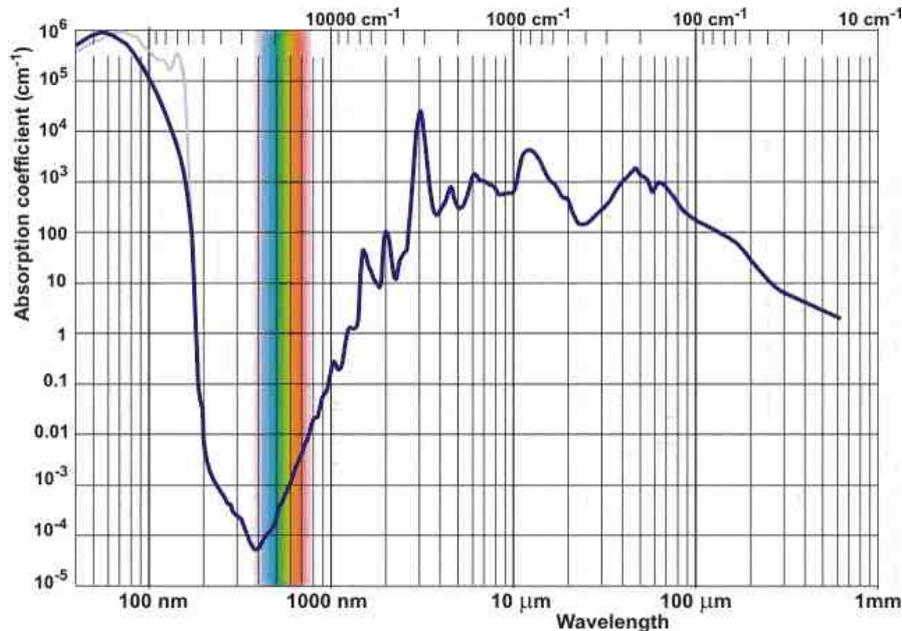


Abbildung 13: Absorptionsspektrum von flüssigem Wasser (Quelle [80]), grauer Graph: Wasserdampf)

Die im Infrarotbereich absorbierte Strahlung regt die Wassermoleküle zum Schwingen an. Ein einzelnes Wassermolekül kann prinzipiell drei Grundschwingungen ausführen: eine symmetrische ($\tilde{\nu}_1 = 3657\text{cm}^{-1}$) bzw. asymmetrische OH-Streckschwingung ($\tilde{\nu}_3 = 3756\text{cm}^{-1}$) sowie eine HOH-Biegeschwingung ($\tilde{\nu}_2 = 1594\text{cm}^{-1}$). In der Gasphase kommt es aufgrund der mannigfaltigen Kombinationsmöglichkeiten dieser Grundschwingungen zu einer großen Zahl an Absorptionslinien.[81]

Beim Übergang von der Gas- in die Flüssigphase ändert sich das Schwingungsverhalten (siehe Abbildung 14). Die intermolekularen Wechselwirkungen in Gestalt der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen üben starken Einfluss auf die individuellen Schwingungen der Moleküle aus. So verschiebt sich die OH-Streckbande zu niedrigeren ($\tilde{\nu}_3 = 3490\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_1 = 3280\text{cm}^{-1}$), die Absorptionsbande der Biegeschwingung hingegen hin zu höheren Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_2 = 1644\text{cm}^{-1}$).[80, 82, 83] Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken schränkt die Bewegungsfreiheit der Moleküle ein und zwingt sie Pendelschwingungen durchzuführen, welche am deutlichsten bei Wellenzahlen um $\tilde{\nu} = 683\text{cm}^{-1}$ im Spektrum erkennbar sind. Natürlich können auch ganze Molekülverbände (Cluster) anfangen zu schwingen. Die Wasserstoffbrückenbindungen führen hierbei kombinierte Streck- und Biegeschwingungen durch, die eine Bande im IR-Spektrum bei Wellenzahlen um $\tilde{\nu} \sim 200\text{cm}^{-1}$ verursachen.[84]

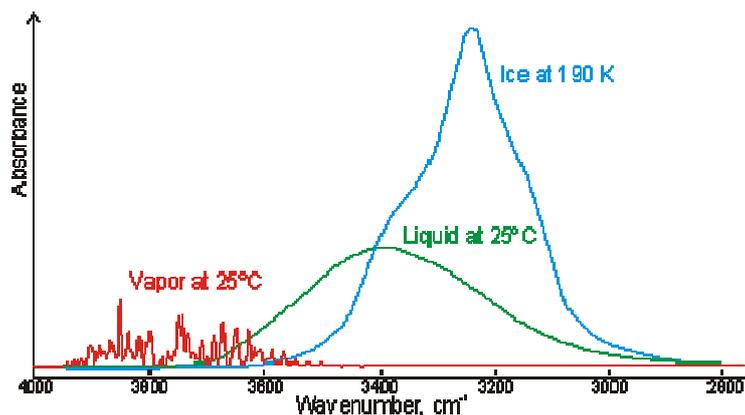


Abbildung 14: Absorptionsspektren von Wasserdampf, flüssigem Wasser und Eis [Quelle: [80]]

2.2.4 Die Hauptbanden im IR-Spektrum

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass das IR-Spektrum von flüssigem Wasser aus vier Hauptbanden besteht: zwei höherfrequente Schwingungen der intramolekularen Bindungen, d.h. die OH-Streck- und OH-Biegeschwingung, sowie zwei verschiedene Schwingungen der intermolekularen Bindungen mit niedrigerer Frequenz, nämlich die Pendelschwingung und die kombinierte Streck-Biegeschwingung. In Abbildung 15 sind die Hauptbanden in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

OH-Streckbande

Abbildung 15a zeigt die OH-Streckbande für Temperaturen zwischen -9°C und 47°C . Die Abkühlung des Wassers führt zu einer signifikanten Intensivierung und Rotverschiebung der OH-Streckbande. Beim Kristallisieren verengt sich diese Bande schließlich und ihr intensiveres Maximum erfährt noch einmal eine Rotverschiebung um etwa 150cm^{-1} . Der Grund dafür liegt in der hohen Empfindlichkeit, mit der die Bande auf Unterschiede im Vernetzungsgrad der Wassermoleküle reagiert. Dies macht sie zu einem guten Indikator für Veränderungen im Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen des Wassers. Je mehr Wasserstoffbrücken von einem Molekül zu seinen Nachbarn ausgebildet sind, desto geringer ist die OH-Oszillationsstärke. Bei niedrigen Temperaturen werden im Mittel weniger Wasserstoffbrückenbindungen durch thermische Anregung gebrochen.[75]

OH-Biegeschwingung

Die OH-Biegeschwingung (Abbildung 15b) hingegen reagiert weniger empfindlich auf Änderungen des Vernetzungsgrads der Moleküle. Im Gegensatz zur Streckschwingung erhöht sie bei fallenden Temperaturen ihre Frequenz (steigende Wellenzahl), verliert dabei jedoch an

Intensität. Während des Kristallisationsprozesses wird die Schwingung schließlich durch die Ausbildung fester Wasserstoffbrücken innerhalb des Kristallgitters unterbunden.

Pendelschwingung

Die intermolekulare Pendelschwingung beschreibt die Auslenkung des gesamten Moleküls um eine Schwingachse. Sie zeigt sich relativ unbeeindruckt gegenüber Temperaturvariationen (Abbildung 15c). Erst beim Kristallisationsprozess kommt es zur signifikanten Veränderung der Bande: sie wird schmaler und verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen hin.

Die intermolekulare Streck- Biegeschwingung

Abbildung 15d zeigt die breite Absorptionsbande der kombinierten Streck- Biegeschwingung der Wasserstoffbrückenbindungen. Die Stärke der Bindungen nimmt mit sinkender Temperatur zu, dementsprechend erhöht sich die Intensität und Frequenz der Schwingung. Beim Gefrieren bildet sich ein schmalerer Peak bei höheren Wellenzahlen aus.

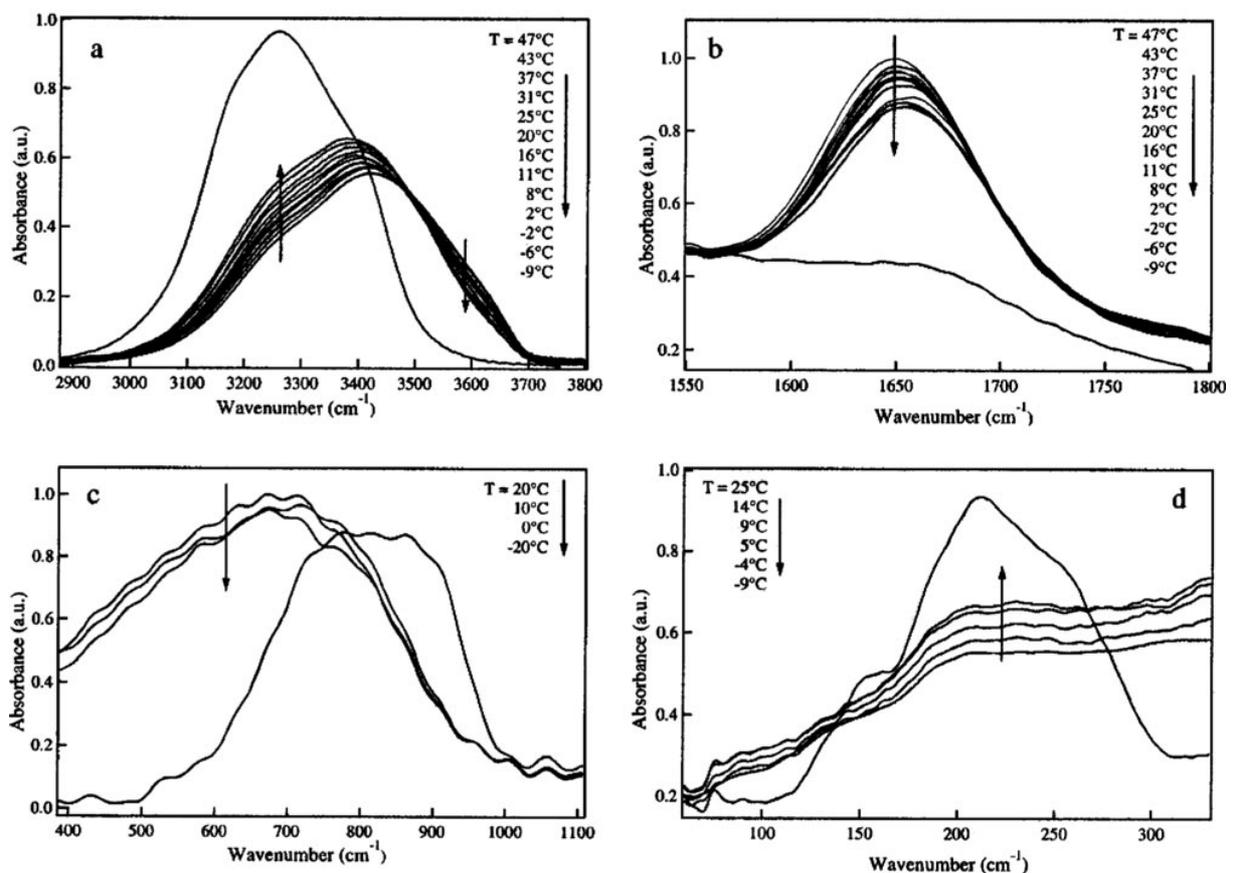


Abbildung 15: Übersicht der Wasserschwingungen im Temperaturbereich von -20 bis 47°C. a) OH-Streckschwingung; b) OH-Biegeschwingung; c) Intermolekulare Pendelschwingung; d) Intermolekulare Streck- Biegeschwingung (Quelle: [75])

2.2.5 Das verwendete Strukturmodell für Wasser

Bevor die Ergebnisse der Verdunstungsexperimente präsentiert werden, soll zunächst das verwendete Strukturmodell für Wasser vorgestellt werden. Für die Interpretation aller vermessenen Spektren wurde ein Modell benutzt, welches Wasser in drei unterschiedlich stark gebundene Molekülpopulationen unterteilt.

Ein typisches Absorptionsspektrum für Wasser in TiO₂-Poren ist in Abbildung 16 dargestellt. Es wurde zu einem Zeitpunkt aufgenommen, an dem die Poren mit Wasser gesättigt waren.

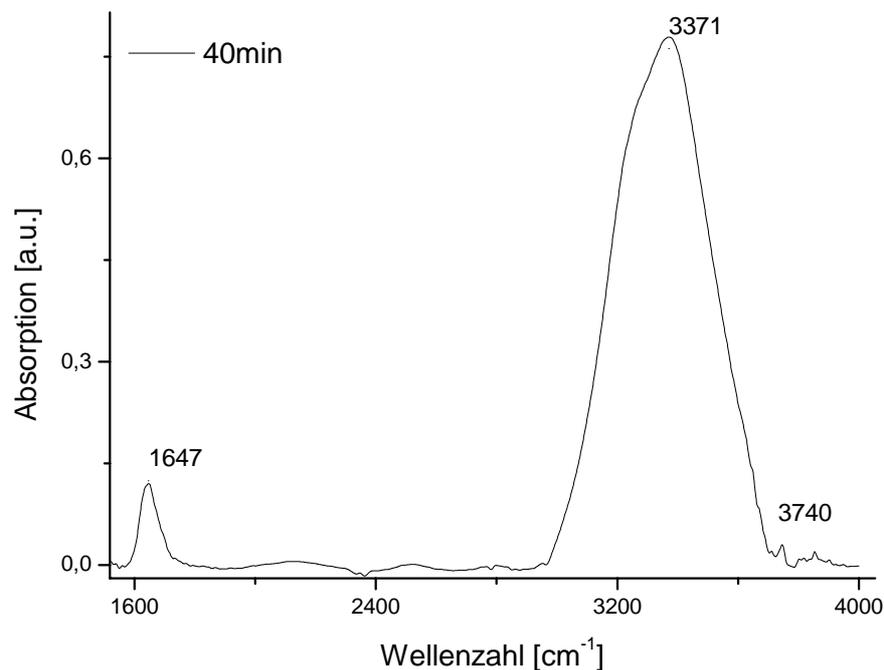


Abbildung 16: Absorptionsspektrum von Wasser in TiO₂ Nanoporen aufgenommen 40min nach Benetzung der Schicht

Im abgebildeten Messbereich sind deutlich zwei unterschiedliche Schwingungsbanden zu erkennen. Zum einen die der H-O-H Biegeschwingung bei 1647cm⁻¹ zum anderen die breitere Bande der OH-Streckschwingung um 3400cm⁻¹. Zusätzlich ist noch eine kleinere Bande bei 3740cm⁻¹ erkennbar, die als Schwingung freier OH-Bindungen identifiziert wurde. Dies können z.B. OH-Oberflächengruppen des TiO₂ sein. Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert, reagiert die Streckschwingung im Vergleich zur Biegeschwingung wesentlich sensitiver auf Änderungen im Wasserstoffbrückennetzwerk. Aus diesem Grund konzentrieren sich die folgenden Betrachtungen auf die Absorptionsbande um 3400cm⁻¹.

Die OH-Streckbande hat eine breite und asymmetrische Gestalt. Neben dem Maximum bei etwa 3370cm⁻¹ fallen zwei Schultern bei etwa 3230cm⁻¹ bzw. bei 3600cm⁻¹ auf (siehe Abbildung 17). Die Existenz dieser Schultern weist darauf hin, dass die Bande aus mehreren

überlagerten Schwingungen besteht. Dies bedeutet, dass es sich nicht um eine einzelne homogene Molekülschwingung sondern vielmehr eine kombinierte Schwingung von Molekülen mit verschiedenen Bindungscharakteren handelt. Wasser kann demnach als eine Mischung von Molekülpopulationen mit unterschiedlicher Konnektivität verstanden werden. Die Moleküle der jeweiligen Population besitzen eine unterschiedliche mittlere Anzahl ausgebildeter Wasserstoffbrückenbindungen. Die Anzahl dieser Bindungen spiegelt sich in der Koordinationszahl eines Moleküls wider.[73, 75, 85]

Vor dem Hintergrund dieser Betrachtungen wird nun das Spektrum in mehrere Gaußkurven entfaltet. Dazu wird zunächst die zweite Ableitung des Spektrums gebildet, um die Positionen der Unterschwingungen zu bestimmen. Die zentrale Position der Gaußkurven wird durch die Minima der zweiten Ableitung determiniert (siehe Abbildung 17). Das gemessene Spektrum kann bereits durch die Überlagerung dreier Gaußkurven mit einer hinreichenden Genauigkeit von $R^2 = 0,99$ angepasst werden (Abbildung 17).

Die einzelnen Gaußkurven können nun den unterschiedlichen Molekülpopulationen zugeordnet werden. Die Gaußkurve mit der niedrigsten Wellenzahl ($\sim 3230\text{cm}^{-1}$) repräsentiert die stark gebundene Population. Wassermoleküle dieser Gruppe haben eine Koordinationszahl nahe vier und sind in ausgedehnten Clustern anzutreffen. In der Literatur wird diese Gruppe oft als „Netzwerkwasser“ bezeichnet.[75, 85, 86] Im Gegensatz dazu vertritt die Kurve mit der höchsten Wellenzahl ($\sim 3590\text{cm}^{-1}$) die Moleküle einer Population, die schlechter vernetzt sind und als freie Mono-, Di- oder Trimere vorliegen. Diese Population wird deshalb auch als „Multimeres Wasser“ bezeichnet und kann beispielsweise an Gas-Flüssigkeitsgrenzflächen angetroffen werden.[87] Im Wellenzahlbereich zwischen Multimeren und Netzwerkwasser liegt die Gaußkurve ($\sim 3390\text{cm}^{-1}$), welche der mittelstark gebundenen Wasserpopulation zugeschrieben wird. Die Koordinationszahl ihrer Moleküle bewegt sich entsprechend zwischen der des Netzwerk- und der des Multimeren Wassers.[75]

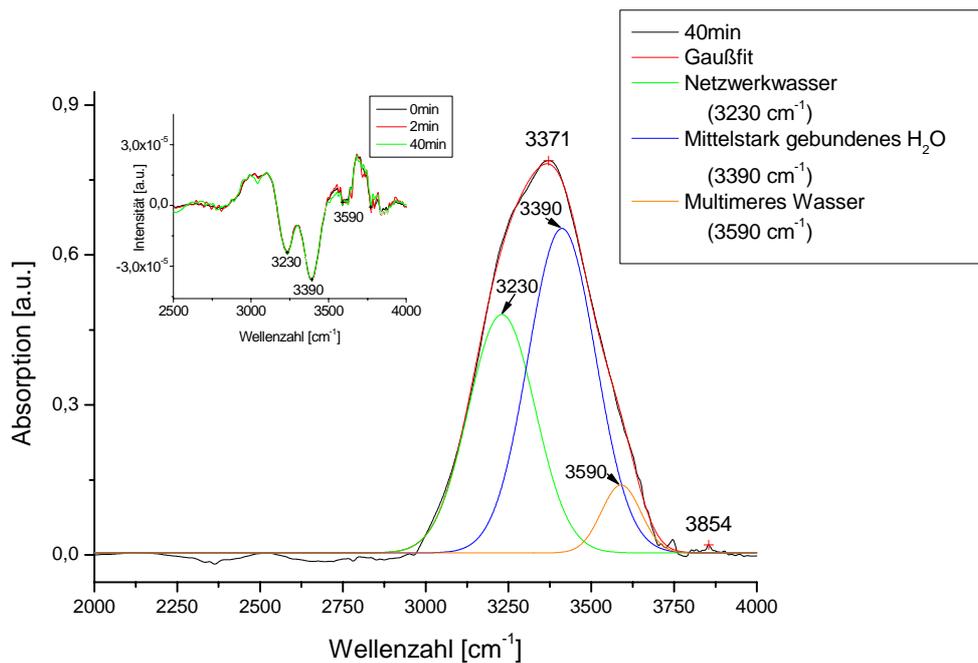


Abbildung 17: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckbande. Die einzelnen Gaußkurven repräsentieren unterschiedlich stark vernetzte Molekülpopulationen. Die integrierte Abbildung zeigt die zweite Ableitung des Spektrums.

2.2.6 Verdunstung aus der TiO_2 -Modellstruktur

In dieser Arbeit wurde die Struktur von flüssigem Wasser analysiert, das aus hydrophilen Nanoporen verdunstete. Dazu wurden drei unterschiedliche Experimente durchgeführt: zunächst wurde als Referenzmessung das Absorptionsspektrum einer Wasserschicht aufgenommen, die von der unbeschichteten ATR-Kristalloberfläche verdunstete. In einer zweiten Anordnung wurde die Wasserverdunstung aus einer nanoporösen Schicht heraus spektroskopisch erfasst. Dazu wurde der mit TiO_2 beschichtete ATR-Kristall benutzt. In einer dritten Anordnung wurde eine modifizierte Modellstruktur vermessen, die eine erhöhte Speicherkapazität für Wasser besaß.

2.2.7 Referenzmessung am unbeschichteten Kristall

Um nachzuweisen, dass die Strukturänderungen im Wasser tatsächlich auf den Einschluss des Wassers in Nanoporen zurückzuführen sind, wurde eine Referenzmessung durchgeführt. Dazu wurde die Oberfläche des unbeschichteten Si-ATR-Kristalls mit destilliertem Wasser benetzt und die anschließende Verdunstung spektroskopisch verfolgt. Der schematische Aufbau der Messung ist in Abbildung 18 skizziert.

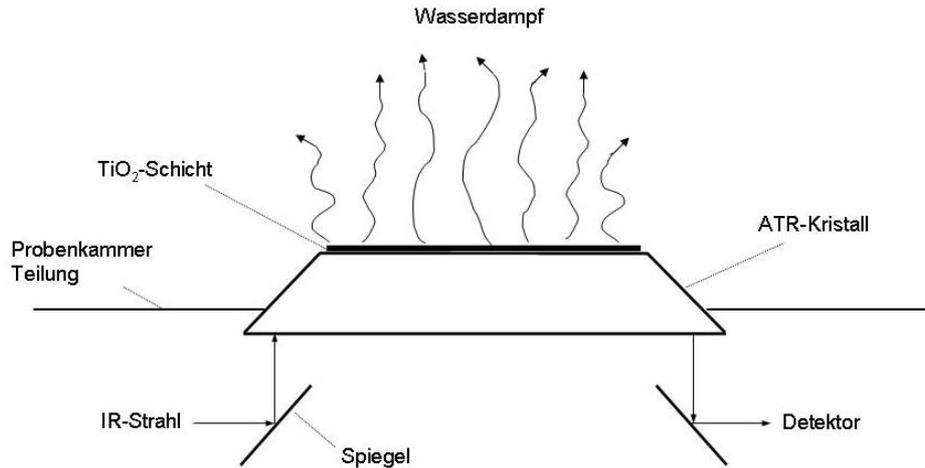
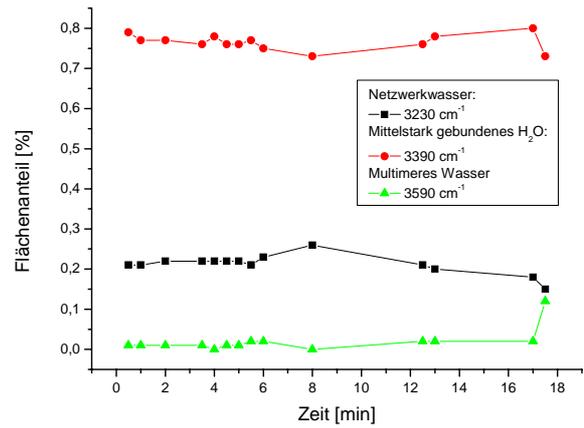
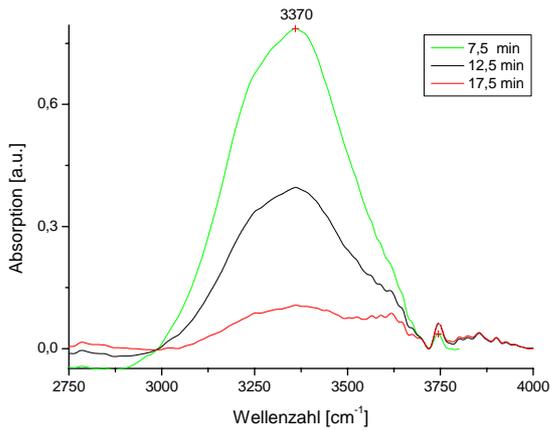


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der Referenzmessung: Ein Wasserfilm verdunstet von der Oberfläche des unbeschichteten ATR-Kristalls.

Eine typische Entwicklung der Spektren während des Verdunstungsvorgangs wird in Abbildung 19a gezeigt. Nach dem Start der Verdunstung dauert es etwa 7 min bis das Spektrum maximale Intensität erreicht. Diese Zeit benötigt das Wasser, um den Kristall vollständig zu benetzen. Während der Verdunstung des Wasserfilms bleibt die Gestalt der OH-Streckbande nahezu unverändert. Zur weiteren Analyse werden die Spektren (wie in Abschnitt 2.2.5 erläutert) zunächst in Gaußkurven entfaltet. Anschließend erfolgt die Normierung der Flächeninhalte der Gaußkurven auf das Integral des jeweils vermessenen Spektrums. Die Anteile der Gaußkurven an der Gesamtfläche der Absorptionsbande korrespondieren mit der Zusammensetzung des Wassers hinsichtlich der verschieden gebundenen Molekülpopulationen. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung 19b dargestellt: Als Folge der relativ stabilen OH-Bande bleibt auch die Verteilung der Wasserpopulationen über die gesamte Dauer des Verdunstungsvorgangs weitgehend konstant. Durch den Verdunstungsvorgang kommt es also zu keiner signifikanten Strukturänderung im flüssigen Wasser. Lediglich in der letzten Trocknungsphase, in der sich die Gas-Flüssig-Grenzfläche dem Kristall auf Reichweite der evaneszenten Welle genähert hat, kommt es zum Anstieg der schwach koordinierten Wasserpopulation. Ab diesem Zeitpunkt werden auch die an der Grenzfläche befindlichen Wassermoleküle erfasst und bestimmen zunehmend das Messsignal. Diese grenzflächennahen Moleküle haben nicht die Möglichkeit Wasserstoffbrücken zu den Molekülen in der Gasphase auszubilden und besitzen deshalb im Mittel eine niedrigere Koordinationszahl als das Bulkwasser.



(a)

(b)

**Abbildung 19: a) Zeitliche Entwicklung der OH-Streckbande des Wasserfilm während der Verdunstung
b) Entwicklung der Anteile des verschieden koordinierten Wassers über die Versuchsdauer**

2.2.8 Wasserverdunstung aus unbedeckter TiO₂-Schicht

In diesem Abschnitt werden die Spektren des Wassers diskutiert, die während der Verdunstung aus der unbedeckten nanoporösen TiO₂-Schicht aufgenommen wurden.

Der erwartete qualitative Trocknungsverlauf der nanoporösen Schicht ist in Abbildung 20 skizziert. Die Trocknung der Schicht verläuft demnach prinzipiell in 3 Phasen:

Während der Startphase der Verdunstung ist die Schicht mit Wasser gesättigt, d.h. die Poren sind noch vollständig gefüllt. Mit fortschreitender Verdunstung zieht sich das Wasser in die Porenstruktur zurück. Wassermenisken bilden sich aus und aktivieren starke Kapillarkräfte, die das in den Poren verbliebene Wasser dehnen. Schließlich trocknet die Schicht schrittweise aus, wobei die Poren in der Reihenfolge absteigender Porengröße austrocknen. Schließlich ist das gesamte Bulkwasser der Poren verdunstet und lediglich ein dünner Oberflächenfilm Wasser bleibt an den hydrophilen TiO₂-Nanopartikeln haften.

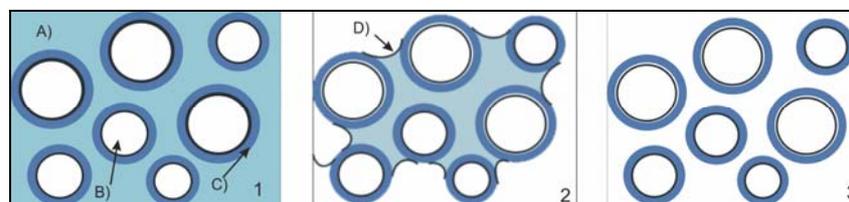


Abbildung 20: Wasserverteilung in TiO₂ in verschiedenen Phasen der Verdunstung. 1) vollgesättigter Zustand (A: Bulkwasser; B:TiO₂-Partikel; C: Oberflächenwasser), 2) Ausbildung von Menisken (D), 3) getrockneter Endzustand

Abbildung 21 dokumentiert die Entwicklung der OH-Streckbande über den Trocknungsverlauf der porösen TiO₂-Schicht.

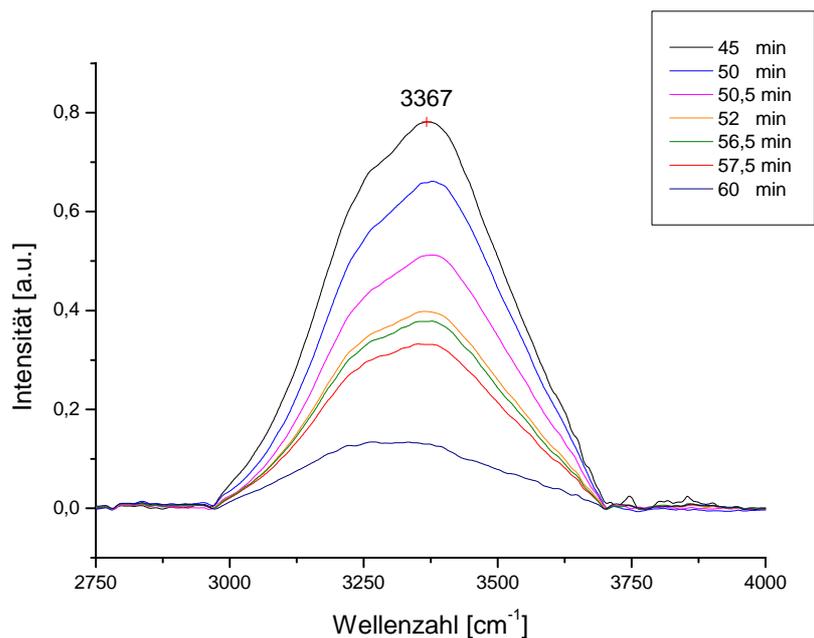


Abbildung 21: Zeitliche Entwicklung der OH-Streckbande während der Verdunstung

Mit fallendem Wassergehalt nimmt die Intensität des Spektrums kontinuierlich ab. Weiterhin lässt sich beobachten, dass sich die Schulter bei 3230cm^{-1} deutlicher ausprägt.

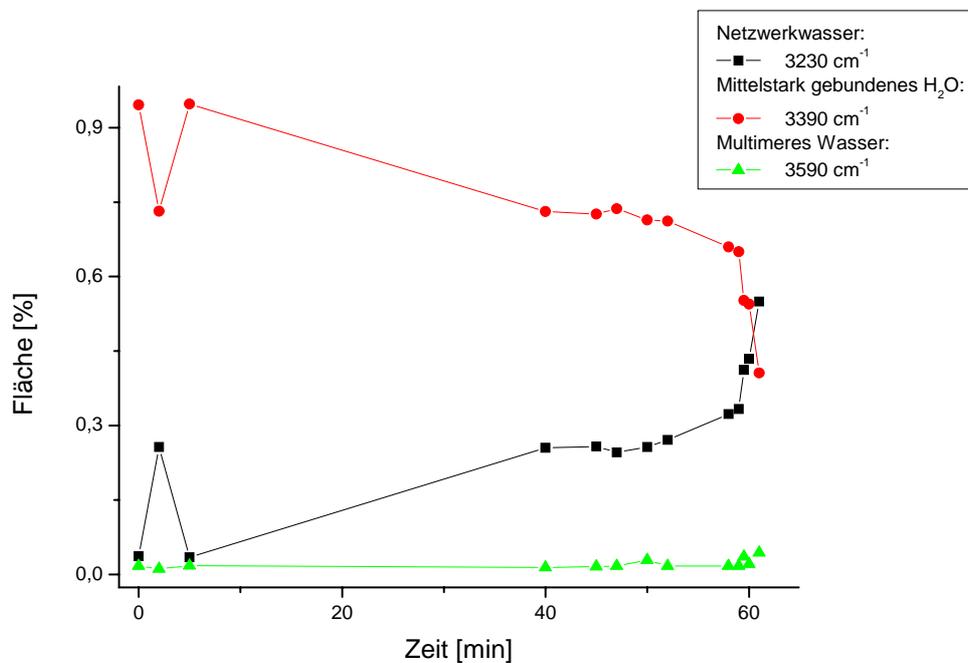


Abbildung 22: Ausgewertete Flächenanteile der Wasserpopulationen über die Versuchdauer

Über die Peakentfaltung werden die Anteile der einzelnen Molekülpopulationen bestimmt (Abbildung 22). Dabei ist zu beobachten, dass der Anteil des Netzwerkwassers auf Kosten des mittelstark gebundenen Wassers zunimmt. Dies lässt sich mit Hilfe der in Abbildung 20 skizzierten Wasserverteilungen in den Poren erklären. Im gesättigten Zustand wird das Signal vom Bulkwasser in den Poren geprägt. Dieses Volumenwasser besteht vorrangig aus mittelstark gebundenem Wasser sowie einem kleineren Anteil Netzwerkwasser. Die Struktur dieses Volumenwassers ist vergleichbar mit der des Wasserfilms auf dem unbeschichteten Kristall, siehe Abbildung 19b. Ein nicht zu vernachlässigender Anteil von Volumenwasser wird jedoch auch von den Wassermolekülen gestellt, die sich nahe der hydrophilen TiO_2 -Grenzflächen befinden. Diese Moleküle sind intensiv mit der hydrophilen Oberfläche vernetzt und gehören deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit der Population des Netzwerkwassers an. Je weiter die Verdunstung fortschreitet, desto mehr Poren der Schicht trocknen aus. Folgerichtig nimmt die Intensität des Gesamtsignals ab. Da vorrangig die Moleküle des Bulkwassers der Poren verdunsten, schrumpft deren Beitrag zum Gesamtsignal. Ab einem gewissen Punkt dominiert sogar das Signal des an der TiO_2 -Oberfläche anhaftenden Wassers. Zusätzlich steigt auch der Anteil des Multimeren Wassers an, da vermehrt die schwächer vernetzten Wassermoleküle der gas/flüssig Grenzflächen (Menisken) von der evaneszenten Welle erfasst werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die beobachtete Entwicklung der Spektren nicht auf eine Strukturwandlung hindeutet, wie es der Aufbau einer tensilen Spannung erwarten lässt. Es erhöht sich zwar der Anteil des stark gebundenen Wassers, jedoch erscheint dies nicht als Folge der Aktivierung zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen, sondern stellt lediglich das Resultat des Bulkwasserverlustes der Poren dar. Dies führt natürlich zu einer Überhöhung des Signalanteils des stärker koordinierten Haftwassers. Die mögliche Ausbildung von Menisken und die damit verbundene Streckung des Wassers in den Poren konnte in der unbedeckten TiO_2 -Schicht nicht beobachtet werden. Die Verdunstung in der porösen Schicht schreitet zu schnell voran und verhindert so die Detektierung tensiler Spannung.

2.2.9 Modifizierter Verdunstungsversuch

Die Verdunstungsversuche an der unbedeckten TiO_2 -Schicht haben gezeigt, dass die Wasseraufnahmekapazität der Schicht zu gering war, um den Aufbau tensiler Spannung mit der vorhandenen Messeinrichtung zu erfassen. Aus diesem Grund erfolgte eine Modifizierung

des Versuchsaufbaus: die TiO_2 -Schicht wurde mit einem Papierfilter bedeckt, der die Funktion eines zusätzlichen Wasserreservoirs übernahm. Zusätzlich wurde der Filter mit einem Glasplättchen abgedeckt, um die Verdunstungsrate einzuschränken. Die Anpassung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 23a skizziert.

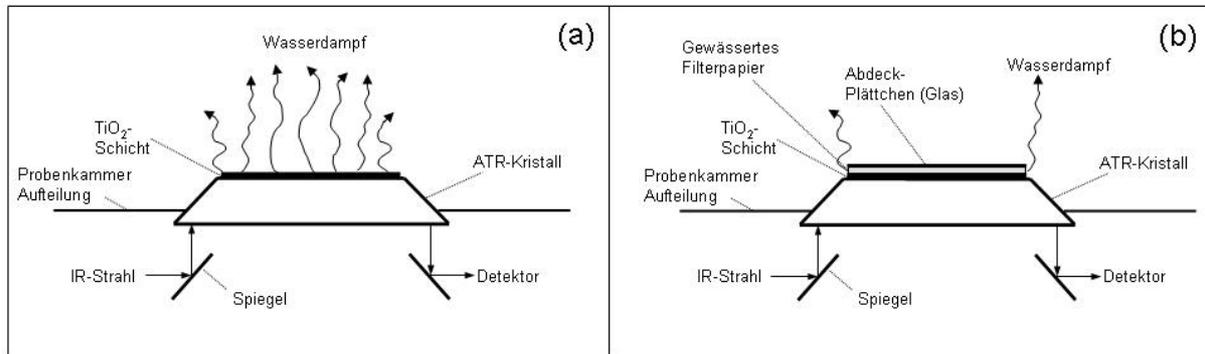


Abbildung 23: Vergleich der Messanordnungen am beschichteten Kristall. a: Wasser verdunstet aus TiO_2 -Schicht, b: modifizierter Verdunstungsversuch mit Wasserreservoir (Papierfilter) und Verdunstungsbarriere (Glasplättchen)

Ein typischer Verlauf der Entwicklung der OH-Bande beim modifizierten Versuch ist in Abbildung 24 dargestellt:

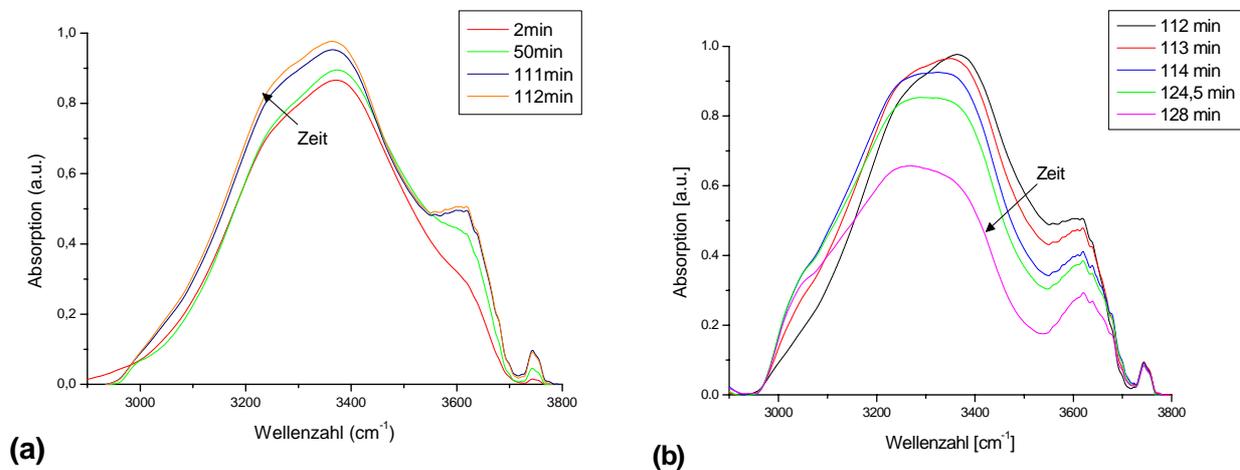


Abbildung 24: Zeitliche Entwicklung der OH-Streckbanden des Wassers in den TiO_2 -Poren während der Verdunstung a) Startphase ($t < 112\text{min}$) b) ($t > 112\text{min}$) Ausbildung der Wassermenisken und finale Austrocknung.

Alle in Abbildung 24a dargestellten Spektren wurden während der ersten Trocknungsphase aufgenommen, in der die nanoporöse Schicht wassergesättigt ist. Bis zur vollständigen Benetzung und dem Erreichen stabiler Sättigungsbedingungen verstreichen einige Minuten. In dieser Zeit bildet sich eine Schulter bei 3600cm^{-1} aus, während die Bandenintensität leicht zunimmt. Sobald die Schicht wassergesättigt ist, stabilisieren sich die Gestalt und Intensität

der Spektren. Bis zum Zeitpunkt $t = 110\text{min}$ wurden keine bemerkenswerten Änderungen in den Spektren registriert. Lediglich nach etwa 60min kommt es zu einer leichten Verschiebung der Bande hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Nach 112min verändert sich die Situation jedoch drastisch (Vergleiche Abbildung 24a und b). Die Schulter bei 3200cm^{-1} prägt sich deutlicher aus, während sich das Maximum der Bande hin zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Dabei bleibt die Gesamtintensität des Bandes für weitere 10min annähernd konstant (siehe Abbildung 25). Schließlich fällt die Intensität infolge der fallenden Wasserkonzentrationen in der TiO_2 -Schicht ab.

Nach 135min lässt sich die Ausbildung einer zusätzlichen, jedoch nur schwach ausgeprägten Schulter bei 3050cm^{-1} beobachten. Diese Schulter gibt Hinweise darauf, dass eine zusätzliche Unterkomponente des Netzwerkwassers mit noch intensiverer Vernetzung ausgebildet wird. Diese potentielle Untergruppe wird aus Gründen der Übersichtlichkeit im Folgenden nicht separat behandelt, sondern weiterhin als integrierter Bestandteil des Netzwerkwassers betrachtet.

Um die Entwicklung der OH-Bande zu analysieren, wurden alle Spektren nach der in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen Prozedur in drei Gaußkurven entfaltet. In Abbildung 25 sind die Flächenanteile der Gaußkurven über die Zeit aufgetragen. Wie bereits erläutert, korrespondiert der Flächenanteil einzelner Gaußkurven mit der Konzentration der durch sie repräsentierten Molekülpopulationen. Zusätzlich ist das Integral des Absorptionssignals über den betrachteten Wellenlängenbereich (\sim Intensität des Gesamtsignals) zu den jeweiligen Zeitpunkten eingetragen. Dieses Integral dient als Indikator für Veränderungen der Wasserkonzentrationen (Sättigungsgrade) im untersuchten Bereich der porösen TiO_2 -Schicht.

Nach einer anfänglichen Benetzungsphase werden quasi-stationäre Bedingungen in der porösen Schicht erreicht, d.h. die Anteile der einzelnen Molekülpopulationen bleiben für etwa eine Stunde relativ stabil. Verdunstungsverluste werden anfänglich durch das Wasserreservoir kompensiert, die poröse TiO_2 -Schicht bleibt also zunächst wassergesättigt. In dieser Phase bleibt die Zusammensetzung des Wassers relativ stabil. Es besteht hauptsächlich aus Komponenten der mittelstark gebundenen Population und dem stark gebundenen Netzwerkwasser. Die schwach gebundenen Moleküle des Multimeren Wassers stellen hingegen bis zum Zeitpunkt $t = 50\text{min}$ nur einen Anteil von etwa 10% .

Die bereits erwähnte leichte Bandverschiebung, die ab $t = 60\text{min}$ auftritt, spiegelt sich in der Auftragung der Flächenanteile (Abbildung 25) als moderater Anstieg der Netzwerkwasserpopulation wider. Dies kann bereits ein Symptom dafür sein, dass langsam Zugspannung im

Wasser aufgebaut wird. Jedoch dauert es eine weitere Stunde, bevor die Phase der Meniskenausbildung detektiert werden kann.

Diese zweite Trocknungsphase ($t \geq 112\text{min}$) wird eingeleitet, wenn das Wasserreservoir des Papierfilters allmählich erschöpft ist und daraufhin der Wassergehalt in der TiO_2 -Schicht sinkt. Folglich zieht sich das Wasser in die Poren zurück und bildet meniskusförmige Gas-Flüssigkeitsgrenzflächen aus. Die Größenordnung des Unterdruckes, der sich in einer Pore entwickeln kann, ist abhängig von der Oberflächenspannung σ des Wassers und den Adhäsionskräften zwischen Wasser und Porenwand, ausgedrückt durch den Kontaktwinkel α und dem Porenradius R . Der Druckunterschied, der sich zwischen der Umgebung und dem Inneren der Pore etablieren kann, lässt sich durch die Gleichung abschätzen.[65]

$$\Delta p = \frac{-2\sigma \cdot \cos \alpha}{R} \quad (5)$$

Die Poren der TiO_2 -Schicht haben einen mittleren Radius von $R = 11\text{-}12\text{nm}$ (siehe Abschnitt 2.2.1). Im Fall der sehr hydrophilen TiO_2 -Schicht lässt sich ein Kontaktwinkel nahe $\alpha = 0^\circ$ annehmen. Theoretisch könnte sich unter diesen Bedingungen ein Unterdruck von etwa 10MPa in einer solchen Pore entwickeln. Dies würde voraussetzen dass keine Kavitation in der Pore auftritt. Starke Spannungen in den Poren dehnen die Wasserstruktur und verändern die Bindungsverhältnisse und damit die resultierenden Schwingungseigenschaften der Moleküle. Eine solche Veränderung konnte in diesem Experiment beobachtet werden. Ab dem Zeitpunkt $t = 112\text{min}$ setzte eine deutliche Rotverschiebung des Maximums der OH-Bande ein. Die Gesamtintensität der Bande hingegen bleibt stabil bzw. steigt leicht an (siehe Abbildung 25, Integral des Absorptionssignals). Dieses Signalverhalten bestätigt, dass die Poren im untersuchten Bereich der Schicht noch immer wassergefüllt sind. Ähnliche Beobachtungen hinsichtlich steigender Absorptionsintensitäten wurden für die Phasenumwandlung von Wasser zu Eis dokumentiert (siehe Abbildung 15a).[75, 88]

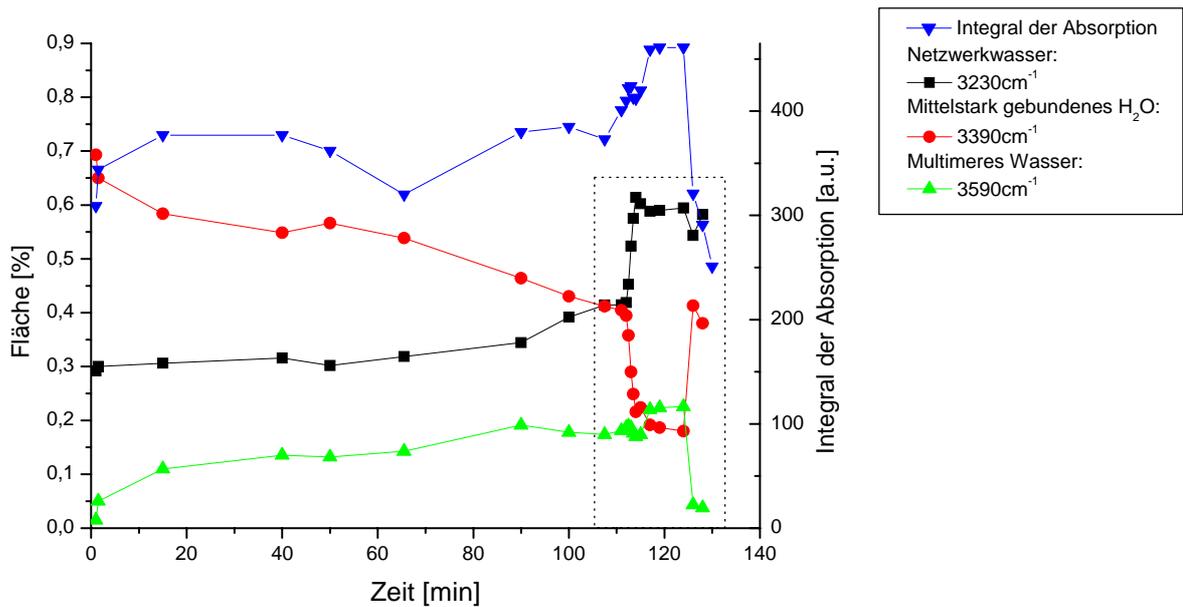


Abbildung 25: Zeitliche Entwicklung der Anteile der Wasserpopulationen. Aufrechte Dreiecke: Multimeres Wasser; Kreise: Mittelstark gebundenes Wasser; Rechtecke: Netzwerkwasser. Das Integral des Absorptionssignals (umgekehrte Dreiecke) dient als Indikator für den Sättigungszustand (die Wasserkonzentration) der TiO₂-Schicht (siehe Text)

Über die Entfaltung der OH-Bande lässt sich die Bandenverschiebung hinsichtlich sich ändernder Bindungsverhältnisse interpretieren. Wie in Abbildung 25 ersichtlich, wächst der Anteil des Netzwerkwassers drastisch auf Kosten der mittelstark gebundenen Molekülpopulation. Der Anteil des Multimeren Wassers hingegen bleibt nahezu konstant. Es findet also eine Umwandlung von mittelstark gebundenen Molekülen zu Netzwerkwasser statt, d.h. diese Wassermoleküle bilden zusätzliche Wasserstoffbrücken zu ihren Nachbarn aus. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass durch die Ausbildung der Menisken das Wasser in den Poren gedehnt wird. Dies löst die Aktivierung zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen aus. Es bilden sich in der Folge intensiver vernetzte und ausgedehnte Wassercluster, die Eigenschaften des Wassers verändern sich. Zur Verdeutlichung wird dieser Umwandlungsprozess in Abbildung 26 mit höherer Zeitauflösung als in Abbildung 25 dargestellt. Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass die Zunahme des Netzwerkwassers dem Muster einer sigmoiden Wachstumsdynamik folgt. Sigmoide Wachstumsfunktionen beschreiben typischerweise biologische Populationsdynamiken [89] bzw. die Kinetik autokatalytischer chemischer Reaktionen.[90] Die Kinetik der strukturellen Wandlung des Wassers legt den Schluss nahe, dass es sich hierbei um einen Selbstorganisationsprozess der Wassermoleküle handelt, bei dem die Bildung von Netzwerkwasser über einen autokatalytischen Rückkopplungsmechanismus abläuft. Auf diese Weise wird die

Organisation ausgedehnter Wassercluster ermöglicht. Ausgelöst wird dieser Prozess durch die Ausbildung von Menisken respektive der Aktivierung von Kapillarkräften in den Poren.

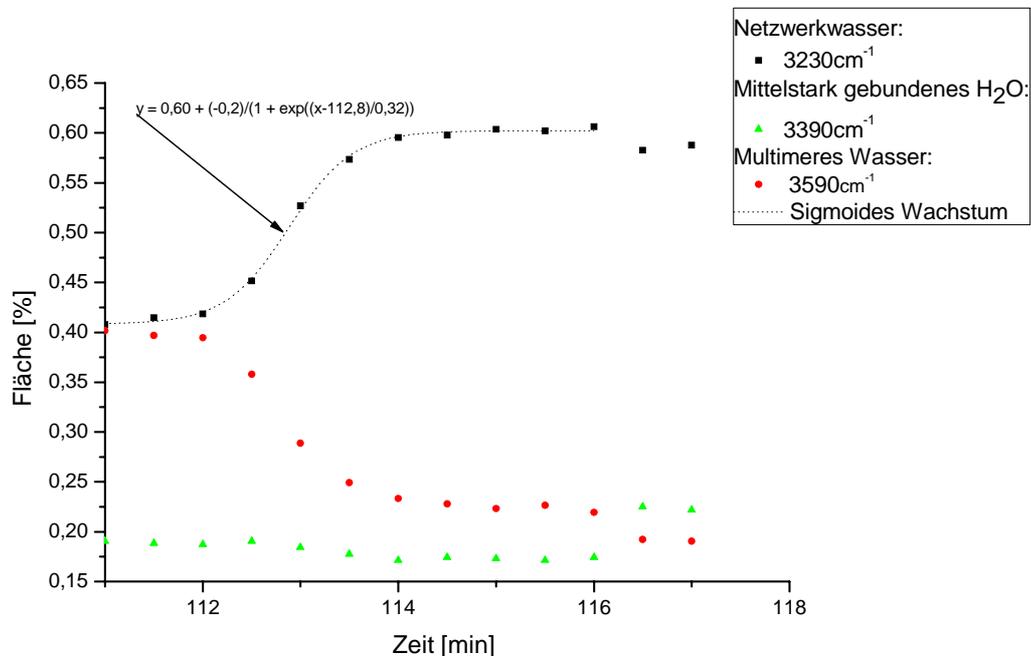


Abbildung 26: Entwicklung der drei Wasserpopulationen während des Aufbaus des tensilen Zustands. Die Entwicklung der Netzwerkwasser-Population wurde mit einer sigmoiden Wachstumsfunktion angepasst.

In der Einleitung dieses Kapitels wurde die Bildung tensiler Strukturen durch das Dehnen von Wasser mit der Formierung von Eis verglichen. In beiden Fällen nimmt Wasser einen weniger dichten Zustand ein, während es gleichzeitig mehr Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Trägt man die OH-Bande von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so laufen die Spektren durch einen isobestischen Punkt, der die Phasenumwandlung des flüssigen Wassers zu Eis markiert. Durch die Normalisierung der Spektren gegen eine Referenzbande erhält man die Abbildung der temperaturbedingten Variation der einzelnen Spektren. In dieser Auftragung ergibt sich ein isobestischer Punkt bei etwa 3280cm^{-1} (siehe eingebettete Grafik in Abbildung 27). Wird eine entsprechende Normalisierung mit den hier vermessenen Daten durchgeführt, so kann man einen isobestischen Punkt nahe 3290cm^{-1} identifizieren, der das Spektrum in die Bereiche des stärker (niedrigere Wellenzahlen) und weniger stark gebundenen Wassers (höhere Wellenzahlen) unterteilt. Diese Gegenüberstellung rechtfertigt in der Tat den Vergleich der strukturellen Änderungen, wie sie beim Dehnen von Wasser auftreten, mit der Ausbildung eisähnlicher Strukturen. Im Gegensatz zum Gefrieren von

Wasser findet diese Umwandlung zu tensilem Wasser jedoch bei Raumtemperatur ($T = 22^\circ\text{C}$) statt.

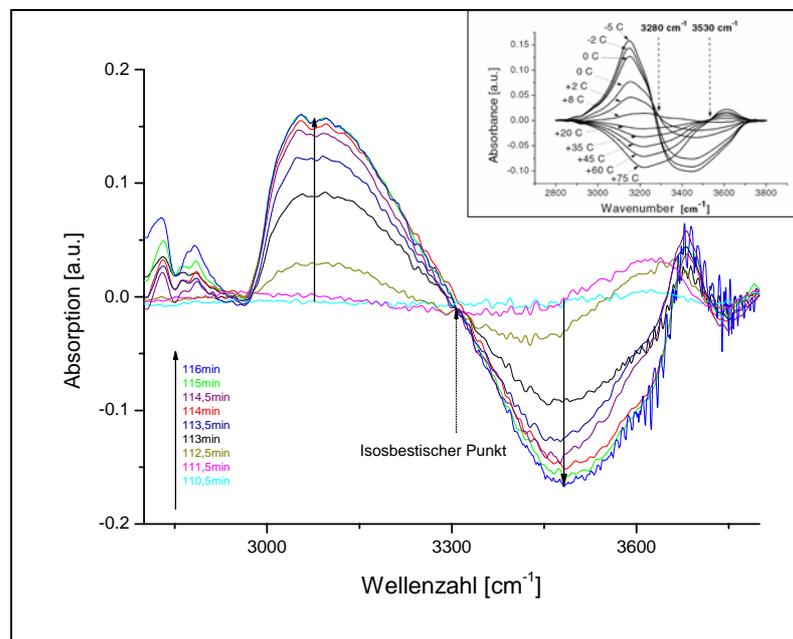


Abbildung 27: Normalisierte Spektren der OH-Streckbande während der Ausbildung des tensilen Zustandes. Es wurde auf die Streckbande bei $t = 110\text{min}$ normalisiert. Die eingebettete Grafik zeigt das korrespondierende normalisierte Spektrum für die Phasenumwandlung von Wasser zu Eis (Quelle: [73])

Der durch die Ausbildung der Wassermenisken induzierte tensile Zustand konnte in der vorliegenden Untersuchung für etwa 10min beobachtet werden. Anschließend signalisierte der Abfall der Gesamtintensität des Absorptionssignals den Beginn des letzten Trocknungsabschnittes. Die voranschreitende Verdunstung lässt in dieser Phase die TiO_2 -Schicht vollständig austrocknen. Es beginnt sukzessiv mit den größten Poren bis schließlich die Trocknungsfront die Grenzfläche zum ATR-Kristall erreicht. Zu diesem Zeitpunkt werden die Anfangsbedingungen vor der Zugabe des Wassers wieder erreicht.

2.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Bäume nutzen die Verdunstung als Antrieb für ihre Wasserversorgung. Der Verdunstungsvorgang aus den porösen Strukturen der Blätter ermöglicht den Aufbau von Saugspannung im Xylem. Dabei wird das Wasser gedehnt und in einen thermodynamisch metastabilen, tensilen Zustand versetzt. Aufgrund der starken IR-Absorption von Wasser entziehen sich die biologischen Verdunstungsstrukturen direkten infrarotspektroskopischen *in vivo* Untersuchungen.

Aus diesem Grund wurden in einem einfachen anorganischen Modellsystem die wesentlichen Eigenschaften der biologischen Verdunstungsstrukturen abgebildet. Mit Hilfe des Modells konnte die Struktur des Wassers während des Verdunstungsvorganges spektroskopisch beobachtet und der Aufbau tensiler Spannung nachgewiesen werden. Dazu wurde das Wasser in eine nanoporöse TiO_2 -Umgebung eingebettet. Während das Wasser aus dieser Struktur verdunstet, werden Kapillarkräfte aktiviert, welche die Flüssigkeit innerhalb der Poren dehnen und sie somit in den tensilen Zustand überführen. Die Aktivierung der kapillaren Zugkräfte geschieht über Wassermenisken, die sich beim Rückzug des Wassers in die Poren ausbilden. Der Verdunstungsprozess liefert den notwendigen Energieeintrag, um das Wasser in den Poren zu dehnen und das System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zu verschieben. Bei diesem Vorgang werden zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut, deren frei werdende Bindungsenergie als Wärme abgegeben wird. Aus diesem Grund besitzt Wasser im tensilen Zustand eine niedrigere freie Energie als gewöhnliches Wasser bei gleicher Temperatur. Ähnlich wie bei Eis wird ein höherer Energieeintrag benötigt, um den Phasenübergang zur Dampfphase zu realisieren. Im Anstieg der Verdunstungsenthalpie spiegeln sich die zusätzlich ausgebildeten Wasserstoffbrücken sowie die damit verbundene höhere strukturelle Ordnung (niedrigere Entropie) des tensilen Zustandes wider. Der Aufbau und Erhalt des tensilen Zustands von Wasser erfordert einen kontinuierlichen externen Energieeintrag bzw. -durchsatz, der in diesem Fall durch den Verdunstungsprozess gewährleistet wird. Der Aufbau und Erhalt von Zugspannung in flüssigem Wasser muss deshalb als Phänomen der irreversiblen Thermodynamik betrachtet werden.

Auf molekularer Ebene führt die Zugspannung zur Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen und somit zu veränderten Schwingungseigenschaften der Wassermoleküle im mittleren Infrarotbereich. Dies konnte experimentell durch die Beobachtung der OH-Streckbande belegt werden. Die Entfaltung der Bande in drei Gaußkurven legte offen, dass in dem Zeitraum, in dem sich Wassermenisken in den Poren formen, zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen aktiviert werden. Folglich wandelt sich ein signifikanter Anteil der mittelstark gebundenen Wassermoleküle zu Netzwerkwasser um und trägt somit zur Ausbildung ausgedehnter Wassercluster bei. Vereinfacht ausgedrückt verändert sich die Wasserstruktur in Richtung von Eis, weil der Anteil stark gebundener (hoch koordinierter) Moleküle zunimmt (Abbildung 26).

Aus der Literatur lässt sich eine Reihe von Befunden heranziehen, die im Einklang mit den experimentellen Resultaten dieser Arbeit stehen: Ein eindeutiger Trend zur Aktivierung zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen im Bulkwasser wurde beim Kühlen von Raichlin

dokumentiert. Mit fallenden Temperaturen wurden stetig mehr Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, bevor schließlich der Kristallisationsprozess einsetzte.[73] Interessanterweise ergaben Experimente mit 25% wassergesättigten Vycor-Proben (nanoporöses Glas), dass Wasser bei Raumtemperatur innerhalb der Poren die Struktur von unterkühltem Wasser bei 0°C ausbildete. Dies entspricht einer Temperaturverschiebung von etwa 25K.[17] Die Autorin charakterisiert die Strukturänderung des grenzflächennahen Wassers als Vergrößerung der Fernordnung der Moleküle. Es werden solche Wasserstoffbrückennetzwerke aufgebaut, wie sie typischerweise in amorphem Eis mit niedriger Dichte anzutreffen sind.

Der Vergleich der Entwicklung der Spektren, die während des Verdunstungsexperiments aufgenommen wurden, mit denen für die Abkühlung von Wasser [17] (eingebettete Grafik in Abbildung 27), gibt Hinweise darauf, dass eine Absenkung der Parameter Temperatur bzw. Druck ähnliche Auswirkungen für die Bindungsstruktur des Wassers hat. Sinkt infolge einer Temperaturabsenkung die innere Energie von Wasser, so können mehr Wasserstoffbrückenbindungen den thermischen Anregungen standhalten. Wird das Wasser innerhalb seiner nanoporösen Umgebung Zugspannungen ausgesetzt (gleichbedeutend mit einer Druckabsenkung hinein in den negativen Bereich), so vollzieht sich ein vergleichbarer Strukturwandel wie beim Kühlen unter 8°C (siehe eingebettete Grafik in Abbildung 27). Im nun stärker gebundenen Wasser wird ein höherer Grad an struktureller Ordnung erreicht, das flüssige Wasser wird eisähnlicher. Dies beinhaltet sowohl eine höhere mittlere Koordinationszahl als auch eine höhere Zugfestigkeit bei gleichzeitig geringerer Dichte.

Das Phänomen der zusätzlichen Aktivierung von Wasserstoffbrückenbindungen kann durch nähere Berücksichtigung einer bekannten elektronischen Eigenschaft dieser Bindungen besser verstanden werden. Bildet sich zwischen zwei Wassermolekülen eine Wasserstoffbrückenbindung aus, so ändert sich die Elektronendichteverteilung der betroffenen Atome dergestalt, dass sich die Bereitschaft des Akzeptoratoms (das Sauerstoffatom, an dem die Wasserstoffbrückenbindung ankoppelt) erhöht, für eine weitere Wasserstoffbrückenbindung als Donator aufzutreten. Umgekehrt ergibt sich für das Donatoratom (jenes O-Atom, das kovalent mit dem H-Atom verbunden ist, welches die H-Brücke zum Akzeptor bildet) eine veränderte Elektronendichte, welche die Bereitschaft zur Akzeptanz einer weiteren Wasserstoffbrückenbindung erhöht. Zusätzlich dazu werden die benachbarten Wasserstoffbrücken verstärkt. Man spricht in diesem Zusammenhang von kooperativen Effekten der Wasserstoffbrückenbindungen.[80, 91] Solche Wechselwirkungen haben einen autokatalytischen Charakter, wie er für Selbstorganisationsprozesse benötigt wird. Tatsächlich konnte für die Entwicklung der Population des Netzwerkwassers ein sigmoides

Wachstumsverhalten gezeigt werden, das mit der Formation ausgedehnter Wassercluster einherging (Abbildung 26). Die sigmoide Funktion, die an die Entwicklung der Netzwerkpopulation angepasst wurde, ist ein typisches Indiz für einen autokatalytischen Selbstorganisationsprozess. Ein kinetisches nichtlineares Modell, das die Bildung von tensilem Wasser auf der Basis eines solchen molekularen Rückkopplungsmechanismus beschreibt, wurde von Tributsch et al. entwickelt.[38] Die Aussagen des Modells stehen im Einklang mit der Van der Waals-Gleichung, welche die Wechselwirkung zwischen den Molekülen berücksichtigt und deshalb das Verhalten von realen Wasser-Dampf-Systemen näherungsweise wiedergeben kann. Das kinetische Modell beschreibt sowohl die Bildung tensilen Wassers als auch die Möglichkeit von Kavitation sowie Oszillation. Diese Zustände können beim Wasseraufstieg in Bäumen regelmäßig beobachtet werden.[92] Die Bildung von tensilem Wasser, wie sie hier beobachtet werden konnte, erscheint als dynamischer Selbstorganisationsprozess und kann deshalb zu den Phänomenen der irreversiblen Thermodynamik gezählt werden. Wasser, das in einer nanoporöser Umgebung eingeschlossen ist, verhält sich als mikrokanonisches Ensemble. Es folgt dabei nicht den Regeln der Gleichgewichtsthermodynamik, sondern muss über die Gesetze der irreversiblen Thermodynamik beschrieben werden.

Biologische Studien zum Wassertransport

3 Studie zur Lichtabhängigkeit des Saftaufstiegs

Dieses Kapitel beschreibt biologische Experimente an einer Linde, bei denen der Wassertransport in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtenergie untersucht wurde. Innerhalb eines viertägigen Versuchszeitraums (07.08.-10.08.2006) wurde der Saftfluss im Baum sowohl am Tag als auch in der Nacht vermessen. In der Nacht wurde die Verdunstung aus den Blättern mit künstlicher Beleuchtung stimuliert. Die Versuche wurden auf dem Gelände des Helmholtz Zentrum Berlin (HZB, ehemals Hahn-Meitner-Institut Berlin) in Zusammenarbeit mit den folgenden Pflanzenphysiologen durchgeführt: Prof. Dr. Jan Čermák, Dr. Nadja Nadezhdina vom Institut für Forstökologie der Mendel Universität, Brunn/Tschechische Republik und Dr. Miloslav Sir von der Akademie der Wissenschaften in Prag sowie Dr. Simone Mereu vom Institut für Pflanzenphysiologie der Universität von Rom "La Sapienza".

3.1 Motivation und Aufgabenstellung

An einem sonnigen Tag fördert ein ausgewachsener Baum mehrere hundert Liter Wasser aus dem Boden. Unter idealen Bedingungen kann die Umsatzrate von Solarstrahlung in Verdunstungswärme über 80% betragen.[1] Offensichtlich verfügen Bäume über einen außerordentlich wirkungsvollen Verdunstungsmechanismus, der möglicherweise auf die effektive Umsetzung solarer Strahlungsenergie optimiert ist.

Aus technischer Sicht ist es gerechtfertigt, einen transpirierenden Baum als ein solarbetriebenes Wasserfördersystem zu betrachten. Interessanterweise wird lediglich ein Bruchteil der aufgenommenen Wassermenge direkt vom Baum für die Photosynthese, den Zellaufbau oder die Wasserspeicherung genutzt. Der überwiegende Anteil des Transportstroms wird durch die Blätter als Wasserdampf an die Atmosphäre abgegeben. Deshalb lässt sich ein Baum auch mit einer großen Verdunstungsmaschine vergleichen, die den Boden als Wasserreservoir anzapft, um das akquirierte Wasser über ein komplexes hydraulisches Leitungssystem auf feinporösen Verdunstungsplätzen zu verteilen. Dort wird es großflächig mit der Atmosphäre in Kontakt gebracht und verdunstet.

Die intensive Wasserabgabe der Blätter ergibt sich als Konsequenz des Gasaustausches über die Spaltöffnungen der Blätter. Der Austausch ist notwendig, da für die Photosynthese CO₂ aus der Atmosphäre extrahiert und ins Innere der photosynthetisch aktiven Zellen transportiert werden muss. Durch einen diffusiven Vorgang wird das CO₂ durch die Spaltöffnungen in die interzellulären Räume des Blattinneren geleitet. Da zur gleichen Zeit jedoch in die

entgegengesetzte Richtung ein viel steilerer Konzentrationsgradient für Wasserdampf anliegt, entweicht ungleich mehr Wasserdampf in die Atmosphäre. Aus Sicht der Pflanze handelt es sich beim austretenden Wasserdampf jedoch nicht um einen reinen Verluststrom, der als Preis für den Gasaustausch gezahlt werden muss. Vielmehr bildet der Verdunstungsprozess die Grundlage für einen effektiven passiven Wassertransport, der ohne den Einsatz metabolischer Energie auskommt. Weiterhin trägt die Verdunstung dazu bei das Blattgewebe vor schädlicher Überhitzung zu schützen und ermöglicht die Aufnahme sowie den Transport gelöster Nährstoffe aus dem Bodenwasser.[64] Da es sich bei der Verdunstung um einen einseitigen Diffusionsprozess handelt, verstärkt der aus Kontinuitätsgründen auftretende konvektive „Stephan-Strom“ zusätzlich den Transport von CO₂ ins Blattinnere.[93] Auf der anderen Seite muss sich jedoch die Pflanze bei limitiertem Wasserangebot vor exzessiver Verdunstung schützen, da sie sich andernfalls Trockenstress aussetzt. Aus diesem Grund besitzen Pflanzen Regelmechanismen, wie die aktive Steuerung der Spaltöffnungen, mit denen die Verdunstung effektiv eingeschränkt werden kann.

Die Verdunstung aus den Blättern stellt ein Schlüsselement des Wassertransportes dar. Hier wird der solare Energieeintrag in mechanische Saugspannung und in Verdunstungswärme gewandelt. Thermodynamisch handelt es sich hierbei um keinen gewöhnlichen Verdunstungsvorgang, bei dem Flüssigkeit und Dampf unter ausgeglichenen Druckbedingungen das Phasengleichgewicht anstreben. Über einen solchen Vorgang ließe sich keine mechanische Arbeit gewinnen.[38] Das in den nanoporösen Verdunstungsstrukturen eingebettete Wasser erfährt Zugspannung, d.h. es befindet sich im tensilen Zustand unter negativem Absolutdruck. Der Wasserdampf im interzellularen Raum liegt hingegen bei Umgebungsdruck vor. Es handelt sich also um die Verdunstung einer überhitzten Flüssigkeit ($p_{abs}^{liquid} < 0MPa$), bei der die Moleküle beim Überschreiten der Phasengrenze auf ein höheres Druckniveau ($p_{abs}^{gas} = 0,1MPa$) springen.

Tensiles Wasser ist eine Flüssigkeit, die sich nicht im thermodynamisch stabilen Gleichgewichtszustand befindet. In der Pflanzenphysiologie wird der Transport dieser Flüssigkeit vollständig über Gradienten im Wasserpotential, einem Konzept der klassischen Gleichgewichtsthermodynamik, erklärt. Innerhalb dieser Argumentation wird der Phasenwechsel von Wasser zu Dampf als gewöhnlicher Verdunstungsvorgang betrachtet und über Phasengleichgewichtszustände beschrieben.

In dieser Arbeit soll geprüft werden, inwieweit es gerechtfertigt ist, den Wassertransport einschließlich des Verdunstungsvorganges mit klassischen Konzepten der Gleichgewichtsthermodynamik zu beschreiben.

Insgesamt zeigt der Transportmechanismus in Bäumen viele Charakterzüge der biologischen Selbstorganisation. Dies beginnt mit dem adaptiven Wachstum des hydraulischen Netzwerkes, der strukturelle Ausprägung der Oberflächen, die die funktionellen Eigenschaften des Xylems bestimmen und setzt sich beispielsweise bei der Koordination von Lang- und Kurzstreckentransport fort, bei der tote Xylemzellen und lebendes Parenchymgewebe gezielt miteinander wechselwirken. Besonders auffällig ist der Charakter der Selbstorganisation jedoch bei der Regelung der Spaltöffnungen: Hier werden verschiedene Reizsignale mittels verzahnter Feedback-Mechanismen verarbeitet und lösen adäquate, nichtlineare Reaktionen auf wechselnde Umweltbedingungen aus. Auch für den Aufbau des tensilen Zustands im Wasser gibt es Hinweise auf einen autokatalytischen Bildungsprozess mit nichtlinearer Kinetik.[16, 38, 94]

Der Fokus dieser Studie liegt auf dem Verdunstungsvorgang in den Blättern. Es stellt sich die Frage, ob sich dieser Vorgang ausreichend mit den Gesetzen der Gleichgewichtsthermodynamik beschreiben lässt. Saftflussmessungen im Xylem belegen eine direkte Kopplung von eingestrahelter Solarenergie und Verdunstungsraten. Die Saftflüsse folgen dabei dem Muster der Solarstrahlung mit hoher Präzision und geringer zeitlicher Verzögerung (bei blattnah installierten Sensoren).[95] Es soll die Frage beantwortet werden, ob die effektive Kopplung von Solarenergie und Verdunstung auf einen optimierten Umwandlungsprozess hinweist, der die Merkmale von Selbstorganisation trägt und durch Konzepte der irreversiblen Thermodynamik erklärt werden muss.

Es gibt beim Wassertransport einige interessante Phänomene, die durch die Klärung dieser Frage besser verstanden werden können. Wie sind z.B. die hohen Unterschiede der Verdunstungsraten bei variierenden Lichtverhältnissen zu erklären? Die sonnenexponierten Blätter eines Baumes transpirieren häufig mit mehr als sechsfach höherer Rate als die verschatteten Blätter desselben Baumes.[65] Kann dies allein durch die klassische thermische Verdunstung erklärt werden, obwohl die Blattemperaturen sich nur um wenige Grad Celsius unterscheiden? Oder gibt es hier möglicherweise einen nichtlinearen Zusammenhang, der auf verschiedenen effektive Verdunstungszustände hinweist? Eine solche Situation ließe sich in Analogie zur „Bénard Konvektion“ vorstellen. Dieser Effekt tritt bei der Wärmeleitung zwischen zwei ebenen Platten mit flüssigkeitsgefülltem Zwischenraum auf. Wird eine Platte beheizt, so steigt der Wärmetransport zunächst proportional mit der anliegenden Temperaturdifferenz an. Ab einer bestimmten Temperatur bilden sich jedoch Konvektionszellen in der Flüssigkeit, die der Flüssigkeit eine scheinbar bessere Wärmeleitfähigkeit verleihen und den Wärmetransport sprunghaft verbessern.[96]

Um diese Fragen zu klären, werden insbesondere Informationen über den Zusammenhang zwischen eingespeister Strahlungsenergie und den Transportraten im Baum benötigt. In der Nacht bietet sich die Gelegenheit einen Baum mit definierten Strahlungsdichten zu beleuchten. Wenn es dabei gelingt den Einfluss der biologischer Regelmechanismen, vor allem das Schließen der Spaltöffnungen, so weit wie möglich auszuschließen, kann der transpirierende Baum näherungsweise als physikalisch-chemisches System betrachtet werden. Dann ist es möglich, die physikalische Abhängigkeit des Wasseraufstiegs von der eingespeisten Strahlungsenergie zu untersuchen. Hier ist von besonderem Interesse, inwieweit die Ausbildung des tensilen Zustands von Wasser die Transportraten beeinflusst.

Die im Folgenden vorgestellten Experimente gliedern sich im Wesentlichen in zwei Teile. Im ersten Teil wird das Verdunstungsverhalten des Baumes in Abhängigkeit von den herrschenden natürlichen Lichtverhältnissen am Tag untersucht. Im zweiten Teil werden die nächtlichen Versuche ausgewertet, in denen der Wassertransport durch gezielte Energieeinkopplung stimuliert wurde.

3.2 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Für die Studie wurde eine Winterlinde *Tilia cordata* im Park des Helmholtz Zentrums Berlin ausgewählt (siehe Abbildung 28).



Abbildung 28: Untersuchte Linde mit Gerüst und ausgeleuchteter Krone

Der Baum hatte eine Gesamthöhe von 12m bei einem Stammumfang von 65cm in Brusthöhe. Bis in 4,5m Höhe war der Stamm unverzweigt und unbelaubt. Darüber war die Krone mit einem Durchmesser von etwa $D_{\max} \cong 5\text{m}$ ausgebildet. Die schlanke Gestalt dieser Linde wurde durch die Lichtverhältnisse am Standort bedingt. Der Baum konkurrierte hier innerhalb eines dichten Bestandes von Linden und Robinien *Robinia pseudoacacia* um Licht. Der Zugang zur Krone wurde durch ein 8m hohes Baugerüst realisiert, das auf quadratischer Grundfläche um den Baum herum errichtet wurde. Dies ermöglichte die Installation diverser Messtechnik an verschiedenen Positionen innerhalb der Krone sowie am Stamm des Baumes.

3.2.1 Beleuchtung

Die nächtliche Beleuchtung der Linde erfolgte mittels zweier HMI-Strahler (Metallhalogen-Strahler) vom Typ ARRISUN 60 der Marke ARRI. Die elektrische Leistung dieser Lampen beträgt jeweils 6kW. Das verwendete Leuchtmittel, Osram HMI 6000 W/SE GX38, besitzt eine Leuchttemperatur von 6000K. Mit Ausnahme weniger Intensitätsspitzen im sichtbaren Wellenlängenbereich besitzt es ein relativ kontinuierliches Spektrum (siehe Abbildung 29). Der UV-Anteil wird durch die Verwendung eines UV-Filters abgeschwächt. Das resultierende Spektrum dieses Leuchtmittels ähnelt dem natürlichen Sonnenspektrum.

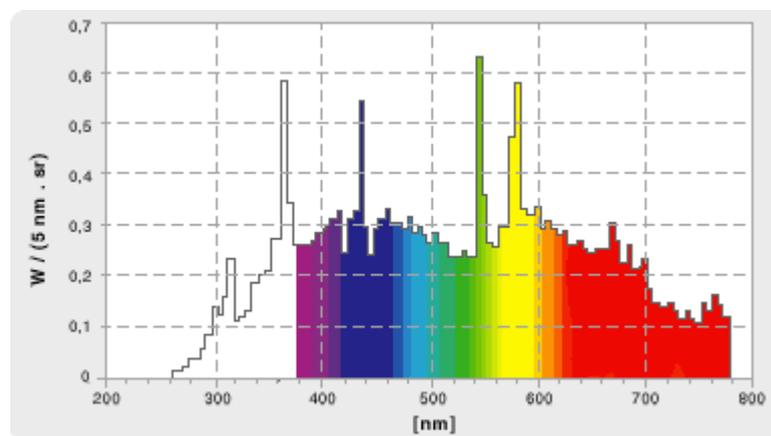


Abbildung 29: Spektrum einer Osram HMI 6000 W/SE GX38 Lampe (Quelle: [97])

Die Strahler wurden im Abstand von 12m zum Stamm auf Teleskopstativen in 6m Höhe installiert. Die aufwärts gerichtete Orientierung des Lichts resultierte aus der limitierten Stativhöhe von $H_{\max} = 6\text{m}$ (siehe Abbildung 30). Die Ausrichtung der Lichtkegel erfolgte unter dem Gesichtspunkt einer möglichst gleichmäßigen Ausleuchtung. Beim gewählten Abstand zum Baum ergaben sich kreisrunde Lichtkegel mit einem Durchmesser von etwa 2m. Die Uniformität der Ausleuchtung wurde mit Hilfe einer Infrarotkamera optimiert. Die Zunahme der Strahlungsintensität in Richtung des Zentrums der Lichtkegel sowie die unvermeidbare partielle Überlagerung der beiden Lichtkegel bedingen jedoch lokale Unterschiede der Strahlungsintensität innerhalb der Kronenfläche. Mit einem Handmessgerät (Typ Pocket Lux, Fa. LMT Lichtmesstechnik Berlin) wurden an verschiedenen Positionen innerhalb der Krone Strahlungsdichten im Bereich von etwa 300 bis 600Wm^{-2} gemessen. Der Einstrahlwinkel betrug ausgehend von der Horizontalebene etwa 30° .



Abbildung 30: Anordnung der Lichtquellen

Für die Experimente wurde mit drei verschiedenen Leistungsstufen der Strahler gearbeitet. Für den am besten ausgeleuchteten Ast (Ast 3 siehe Abbildung 4) wurden mit dem Photosensor für diese Leistungsstufen Strahlungsdichten von $\text{PAR} = 1200 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\text{PAR} = 580 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $\text{PAR} = 360 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ermittelt.

3.3 Experimentelle Methoden

Die Wasserflüsse im Xylem der Linde wurden mit Hilfe von Saftflusssensoren aufgezeichnet. In der Krone der Linde wurden insgesamt acht Sensoren installiert. Sechs Äste in der oberen Kronenregion ($8,5\text{m} \leq h \leq 9,5\text{m}$) mit Durchmessern im Bereich von $3,4\text{cm} \leq d \leq 5,7\text{cm}$ wurden jeweils mit einem Einpunktsensor bestückt. Damit konnte der Wasserfluss für eine bestimmte Tiefe im Splintholz aufgezeichnet werden. Im unteren Kronenbereich wurden in einer Höhe von etwa 7m sowohl der Stamm ($d = 12,7\text{cm}$) als auch ein kräftiger Seitenast ($d = 6,8\text{cm}$) mit Hilfe von Multipunktsensoren vermessen. Diese Sensoren können Wasserflüsse in verschiedenen Splintholztiefen aufzeichnen und ermöglichen die Ermittlung des radialen Strömungsmusters im Xylem. Die Verteilung der Sensoren ist in Abbildung 31 skizziert.

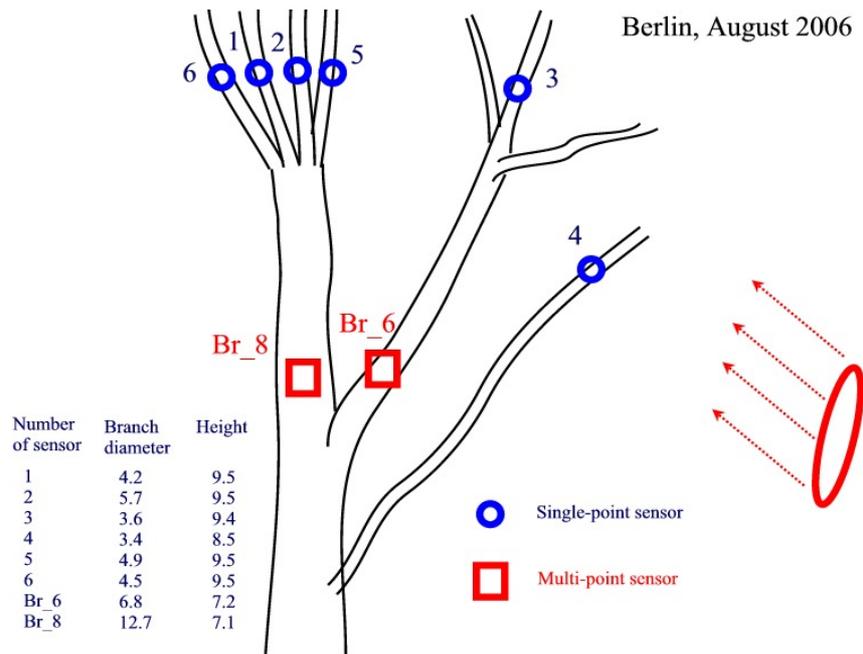


Abbildung 31: Schema der Sensorbestückung der Baumkrone

Die verwendeten Saftflusssensoren arbeiten nach dem Prinzip der Hitzefelddeformation.[98] Eine Nadel mit beheizbarer Spitze wird in das Xylem eingeführt. Um diese punktförmige Wärmequelle werden in gleicher Gewebetiefe paarweise Temperatursensoren platziert. Die Sensoren zeichnen das Temperaturfeld auf, das sich um die Wärmequelle herum entwickelt. Findet kein Wasserfluss statt, so bildet sich ein symmetrisches Profil von Isothermen aus. Aufgrund der Anisotropie des Holzes besitzt dieses Profil eine elliptische Gestalt. Die Hauptachse der Ellipse ist entlang der Leitgefäße ausgerichtet und spiegelt die bevorzugte Wärmeleitung in Faserrichtung wider. Wird jedoch Wasser im Xylem transportiert, so induziert dieser Stofffluss einen aufwärts gerichteten, konvektiven Wärmefluss. Als Konsequenz wird das Wärmefeld in Flussrichtung verzerrt. Über empirische Beziehungen lässt sich aus dem Grad der Verzerrung auf die Geschwindigkeit des Saftflusses schließen. Eine detaillierte Beschreibung dieser Beziehung lässt sich der Literatur [98-101] entnehmen.

3.3.1 Bodenfeuchte

Das Matrixpotenzial des Bodens stellt einen wichtigen Parameter für die Wasseraufnahme dar. Es umfasst alle Kräfte, die das Wasser in der Bodenmatrix festhalten. Die Höhe dieses Potenzials wird durch die Bodentextur (insbesondere die Kapillarität) und den Wassergehalt des Bodens bestimmt. Damit der Baum Wasser aus dem Boden aufnehmen kann, muss das Wasserpotenzial in der Wurzel geringer sein als das Matrixpotenzial. Die Feuchtigkeit des Bodens bestimmt also maßgeblich die Höhe der Wasserspannung in der Pflanze.

Das Matrixpotenzial wurde sowohl innerhalb als auch außerhalb des Wurzelbereiches der Linde in verschiedenen Bodentiefen ermittelt. Auf diese Weise konnte bestimmt werden, ob der Wassertransport im Baum während der Messperiode durch eine zu geringe Bodenfeuchte beeinträchtigt wurde. Das verwendete Messprinzip (Tensiometer, Eigenbau Dr. Miloslav Sir, Akademie der Wissenschaften Prag) beruht auf der Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Bodens, die direkt von dessen Feuchte abhängt.

3.3.2 Lufttemperatur und relative Luftfeuchte

Die Intensität der Wasserverdunstung hängt von verschiedenen Umgebungsparametern ab. Dazu gehören insbesondere die Lufttemperatur, die Luftfeuchte, die Intensität der Lichtstrahlung sowie die Grenzschichtdicke des Stoffübergangs an den Blättern, die maßgeblich durch Luftbewegungen (Wind) und geometrische Faktoren bestimmt wird.

Während des Untersuchungszeitraumes wurden Werte für die Temperatur der Luft und des Blattwerkes sowie die relative Luftfeuchte über verschiedene Messstationen aufgenommen.

Am Baugerüst wurde in etwa 12m Höhe im Abstand von 2m zur Baumkrone eine Messeinheit fixiert, welche die Lufttemperatur in Kronenhöhe aufzeichnete. Diese Einheit war außerdem mit einem Infrarot-Thermometer bestückt, das die Temperatur des Blattwerkes registrierte.

3.3.3 Solare Strahlungsintensität

Die Aufzeichnung der solaren Strahlungsintensität erfolgte durch die bereits erwähnte meteorologische Station des HZBs. Die aufgenommenen Spitzenwerte von 1250Wm^{-2} erscheinen um etwa 30% überhöht. Eine Korrektur der Werte fand nicht statt, da die Nachkalibrierung während des Untersuchungszeitraumes nicht möglich war. Obwohl die Absolutwerte überhöht sind, eignen sich die Daten zur zeitlich hochaufgelösten Untersuchung der Verdunstung in Abhängigkeit vom solaren Strahlungseintrag.

3.3.4 Messungen auf Blattebene

An einzelnen Blättern wurden Messungen mit einer Gaswechselkuvette (Ciras-1) vorgenommen. Abbildung 32 zeigt das Messsystem, mit dessen Hilfe Temperatur, Lichteinstrahlung (in PAR - Photosynthetically Active Radiation) und Transpirationsrate der Blätter bestimmt wurden.



Abbildung 32: Ciras-1; System zur Analyse des Gasaustauschs von Blättern

Zur Messung der Transpirationsraten wird ein Blatt in der Klammer der Gaswechselkuvette fixiert und ein definierter Gasstrom über dessen Oberfläche geleitet. Dabei muss auf die Orientierung des Blattes geachtet werden, da sich die Stomata lediglich auf der Blattunterseite befinden. Das Gerät misst die Transpirationsrate, indem es die Feuchtigkeitsbeladung des Luftstroms vor und nach Überströmen des Blattes analysiert. Aus den Transpirationsraten lässt sich der Widerstand der Stomata errechnen. Dieser Wert ermöglicht wiederum Rückschlüsse auf den Öffnungsgrad der Spaltöffnungen. Auf der Oberseite der Gaswechselkuvette befinden sich Sensoren zur Bestimmung der Lichtintensität und Temperatur, sodass diese Parameter in unmittelbarer Blattnähe erfasst werden. Eine ausführlichere Darstellung dieses Messprinzips kann der Literatur [102-104] entnommen werden. Für einen Messzyklus wurden jeweils sechs Blätter eines Astes vermessen und die Werte gemittelt.

3.4 Ergebnisse

Die Auswertung der Ergebnisse erfordert zunächst die Darstellung einiger theoretischer Zusammenhänge von Diffusionsprozessen. Die Intensität des Wasseraufstiegs in Bäumen wird durch die Transpiration der Blätter bestimmt. Der Wasserdampf, der bei der Verdunstung im Blattinneren gebildet wird, wird durch diffusiven Transport in die Atmosphäre geleitet. Dabei muss der Dampf in den folgenden Passagen Transportwiderstände überwinden: Beginnend von den Zellwänden der Parenchymzellen durchquert er den interzellulären Raum, bevor er durch die Spaltöffnung oder alternativ durch die Kutikula an die Blattoberfläche gelangt. Schließlich muss der Dampf durch die Konzentrationsgrenzschicht, die sich um das Blatt herum ausbildet, diffundieren. Die dabei auftretenden Transportwiderstände lassen sich in Analogie zum elektrischen Stromkreis mit Ohmschen Widerständen darstellen (siehe Abbildung 33).[6, 60, 63, 65]

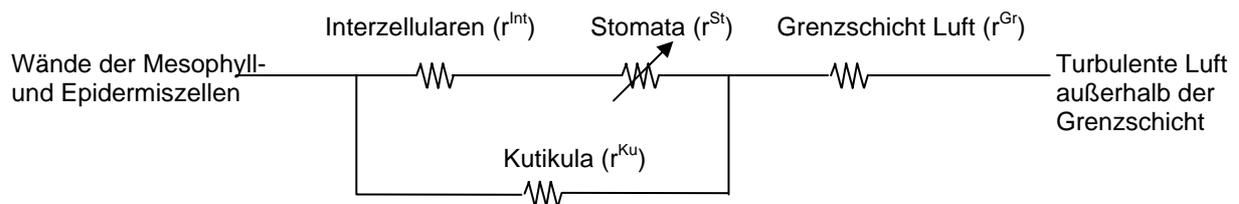


Abbildung 33: Stofftransportwiderstände im Blatt in Ohmscher Analogie

Der Gesamtwiderstand des Diffusionspfades ergibt sich analog zu den Ohmschen Widerständen in Parallel- und Reihenschaltung:

$$r^{total} = \frac{(r^{Int} + r^{St})r^{Ku}}{r^{Int} + r^{St} + r^{Ku}} + r^{Gr} \quad (6)$$

Um den Einfluss auf den Gesamtwiderstand abzuschätzen, werden in Tabelle 1 typische Werte der einzelnen Widerstände für Bäume aufgeführt:

Tabelle 1: Typische Werte für Widerstände bei der Diffusion aus Blättern von Bäumen (Quelle: [65])

Bezeichnung	Widerstand [m^2smol^{-1}]
Interzellulärer Raum	0,1-1
Stomata (offen)	6-25
Stomata (geschlossen)	∞
Kutikula	50-250
Grenzschicht	0.25-2,5

Aus der Zusammenstellung wird ersichtlich, dass die Widerstände des interzellulären Raumes und der Grenzschicht von untergeordneter Bedeutung sind. Der Gesamtwiderstand wird durch die Widerstände der Spaltöffnungen und der Kutikula dominiert. Da diese Widerstände parallel geschaltet sind, bestimmt der kleinere der beiden den resultierenden Widerstand. Es kann also festgehalten werden, dass der Gesamtwiderstand im Fall der geöffneten Stomata im Wesentlichen von r^{St} und bei geschlossenen Spaltöffnungen von r^{Ku} bestimmt wird. Da die Kutikula einen konstanten Widerstand besitzt, sind entscheidende zeitliche Änderungen beim Gesamtwiderstand gegen die Verdunstung nur bei Regelaktivitäten der Stomata zu erwarten. Der aus den Blättern austretende Verdunstungsstrom (E) ist ein Diffusionsstrom, dessen Größe vom Konzentrationsgefälle (Δc_w) und dem Gesamtwiderstand r^{total} abhängt. Eine gleichwertige Schreibweise benutzt die Gesamtleitfähigkeit, den Reziprokwert von r^{total} :

$$E = \frac{1}{r^{total}} \cdot \Delta c_w = g_w \Delta c_w \quad (7)$$

Aus praktischen Gründen wird die treibende Konzentrationsdifferenz auch als Differenz der Wasserpartialdrücke an der verdunstenden Oberfläche und der Luft außerhalb der Grenzschicht ausgedrückt:

$$E = g_w \frac{\rho_l \cdot M_w}{M_l \cdot P} (p_{H_2O}^{lv}(T_o) - p_{H_2O}) = g_w \frac{0,622 \rho_l}{P} (p_{H_2O}^{lv}(T_o) - p_{H_2O}) \quad (8)$$

Hierbei geht das Phasengleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf als Randbedingung ein, d.h. direkt über der Wasseroberfläche herrscht Sättigungsdampfdruck. Die Gesamtleitfähigkeit des Verdunstungspfades sowie das treibende Konzentrationsgefälle bestimmen somit die Intensität des Verdunstungsvorgangs. Diese Größen hängen sowohl von einer Vielzahl physikalischer Umweltbedingungen als auch von einigen biologischen Faktoren ab. Als externe physikalische Parameter spielen vor allem die Lufttemperatur, die relative Luftfeuchte (ϕ), die solare Strahlungsintensität, der Verdunstungsanspruch der Atmosphäre und die Luftkonvektion (Wind) eine Rolle. Zu den relevanten internen Parameter der Pflanze zählt vor allem der aktiv regelbare Stomatawiderstand, dessen Regelung wiederum auf zahlreiche Faktoren und Reize anspricht, wie z.B. die Intensität des einfallenden Lichtes, die CO_2 -Konzentration im Blattinneren oder das Wasserpotenzial im Blatt.

Um das treibende Konzentrationsgefälle für den Wasserdampftransport zu bestimmen, werden die Werte der Lufttemperatur und der relativen Luftfeuchte benötigt. In erster

Näherung entspricht dieses Gefälle dem Verdunstungsanspruch der Atmosphäre (VPD, engl. Vapour Pressure Deficit):

$$VPD = p_{H_2O}^{lv}(T) - p_{H_2O} = p_{H_2O}^{lv}(T) - \varphi \cdot p_{H_2O}^{lv}(T) = p_{H_2O}^{lv}(T) \cdot (1 - \varphi) \quad (9)$$

Hierbei sind φ die relative Luftfeuchte, $p_{H_2O}^{lv}(T)$ der Sättigungsdampfdruck bei gegebener Temperatur und p_{H_2O} der aktuelle Wasserdampfdruck in der Luft. Der Verdunstungsanspruch der Atmosphäre beschreibt das Wasserdampf-Konzentrationsgefälle, das sich über einer Wasseroberfläche ausbildet. Hierbei wird angenommen, dass die Oberfläche die gleiche Temperatur aufweist wie die Luft.

Werden Verdunstungsvorgänge aus Blättern betrachtet, so muss jedoch die Strahlungsbilanz der Blätter Berücksichtigung finden. Das absorbierte Sonnenlicht führt zur Erwärmung der Blätter. Dies hat Konsequenzen für das treibende Konzentrationsgefälle: Allgemein wird davon ausgegangen, dass der Wasserdampf im interzellularen Raum des Blattinneren im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem flüssigen Wasser steht, das in den feinporösen Strukturen des Schwammparenchyms enthalten ist. Dies bedeutet, dass dieser Gasraum mit Wasserdampf gesättigt ist, also der zur Blattemperatur korrespondierende Dampfdruck herrscht (An dieser Stelle wird die leichte Dampfdruckerniedrigung und der Kapillareffekt vernachlässigt). Die für das Verdunstungsgefälle maßgebliche Temperatur ist nun die Blattemperatur, mit der sich die treibende Konzentrationsdifferenz zu folgender Beziehung ergibt:

$$VPD_{Blatt} = p_{H_2O}^{lv}(T_{Blatt}) - p_{H_2O} = p_{H_2O}^{lv}(T_{Blatt}) - \varphi \cdot p_{H_2O}^{lv}(T_{Luft}) \quad (10)$$

Die Grenzen für VPD und VPD_{Blatt} liegen zwischen 0 (bei gesättigter Luft, $\varphi=1$) und dem Sättigungsdampfdruck $p_{H_2O}^{lv}(T_{Luft})$ bzw. $p_{H_2O}^{lv}(T_{Blatt})$ (bei trockener Luft, $\varphi=0$) bei der jeweils vorliegenden Temperatur. Der Verdunstungsstrom, der diffusiv aus dem Blatt transportiert wird, lässt sich also schreiben als:

$$E = g_w \frac{\rho_{Luft} \cdot M_w}{M_{Luft} \cdot P} VPD_{Blatt} \quad (11)$$

Die Verdunstung ist abhängig vom Transportkoeffizienten g_w , der Gesamtleitfähigkeit des Transportpfades und dem Verdunstungsanspruch der Atmosphäre gegenüber dem Blatt. Der

Quotient aus Dichte ρ_{Luft} und Luftdruck P sowie dem Verhältnis der Molmassen von Luft (M_{Luft}) und Wasser (M_{W}) kann in dieser Betrachtung näherungsweise als Konstante angenommen werden.

In Abbildung 34 ist eine Übersicht über wichtige Basisparameter für die Verdunstung sowie die Entwicklung des Wassertransports im Xylem zweier repräsentativer Äste zusammengestellt. Abgebildet ist der gesamte Untersuchungszeitraum vom 07.08. bis 11.08.2006.

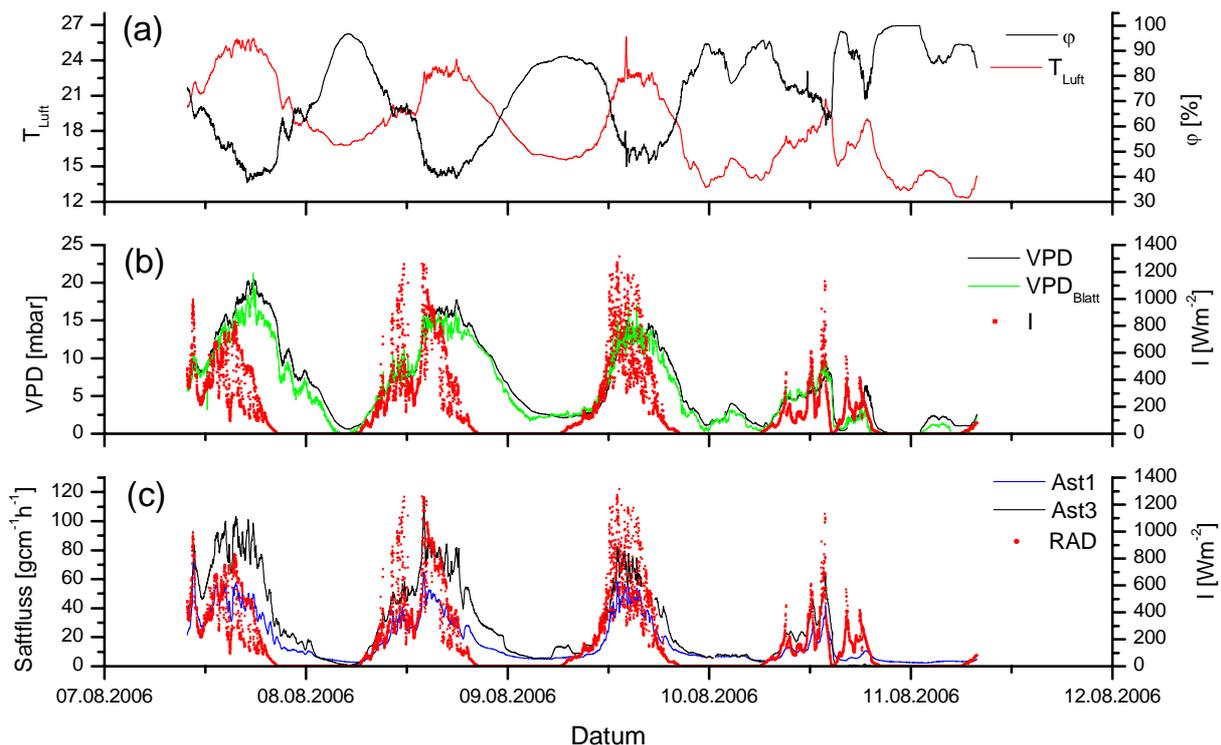


Abbildung 34: Übersicht der Basisparameter für die Verdunstung im Untersuchungszeitraum. (a): Lufttemperatur T_{Luft} , relative Luftfeuchte ϕ ; (b): Verdunstungsanspruch der Atmosphäre VPD , Verdunstungsanspruch der Atmosphäre gegenüber den Blättern VPD_{Blatt} , Solare Strahlungsdichte I ; (c): Saftflüsse in den Ästen 1 und 3.

Aus den Auftragnungen der Temperatur, der Solarstrahlung und der relativen Luftfeuchte in Abbildung 34 lassen sich Rückschlüsse auf die vorherrschenden Wetterbedingungen ziehen. Vom 1. bis 3. Untersuchungstag (07.-09.08.06) verursachten Wolken starke Schwankungen der solaren Strahlungsdichte. Es gab jedoch insbesondere am zweiten und dritten Tag häufiger länger anhaltende Perioden Sonnenscheins, in denen hohe Strahlungsintensitäten aufgezeichnet wurden. Am 4. Tag (10.08.06) war der Himmel bedeckt, nur vereinzelte Spitzen der Strahlungsintensität deuten auf einige kurze Zeitabschnitte mit Sonnenschein hin.

Am Nachmittag gab es leichten Regen, der einen Anstieg der Luftfeuchte auf über 97% bewirkte.

In Abbildung 34 ist außerdem der Tagesrhythmus der solaren Strahlungsintensität gut erkennbar. Der Verlauf aller anderen Variablen wird direkt oder indirekt durch dieses Strahlungsmuster beeinflusst. So steigt die Lufttemperatur mit zunehmender Strahlungsdauer und Intensität an. Die Luft absorbiert den größten Anteil der Strahlungsenergie nicht direkt, vielmehr erfolgt der Energieeintrag hauptsächlich durch Wärmeübertragung aus der Umwelt (z.B. dem Erdboden, Vegetation). Das Temperaturprofil folgt dem Muster der Solarstrahlung mit einer zeitlichen Verzögerung, die durch den indirekten Energieeintrag und Wärmespeichereffekte bedingt wird. Die relative Luftfeuchte hingegen verhält sich antiproportional zur Strahlungsintensität. Dieser Zusammenhang ist aus der Definitionsgleichung für φ ersichtlich:

$$\varphi = \frac{P_{H_2O}}{p_{H_2O}^{lv}(T)} \quad (12)$$

Der mit der Temperatur steigende Sättigungsdampfdruck führt bei konstantem H_2O -Partialdruck zur Absenkung der relativen Luftfeuchte φ . T und φ verhalten sich also komplementär. Während der Nächte steigt die relative Feuchte infolge der Abkühlung der Luft an. Teilweise wird sogar der Taupunkt der Luft erreicht, wo der Verdunstungsanspruch der Atmosphäre auf Null zurückgeht.

Der Verdunstungsanspruch der Atmosphäre (VPD) und der modifizierte Verdunstungsanspruch gegenüber den Blättern (VPD_{Blatt}) lassen sich wie beschrieben aus den Messwerten der Temperatur und der relativen Luftfeuchte berechnen (Gl.(9)+(10)). In Abbildung 34a sind diese Werte gemeinsam mit der solaren Strahlungsdichte aufgetragen. Die Profile für VPD und VPD_{Blatt} sind ähnlich gestaltet wie das Temperaturprofil der Luft. Die Kopplung mit der Solarstrahlung ist besonders am Morgen offensichtlich, wenn die VPD-Werte mit nur geringer Zeitverzögerung zu den Strahlungsdichten ansteigen. Am Abend fallen die Kurven jedoch wesentlich später als die Kurve der Strahlungsintensität ab. Dies erfolgt annähernd synchron mit dem Temperaturrückgang der Luft, der durch Wärmespeichereffekte der Umwelt verzögert wird. Auffällig bei den Kurven für den Verdunstungsanspruch ist, dass die absoluten Werte für VPD_{Blatt} unter denen für VPD liegen. Die niedrigeren Werte für VPD_{Blatt} resultieren aus den unterschiedlichen Methoden, die zur Temperaturmessung genutzt wurden. Die Blatttemperatur wurde durch einen optischen Infrarotsensor ermittelt, der auf das

Blattwerk gerichtet war. Das Messfeld des IR-Sensors erfasste einen lokalen Bereich und bildete darüber einen integralen Temperaturwert. Die Lufttemperatur hingegen wurde auf offenem Gelände mit der Wetterstation bestimmt.

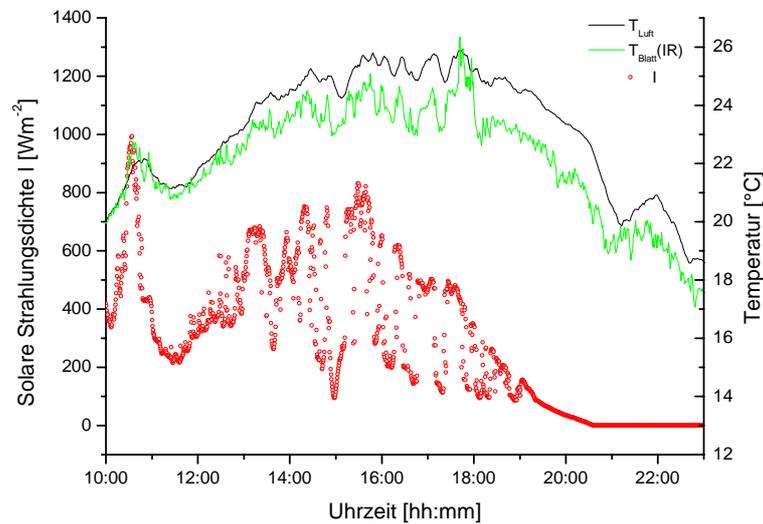


Abbildung 35: Temperaturkurven der Blätter und der Luft für den 07.08.2006

Die Messungen (siehe Abbildung 35) suggerieren, dass das Temperaturniveau der Luft leicht höher lag als das der Blätter. Dies erscheint zumindestens bei Sonnenschein physikalisch nicht sinnvoll, da sich die Blätter aufgrund der direkten Strahlungsabsorption über das Temperaturniveau der Luft aufheizen. Weiterhin können die Blätter wegen ihrer geringen Dicke nur geringe Wärmemengen speichern. Da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sehr groß ist, heizen sie sich schneller auf bzw. kühlen auch schneller ab als die Umgebungsluft. Offensichtlich nahm das IR-Thermometer also zu niedrige Messwerte auf. Für die Diskussion spielen die Absolutwerte der Messungen jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Wichtiger sind die relativen Änderungen dieser Größen. Hierzu lässt sich feststellen, dass beide Temperaturen in ähnlicher Weise durch das solare Strahlungsmuster beeinflusst werden. Allerdings folgt die Blattemperatur diesem Muster mit etwas geringerer zeitlicher Verzögerung. Die Spitzen sind hier ausgeprägter und insgesamt erscheint das Messrauschen etwas höher. Dieses Verhalten spiegelt sich in ähnlicher Weise in den Verläufen von VPD_{Blatt} und VPD wider.

Die Verdunstung auf Blattebene wurde an einzelnen Blättern mittels der Gaswechselküvette (CIRAS) bestimmt. Da die Bedienung der Gaswechselküvette von Hand erfolgte, bedeutete das einen erhöhten Messaufwand auf Blattebene. Aus diesem Grund mussten die Messungen auf den Zeitraum der nächtlichen Beleuchtungsexperimente beschränkt werden. Für die

Zeiten ohne verfügbare Messdaten auf Blattebene wird der relative Verlauf der Verdunstungsraten über die Saftflussraten im Xylem wiedergegeben. Der Trend der Saftflüsse in den Ästen ist repräsentativ für die Verdunstungsraten, weil die Saftflusssensoren in kurzer Entfernung von den Blättern installiert waren. Somit spielen Speichereffekte beim Be- und Entladen von elastischem Zellgewebe nur eine untergeordnete Rolle. Die Saftflüsse reagieren folglich nur mit geringer Zeitverzögerung auf Änderungen der Verdunstungsraten.[37, 105-108]

In Abbildung 34c sind die Saftflussraten im Xylem zweier Äste zusammen mit der solaren Strahlungsintensität aufgetragen. Es handelt sich um die Äste 3 und 1, die während der nächtlichen Experimente am stärksten bzw. am schwächsten beleuchtet wurden (Positionen der Äste im Baum siehe Abbildung 31). In der Darstellung ist deutlich erkennbar, wie sich der Tag-Nacht-Rhythmus des Wassertransports an das Muster der Solarstrahlung anpasst. Die höchsten Transportraten werden meist in den frühen Nachmittagsstunden erreicht. Sie fallen gegen Abend wieder ab, in der Nacht kommt der Wassertransport fast vollständig zum Erliegen. Es ist jedoch erkennbar, dass der Wasserfluss auf niedrigerem Niveau bis weit nach Sonnenuntergang stattfindet. In dieser Zeit werden zum einen die Wasserspeicher des Baumes wiederbefüllt, zum anderen wird der Saftfluss von der künstlichen Beleuchtung stimuliert.

Da die Aufzeichnung der solaren Strahlungsdichte durch eine Messstation in etwa 100m Entfernung erfolgte, werden diese Werte nicht durch die nächtliche Beleuchtung der Linde beeinflusst. Wie der Abbildung 34 zu entnehmen ist, fallen die Transportraten trotz intensiver künstlicher Beleuchtung über Nacht auf unter 20% des Tagesniveaus. Auf dieses Verhalten wird an späterer Stelle bei der Auswertung der nächtlichen Experimente detaillierter eingegangen.

Die Messungen für die Matrixpotenziale des Bodens lagen im Bereich von $-0,17$ bis $-0,13$ mbar. Dies sind Werte, bei denen das Bodenwasser pflanzenverfügbar ist. Damit kann also ausgeschlossen werden, dass der Wassertransport während der Messzeit durch Wassermangel im Boden limitiert war.[62]

3.4.1 Wassertransport bei Tageslicht

Im Folgenden wird zunächst der Wassertransport in der Linde bei Tageslicht unter natürlichen Umweltbedingungen ausgewertet. Zu diesem Zweck wurden drei Tage mit unterschiedlichen Wetterbedingungen ausgewählt.

Tag 1 (07.08.2006)

Die Übersicht in Abbildung 36 gibt die für die Verdunstung relevanten Parameter sowie die Safflüsse zweier repräsentativer Äste für den 07. August wieder.

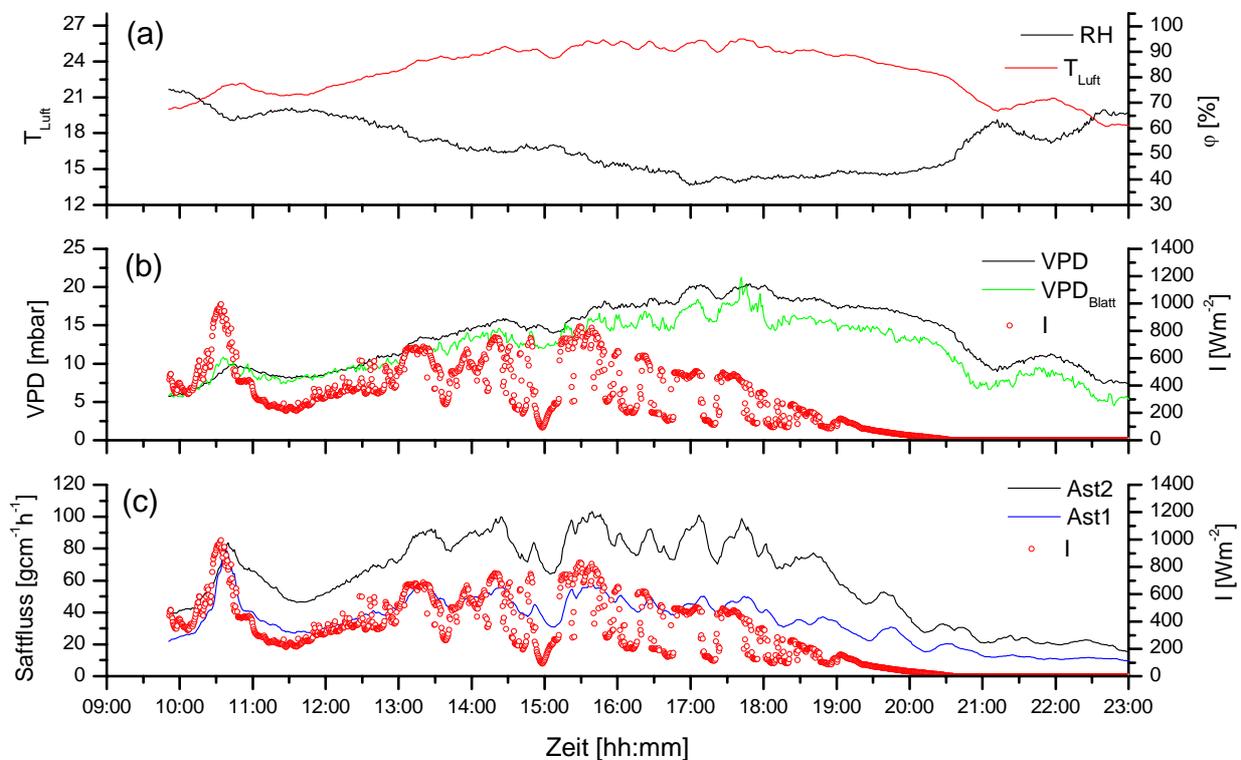


Abbildung 36: Basisparameter für die Verdunstung am 07.08.2006: (a): Lufttemperatur T_{Luft} , relative Luftfeuchte ϕ ; (b): Verdunstungsanspruch der Atmosphäre VPD, Verdunstungsanspruch der Atmosphäre gegenüber den Blättern VPD_{Blatt} , Solare Strahlungsdichte I ; (c): Safflüsse in den Ästen 1 und 3

Die Lichtverhältnisse an diesem Tag sind geprägt durch das Wechselspiel von Sonne und Wolken. Die Messung wurde gegen 9.40Uhr gestartet. Gegen 10Uhr erreicht die solare Strahlungsintensität bereits ihren Tageshöchstwert von etwa $1000Wm^{-2}$. Dann bedeckt sich der Himmel, sodass die Strahlungsintensität auf etwa $200Wm^{-2}$ einbricht. Die Bedeckung des Himmels hält bis zum höchsten Sonnenstand gegen 13Uhr an. Trotz des bedeckten Himmels

erhöht sich die Strahlungsintensität bis zu diesem Zeitpunkt kontinuierlich auf etwa 400Wm^{-2} , ein Anstieg, der mit dem steigenden Sonnenstand erklärbar ist.

Die Spitze der Solarstrahlung gegen 10Uhr prägt auch der Temperatur und dem Verdunstungsanspruch einen Maximalwert und sowie der relativen Luftfeuchte einen Minimalwert auf. Diese sind jedoch lokaler Natur, da die Wärmekapazität der Luft dafür sorgt, dass sich die ausgeprägte Spitze des solaren Energieeintrags nur in abgedämpfter Form in den Trends für T, VPD und ϕ widerspiegelt. Diese Variablen entwickeln sich im weiteren Tagesverlauf noch über die bereits erreichten Extremwerte hinaus. Für den Rest des Vormittags zeigen die Graphen der Temperatur und des Verdunstungsanspruchs einen kontinuierlichen Anstieg analog zur Solarstrahlung. Der Trend der relativen Luftfeuchte verläuft annähernd wie ein horizontales Spiegelbild des Temperaturgraphen. Dies deutet darauf hin, dass sich die absolute Luftfeuchte (also der Wasserdampfpartialdruck) nicht wesentlich ändert. Aus diesem Grund kann diese Variable für diesen Tag im Folgenden unberücksichtigt bleiben.

Am Nachmittag wechseln sich Sonne und Wolken ab, wobei das Sonnenlicht nie völlig ungedämpft zum Boden durchdringt. Die Werte für die Solarstrahlung liegen im Bereich $200\text{-}800\text{Wm}^{-2}$. Ab 13Uhr steigt die Lufttemperatur an, bis sie gegen 16.30Uhr ihren höchsten Wert von knapp 26°C erreicht. Dieses Temperaturniveau hält sich bis 18Uhr. Die schwankenden Werte der Solarstrahlung äußern sich nunmehr nur in kleinen Temperaturvariationen von weniger als 2°C . Dies liegt einerseits an den abgeschwächten Strahlungswerten, die keine wesentlichen Temperaturanstiege mehr hervorrufen, andererseits wird auch bei Verschattungen der Sonne die Abkühlung der Luft durch die Wolkendecke gedämpft.

Der Trend der Verdunstungsansprüche ähnelt dem der Temperatur. Während $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ relativ direkt auf Änderungen in der solaren Strahlungsintensität reagiert, erfolgt die Reaktion von VPD etwas verzögert und in nur abgeschwächter Form.

In den Verläufen der Saftflüsse von 10-16Uhr findet sich das Muster der Solarstrahlung mit erstaunlicher Präzision wieder. Lediglich in der Schwankungsbreite unterscheiden sich die Parameter wesentlich. Während sich die solare Intensität teilweise um das Vierfache ändert, bewirkt dies bei den Saftflüssen lediglich Änderungen um den Faktor 1,7. Weiterhin auffällig ist die geringe zeitliche Verzögerung ($<5\text{min}$), mit der die Saftflüsse einem Anstieg der Solarstrahlung folgen. Auf dieses Verhalten wird an späterer Stelle detaillierter eingegangen. Zwischen 16-18.30Uhr zeigt die solare Strahlungsdichte eine deutlich fallende Tendenz, die sich nur in sehr abgeschwächter Form auf die Saftflüsse auswirkt. Zwar werden kurzfristige Schwankungen weiterhin an die Saftflüsse weitergegeben, aber diese halten sich auf nahezu

unverändert hohem Niveau. Dies liegt am hohen Verdunstungsanspruch der Atmosphäre, der bis 20.30Uhr nur leicht abnimmt. Trotzdem findet schon ab 18.30Uhr ein starker Abfall der Saftflüsse statt, der zeitlich mit dem Absinken der Solarstrahlung unter 200Wm^{-2} zusammenfällt. Zwischen 21Uhr und 22Uhr steigen sowohl Temperatur als auch der Verdunstungsanspruch noch einmal signifikant an. Die Saftflüsse zeigen jedoch keine Reaktion auf diese veränderten Verdunstungsbedingungen.

Das Verdunstungsverhalten des Baumes für diesen Tag wird in Abbildung 37 gezeigt. Die Verdunstung wird näherungsweise durch den Saftfluss in Ast 3 wiedergegeben, der in Abhängigkeit vom treibenden Konzentrationsgefälle $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ aufgetragen ist.

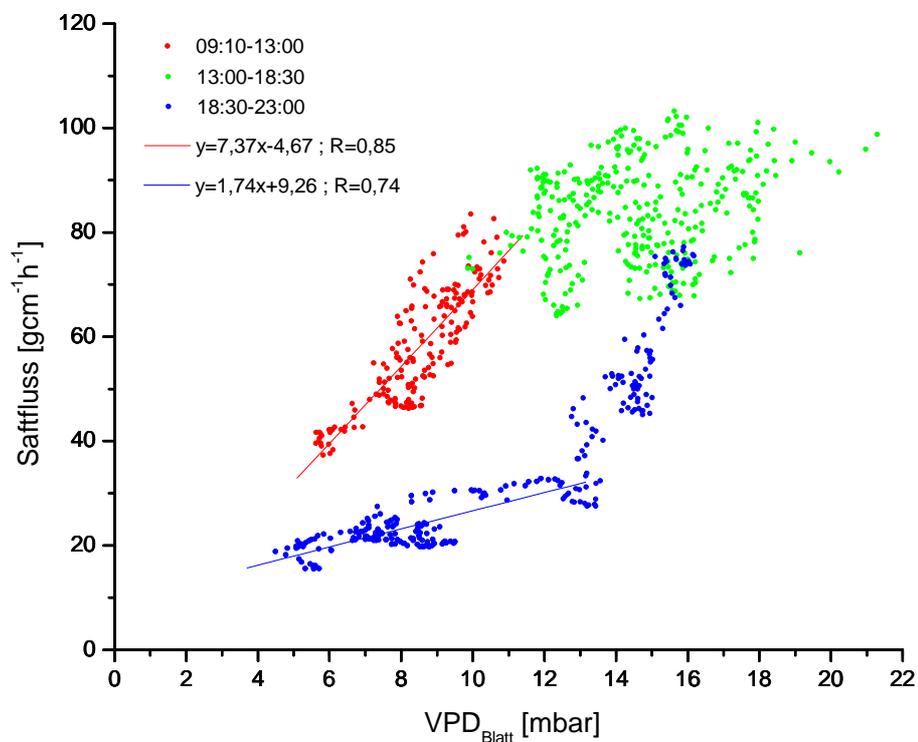


Abbildung 37: Ast 3 - Saftfluss am 07.08.2006 in Abhängigkeit von $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$

In Abbildung 37 wurden die Messwerte für die Tagesabschnitte mit unterschiedlichem Verdunstungsverhalten farblich markiert. Gemäß Gleichung (11) hängt der Verdunstungsstrom eines Systems mit konstanter Gesamtleitfähigkeit linear von der treibenden Konzentrationsdifferenz, also $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$, ab. Die Verdunstungsraten müssten sich in diesem Fall durch eine lineare Ausgleichsgerade repräsentieren lassen, die durch den Koordinatenursprung verläuft. Die Steigung der Geraden gibt dann ein Maß für die Gesamtleitfähigkeit g_w an. Die Auftragung in Abbildung 37 zeigt jedoch, dass sich die Verdunstungsaktivität des Baumes keinesfalls linear zur treibenden Konzentrationsdifferenz

verhält. Lediglich die Verdunstung während des Vormittags (rote Punkteschar) lässt sich durch eine lineare Ausgleichsgerade approximieren, die näherungsweise durch den Nullpunkt verläuft. Im weiteren Tagesverlauf beschreibt der Saftfluss eine Hystereseschleife. Dieses Verhalten ist typisch für nichtlineare Systeme, in denen irreversible Wandlungsprozesse ablaufen.[9, 109] Häufig haben solche Systeme Speicherterme. Aus der irreversiblen Thermodynamik ist bekannt, dass die Entropieproduktion eines Systems durch einen bilinearen Term ausgedrückt werden kann. Die volumenbezogene Entropieproduktion σ wird einerseits durch Transportvorgänge, andererseits durch chemische Reaktionen im System verursacht und kann als Summenfunktion der Produkte aus generalisierten Flüssen J_k und Kräften X_k ausgedrückt werden [110]:

$$\sigma \equiv \underbrace{\sum_j j_j \nabla \frac{\mu_j}{T}}_{\text{Transport}} + \underbrace{\sum_\rho \frac{a}{T} w_\rho}_{\text{Reaktion}} = \sum_k \underbrace{J_k X_k}_{\text{Fluss} \cdot \text{Kraft}} \quad (13)$$

Hierbei sind j_j und μ_j der Fluss bzw. das chemische Potential der Komponente j , T die Temperatur, a die Affinität und w_ρ die Geschwindigkeit der Reaktion ρ .

In Abbildung 37 ließe sich die von der Hysterese eingeschlossene Fläche über die Abbildung der unterschiedlich gefärbten Punktescharen durch geeignete Ausgleichsfunktionen und die anschließende schrittweise Integration der resultierenden Hystereseschleife bestimmen. Die eingeschlossene Fläche hat die Dimension *Saftfluss·Konzentrationsdifferenz* oder in generalisierter Form ausgedrückt *Fluss·Kraft*. Sie ist also ein Maß für die Entropieproduktion, die beim Wassertransport auftritt. Je größer das von der Hystereseschleife umschlossene Gebiet desto größer ist die Entropieproduktion des Systems. Ein Transportsystem, das nahe am Gleichgewichtszustand zur Umwelt arbeitet, würde gemäß des „Satzes der minimalen Entropieproduktion“ den stationären Zustand minimaler Entropieproduktion anstreben, deren Höhe letztlich von den Randbedingungen des Systems abhängt.[110] In Abbildung 37 ist die von der Hysterese eingeschlossene Fläche also auch ein Ausdruck des Abstandes vom Gleichgewicht. Im Grenzfall des reversiblen Transportes sollte die Hysterese verschwinden und die Verdunstungsraten sich entlang einer Geraden entwickeln. Es fände keine Entropieproduktion im System statt. Das beobachtete Hystereseverhalten deutet also auf eine erhöhte Entropieproduktionsrate beim Wassertransport hin. Dies ist ein Hinweis dafür, dass sich der Baum als thermodynamisches System fern vom Gleichgewichtszustand mit der Umwelt befindet. Die erhöhte Entropieproduktion beinhaltet dabei einerseits irreversible

Transportvorgänge (z.B. Reibung) und andererseits auch chemische Umformungen, wie den Übergang vom normalen zum tensilen Wasser.

Für Prozesse, die nahe am thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen, gilt der lineare Bereich der irreversiblen Thermodynamik. Hier verhalten sich Flüsse proportional zu den treibenden Kräften. Wird ein solches System aus einem stationären Zustand gestoßen, erhöht sich die Entropieproduktion zunächst, um dann zu einem stationären Zustand minimaler Entropieproduktion zurückzukehren, dessen Lage durch die Umweltparameter bestimmt wird. Entfernen sich bestimmte Systeme, z.B. durch Störungen oder den Einfluss veränderter Umweltparameter, weiter von ihrer Gleichgewichtslage, so kann sich ihr Verhalten ab einem bestimmten kritischen Abstand vom Gleichgewicht signifikant ändern. Dieses Phänomen wird als Bifurkation oder Aufgabelung eines thermodynamischen Zweiges bezeichnet: Das System verlässt den thermodynamischen Zweig des linearen Bereiches, weil dieser instabil wird, und bewegt sich anschließend auf einem neuen (stabilen) Zweig in das Gebiet der nichtlinearen Thermodynamik. Dies geschieht häufig in biologischen Systemen, die sich durch einen hohen Grad an Selbstorganisation auszeichnen. Im nichtlinearen Bereich der irreversiblen Thermodynamik kann das Systemverhalten nur über wesentlich komplexere nichtlineare mathematische Beziehungen abgebildet werden. Ist der Abstand vom thermodynamischen Gleichgewicht hinreichend groß, können sich unter Umständen auch zwei mögliche Lösungen für das Systemverhalten ergeben. Das heißt, abhängig von den Anfangsbedingungen kann sich das System auf zwei verschiedenen thermodynamischen Entwicklungspfaden bewegen, die zu unterschiedlichen stationären Systemzuständen führen. In bestimmten Situationen treten in selbstorganisierten Systemen auch oszillierende oder chaotische Zustände auf. In Bäumen können regelmäßig Oszillationen der Saftflüsse beobachtet werden.[38, 92] Chaos beim Wassertransport entspricht dem katastrophischen Ereignis der Kavitation, das Embolien in den betreffenden Leitelementen verursacht und den Transport dort zusammenbrechen lässt. Das im Experiment beobachtete Transportverhalten des Baumes trägt die Charakterzüge eines selbstorganisierten Systems. Am Abend treten bei identischer treibender Konzentrationsdifferenz wesentlich niedrigere Transportraten auf als am Morgen. Der Baum befindet sich in unterschiedlichen Systemzuständen, die sich aufgrund wechselnder Randbedingungen auf verschiedenen Entwicklungswegen eingestellt haben.

Pflanzenphysiologen verfolgen bei der Erklärung des Transportverhaltens von Bäumen eine andere Argumentation. Sie stützt sich im Wesentlichen auf eine variierende Gesamtleitfähigkeit des Blattes, die durch die Regelung der Spaltöffnungen ermöglicht wird.[63, 65] Aus dieser Perspektive betrachtet lässt sich der Transport folgendermaßen beschreiben. Mit

der ansteigenden Lichtintensität am Morgen öffnen sich die Spaltöffnungen. Während des gesamten Vormittags verhält sich die Verdunstung, hier repräsentiert durch die Saftflüsse, annähernd proportional zur treibenden Konzentrationsdifferenz VPD_{Blatt} (siehe lineare Ausgleichsgerade in Abbildung 37). Dies legt den Schluss nahe, dass in diesem Zeitraum die Gesamtleitfähigkeit des Blatts konstant war, also keine signifikanten Regelvorgänge durch die Stomata stattfanden.

Ab 13Uhr (grüne Punkteschar) ändert sich das Verdunstungsverhalten. Der Saftfluss steigt nur noch unterproportional zu VPD_{Blatt} an. Außerdem tritt eine größere Streuung der Werte auf. Die wahrscheinlichste Ursache für das veränderte Verdunstungsverhalten am Nachmittag ist der häufige Lichtwechsel aufgrund der Bewölkung. Diese Lichtvariationen können Regulationsaktivitäten der Stomata hervorrufen. Wechselnde Öffnungsgrade der Stomata könnten die größere Streuung der Messwerte erklären. Die geringere Steigung der Saftflussraten legt gleichzeitig einen im Vergleich zum Vormittag niedrigeren mittleren Öffnungsgrad der Stomata nahe. Der Baum würde dadurch Wasser sparen und einem zu starken Potenzialabfall des Xylemwassers entgegensteuern. Zur Validierung dieser Hypothese benötigt man jedoch zusätzliche Messwerte, die Auskunft über das Wasserpotenzial in den Zweigen (bestimmbar mittels Scholanderbombe) und den Öffnungszustand der Stomata (bestimmbar mittels Gaswechselküvette) geben. Die größere Streuung der Messwerte kann jedoch auch teilweise aus der Ungenauigkeit des IR-Thermometers resultieren, welche die Werte für VPD_{Blatt} verfälschen.

Ab 18.30Uhr verändert sich der Trend für den Saftfluss drastisch. Während der Verdunstungsanspruch lediglich von 16 auf 13mbar zurückgeht (Änderung $< 20\%$), halbiert sich die Intensität des Saftflusses. Dies entspricht einer deutlichen Absenkung des Koeffizienten der Gesamtleitfähigkeit. Im gleichen Zeitraum sinkt die Intensität der Solarstrahlung aufgrund des tiefen Sonnenstandes dauerhaft unter 200Wm^{-2} . Der Baum schließt offenbar mit einsetzender Dämmerung die Spaltöffnungen der Blätter und erhöht so den Diffusionswiderstand erheblich. Ab etwa 20.30Uhr ($VPD_{\text{Blatt}} = 12\text{mbar}$) ist dieser Prozess nahezu abgeschlossen. Danach verläuft die Verdunstung auf niedrigem Niveau, aber mit annähernd stabiler Gesamtleitfähigkeit. Die Werte lassen sich wieder durch eine Gerade approximieren. Im Unterschied zur linearen Ausgleichsgerade des Vormittags besitzt sie jedoch eine wesentlich geringere Steigung und verläuft nicht durch den Koordinatenursprung, sondern schneidet die Ordinate etwas oberhalb. Der Tagesverlauf des Saftflusses beschreibt eine Hysterese. Wie bereits erwähnt ist dieses Verhalten typisch für Systeme mit Speichertermen. In den Abendstunden laden sich die elastischen Wasserspeicher der Bäume

(d.h. um das Xylem gelagertes Gewebe) bei steigendem Wasserpotenzial wieder auf, sodass die Saftflüsse im Xylem verzögert abklingen. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je näher die Sensoren an der Stammbasis platziert sind. Im vorliegenden Fall wurden die Sensoren jedoch nah an den Blättern platziert. Da der Transportweg zwischen dem Sensor und den Blättern kurz ist, kann der Einfluss von Speichereffekten nicht groß sein. Wahrscheinlicher ist, dass die in der Nacht durchgeführten Beleuchtungsexperimente die Hauptursache für das verzögerte Abklingen des Saftflusses sind. Dies wird ausführlicher bei der Auswertung der nächtlichen Experimente diskutiert.

Tag 2 (08.08.2006)

Abbildung 38 gibt eine Übersicht der für die Verdunstung relevanten Parameter sowie der Saftflüsse zweier repräsentativer Äste für den 08.08.2006 wieder. Wie am Vortag ist hier der Tagesgang der solaren Strahlungsintensität durch Wolken beeinflusst. Die Wetterbedingungen unterschieden sich jedoch zum vorangegangenen Tag dadurch, dass am Nachmittag nur noch vereinzelt Wolken auftreten, die starke Schwankungen in der Strahlungsintensität hervorrufen.

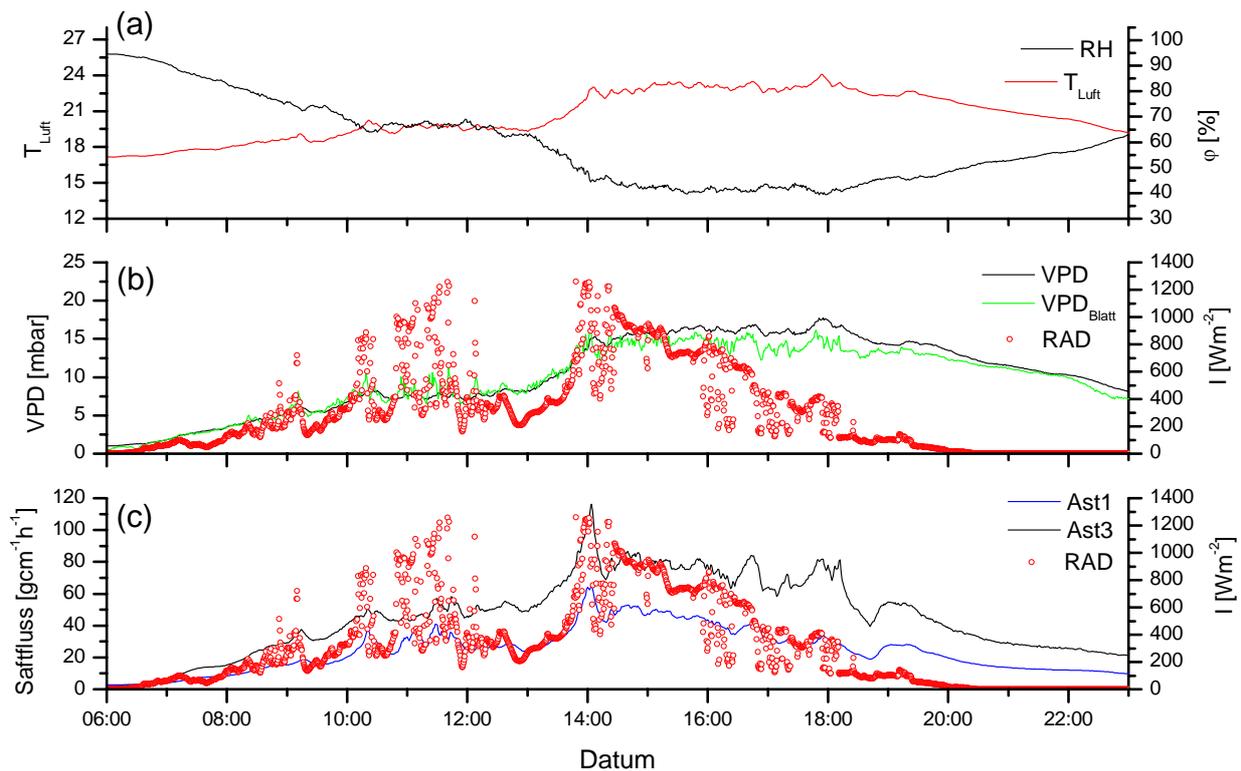


Abbildung 38: Basisparameter für die Verdunstung am 08.08.2006: (a): Lufttemperatur T_{Luft} , relative Luftfeuchte ϕ ; (a): Verdunstungsanspruch der Atmosphäre VPD , Verdunstungsanspruch der Atmosphäre gegenüber den Blättern VPD_{Blatt} , Solare Strahlungsdichte I ; (a): Safflüsse in den Ästen 1 und 3

Die Lichtbedingungen bis zum Mittag werden durch starke Bewölkung dominiert. Bis 12Uhr gibt es jedoch auch immer wieder kurze sonnige Abschnitte, in denen Strahlungsdichten von über 1000Wm^{-2} erreicht werden. Ab 12Uhr wird die Sonne jedoch wieder für 1,5h verschattet, sodass die Strahlungswerte auf einem niedrigen Niveau von 300Wm^{-2} bleiben. Gegen 13.30Uhr reißt die Wolkendecke auf, die Strahlungsintensität steigt stark an, bis sie gegen 14Uhr das Tagesmaximum von etwa 1200Wm^{-2} erreicht. Bis 14.30Uhr verursachen weiterhin Wolkenverschattungen stark schwankende Strahlungswerte. Im weiteren Verlauf des Nachmittags klart der Himmel weiter auf, sodass es nur noch selten zu Einbrüchen im Strahlungsmuster kommt. Ab 16Uhr sorgen neue Wolkenformationen für schwankende Strahlungswerte. Gegen 18Uhr wird die schon tief stehende Sonne dauerhaft verschattet, sodass die Strahlungsintensität schließlich unter 200Wm^{-2} fällt.

Für die Parameter Lufttemperatur und relative Feuchte gibt es von 6 bis 10Uhr einen kontinuierlichen Trend. Die Temperatur erhöht sich von 17 auf 20°C , während die relative Luftfeuchte von 95% auf 60% absinkt. Von 10 bis 13Uhr bleiben beide Werte annähernd konstant, der anschließende starke Anstieg der Strahlungsintensität führt zu weiter steigenden

Temperaturen und fallender Luftfeuchtigkeit. Bis 15Uhr steigt die Temperatur auf 23°C, die relative Luftfeuchte ist auf 40% gefallen. Dieses Niveau wird mit geringer Schwankungsbreite bis 18Uhr gehalten, bevor die Temperatur wieder absinkt und die relative Luftfeuchte zunimmt. Beide Parameter ändern sich in der Folge kontinuierlich, erreichen aber erst gegen Mitternacht wieder das Niveau der Mittagszeit.

Die Werte von VPD und VPD_{Blatt} steigen von 6 bis 10Uhr von 1 auf 8mbar und bleiben dann abgesehen von kleineren strahlungsbedingten Schwankungen bis 13Uhr annähernd konstant. Das Aufreißen der Wolkendecke lässt anschließend VPD und VPD_{Blatt} deutlich steigen. Beide Werte stabilisieren sich gegen 14Uhr auf einem Niveau von 15mbar. Ab 20Uhr beginnt ein leichter Abfall der Parameter, der bis Mitternacht fort dauert. Zu diesem Zeitpunkt haben VPD und VPD_{Blatt} analog zu T und ϕ wieder das Niveau der Werte zur Mittagszeit erreicht.

Der Verlauf der Saftflüsse folgt bis 13Uhr im Wesentlichen dem Muster von VPD_{Blatt} . Das Aufreißen der Wolkendecke um 13Uhr wird durch eine scharfe Spitze im Saftfluss signalisiert. Diese Spitze ist deutlicher ausgeprägt als die des VPD_{Blatt} . Anschließend fällt der Saftfluss wieder leicht ab und stabilisiert sich bei Werten um $80\text{gh}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Schwankungen in der solaren Strahlungsintensität wirken sich auch hier im Muster der Saftflüsse aus. Der Einbruch der solaren Strahlungsintensität gegen 18Uhr führt zu einem deutlichen Abfall der Saftflüsse. Gegen 18.40Uhr kommt es zu einem nochmaligen Anstieg. Dieser wurde durch den Start der nächtlichen Beleuchtungsexperimente ausgelöst und wird in der Auswertung dieser nächtlichen Experimente detailliert diskutiert.

In Abbildung 39 ist der Saftfluss in Ast 3 über VPD_{Blatt} aufgetragen.

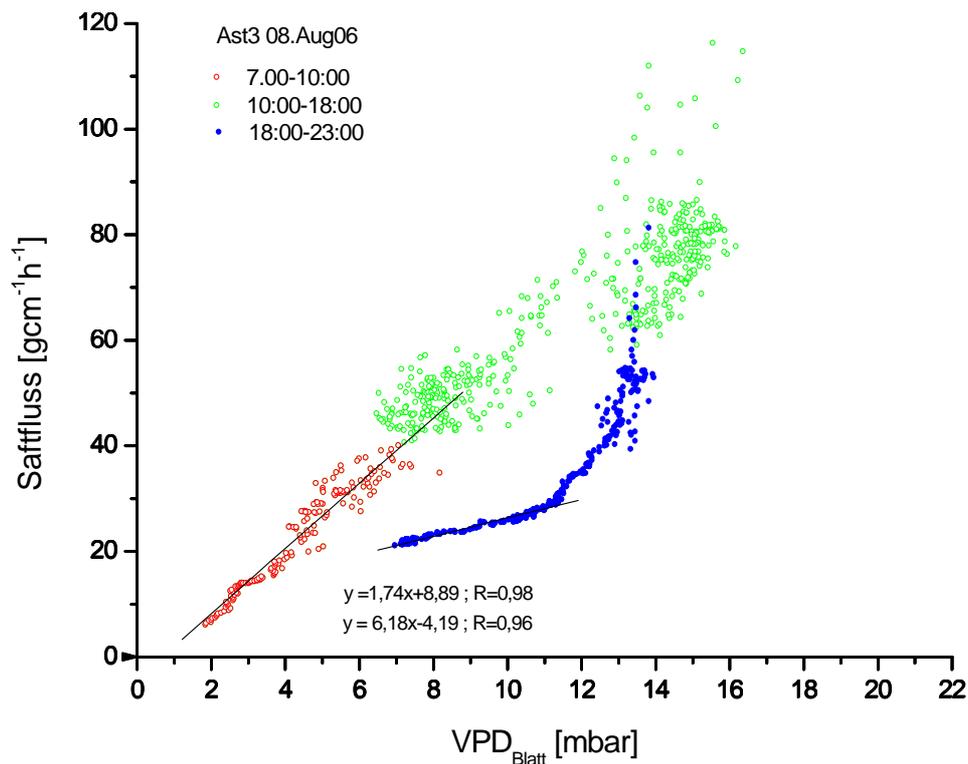


Abbildung 39: Abhängigkeit des Saftflusses in Ast 3 vom VPD_{Blatt} während des 08.08.2006

In dieser Darstellung lassen sich wieder Bereiche mit unterschiedlichem Verdunstungsverhalten identifizieren. Morgens von 7 bis 10 Uhr weisen die Messwerte (rote Punkteschar) für den Saftfluss eine näherungsweise lineare Abhängigkeit auf. Im weiteren Verlauf (grüne Punkteschar) beginnen die Werte wie am Vortag etwas stärker zu streuen. Der Trend der Saftflüsse zeigt hier eine etwas geringere Steigung, jedoch ist das Abknicken weniger ausgeprägt als am Vortag. Auffällig ist eine Punkteschar im Bereich $13\text{mbar} < VPD_{\text{Blatt}} < 17\text{mbar}$, die deutlich höhere Saftflusswerte am Nachmittag markiert. Diese Punkte gehören zur Saftflussspitze, die gegen 14 Uhr als Reaktion auf die starke Erhöhung der Solarintensität auftrat. Am Abend sinken die Saftflussraten überproportional ab und laufen schließlich wie am Vortag in einer Ausgleichgeraden ein. Über den Tag beschreiben die Saftflüsse wieder eine Hysterese. Der Baum verhält sich aus thermodynamischer Sicht ähnlich zum Vortag. Die Punkteschar, die den besonders intensiven Saftfluss während der solaren Strahlungsspitze markiert, unterstreicht hier noch einmal den nichtlinearen, offenbar solargekoppelten Charakter des Transportmechanismus.

Aus pflanzenphysiologischer Sicht bietet sich als mögliche Erklärung für das unterschiedliche Transportverhalten wiederum die Stomataregelung an. Der starke Anstieg der solaren

Strahlungsdichte von 400 auf 1200Wm^{-2} kann unter Umständen die Schließzellen zum temporären Aufweiten der Spaltöffnungen animieren und damit einen intensiveren Abtransport des Wasserdampfes aus dem Blatt erlauben. Andererseits ist es auch denkbar, dass der IR-Sensor eine zu niedrige Blatttemperatur aufzeichnete und deshalb zu geringe Werte für $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ ermittelt wurden. Bei einer Korrektur würden die betreffenden Punkte im Diagramm horizontal nach rechts, also näher an die Ausgleichsgerade, heranrücken. Ein zu niedriger Messwert für die Blatttemperatur am Ast 3 ist insofern wahrscheinlich, als dass der Ast zu diesem Zeitpunkt offenbar besonders sonnenexponiert war. Dies lässt sich daraus ableiten, dass die Spitze des Saftflusses im Vergleich zu Ast 1 viel ausgeprägter ist (siehe Abbildung 38c). Daher ist eine lokale Temperaturerhöhung wahrscheinlich, welche durch die integrierende Messweise des IR-Sensors nicht adäquat wiedergegeben werden kann. Ab 18Uhr veränderte sich das Verhalten der Saftflüsse. Es ist keine lineare Abhängigkeit von $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ mehr erkennbar. Während der Verdunstungsanspruch nur leicht von 14 auf 12mbar zurückgeht, sinkt der Saftfluss von etwa 70 auf $30\text{gh}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ab. Es ist anzunehmen, dass das starke und dauerhafte Absinken der Solarstrahlung unter 200Wm^{-2} den Schließmechanismus der Stomata auslöst. Folglich erhöht sich der Stofftransportwiderstand der Blätter, die Verdunstung wird gehemmt. Ab 20.45Uhr folgen die Saftflüsse wieder einem linearen Zusammenhang, deshalb lässt sich hier wieder eine konstante aber niedrige Gesamtleitfähigkeit unterstellen. Wie am vorangegangenen Tag schneidet die Ausgleichsgerade für diesen Zeitabschnitt die Ordinate oberhalb des Koordinatenursprungs.

Abschließend soll für den 08.08.2006 die Zeitverzögerung untersucht werden, mit der $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ und der Saftfluss dem solaren Strahlungsmuster folgen. Dazu wurde in Abbildung 40 der Verlauf von I , $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ und Saftfluss zeitlich höher aufgelöst dargestellt. Es wurde der Zeitabschnitt zwischen 13 und 15Uhr gewählt, in dem zwei ausgeprägte Spitzen der Solarstrahlung auftraten. Um 14.02Uhr registrierte der Photosensor die erste Spitze in der Solarstrahlung. Die Spitze für $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ folgt mit einminütiger Verzögerung um 14.03Uhr, der Saftfluss erreicht wiederum eine Minute später, also um 14.04Uhr, seinen Maximalwert. Um 14.23Uhr tritt eine zweite gut ausgeprägte Spitze der Solarstrahlung auf. Auch hier folgen die Spitzen für $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ und Saftfluss mit einminütiger bzw. zweiminütiger Verzögerung. Die Zeitverzögerungen für $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ und dem Saftfluss in Ast 3 gegenüber der Solarstrahlung betragen hier 1 bzw. 2min. Die geringe zeitliche Verzögerung des Saftflusses ist Beleg dafür, dass blattnah gemessen wurde. Die Entwicklung der Saftflüsse stellt an dieser Stelle eine gute Repräsentation des Verdunstungsstromes dar.

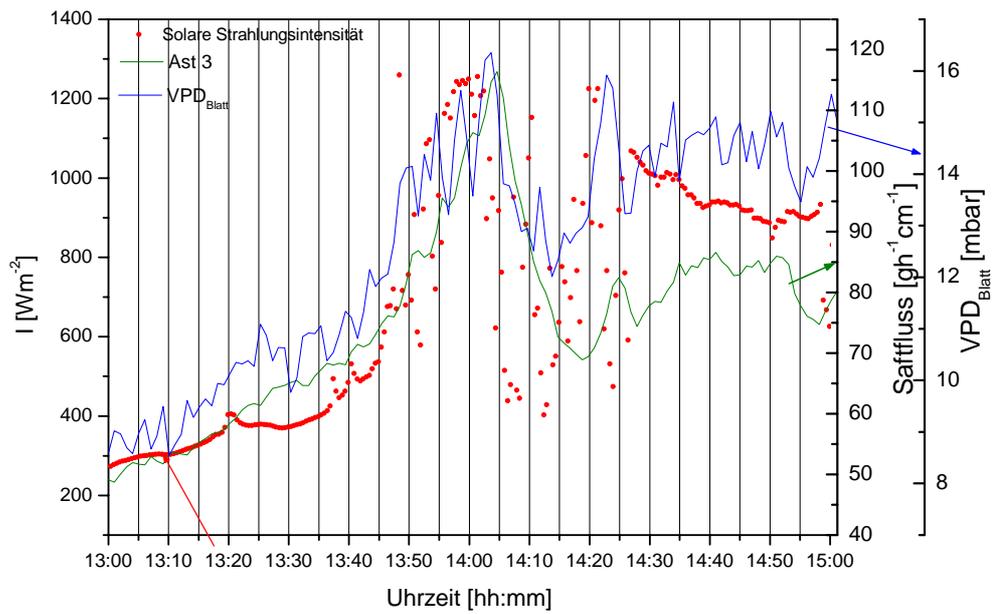


Abbildung 40: Zeitliche Entwicklung der Solarstrahlung, des Verdunstungsanstieges und des Saftflusses zur Mittagszeit des 08.08.2006. Die Zeitverzögerung des VPD_{Blatt}-Werts und des Saftflusses betragen 1 bzw. 2min (siehe Text).

Tag 3 (10.08.2006)

Als dritter Tag wurde der 10.08.2006 aus dem Untersuchungszeitraum ausgewählt. Ein Tag, an dem nachmittags etwas Regen fiel. In Abbildung 41 ist eine Übersicht der für die Verdunstung relevanten Parameter sowie der Saftflüsse in Ast 1 und 3 für diesen Tag gegeben.

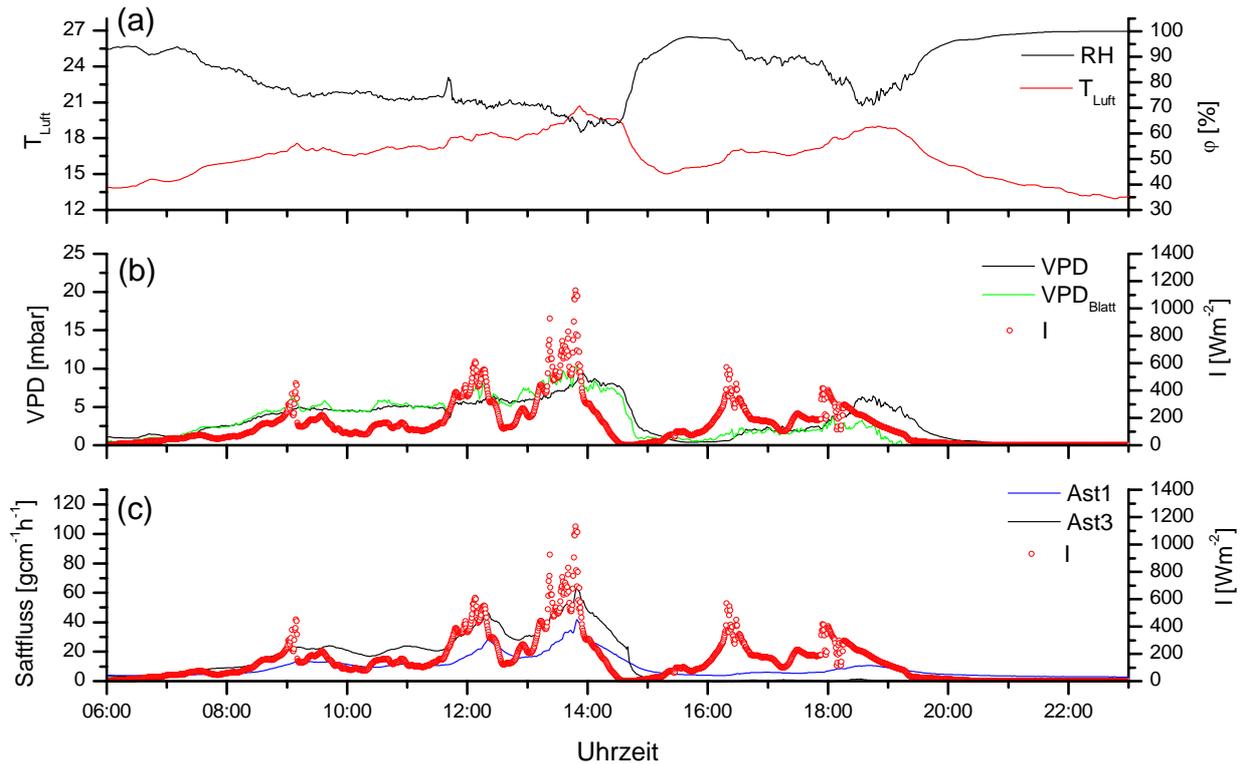


Abbildung 41: Basisparameter für die Verdunstung am 10.08.2006: (a): Lufttemperatur T_{Luft} , relative Luftfeuchte φ ; (b): Verdunstungsanspruch der Atmosphäre VPD , Verdunstungsanspruch der Atmosphäre gegenüber den Blättern $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$, Solare Strahlungsdichte I ; (c): Saftflüsse im Xylem gemessen mit den Sensoren Nummer 1 und 3

An diesem Tag ließ sich nur eine niedrige Solarstrahlung registrieren, die zumeist unterhalb von 200Wm^{-2} lag. Es gibt nur vier Intensitätsspitzen, die deutlich aus diesem Strahlungsniveau herausragen: gegen 12.00, 13.30, 16.30 und 18Uhr. Lediglich beim zweiten Maximum werden Werte über 1000Wm^{-2} erreicht, d.h. bei den anderen drei Aufklarungen war das Sonnenlicht nach wie vor gedämpft. Zwischen 14.30Uhr und 15.00Uhr verdunkelte sich der Himmel stark, sodass am Photosensor teilweise keine Strahlung mehr detektiert werden konnte. In dieser Zeit war der Himmel von Regenwolken verhangen, die etwas Niederschlag brachten.

Die gemessenen Temperaturen bewegten sich an diesem Tag auf deutlich niedrigerem Niveau als an den Vortagen. Gegen 6Uhr starten die Aufzeichnungen mit 14°C, die Temperatur steigt anschließend relativ konstant bis sie gegen 14Uhr den Spitzenwert von 20°C erreicht. Als Folge des Einbruchs der Solarstrahlung fällt die Temperatur dann binnen einer Stunde auf 15°C. Das verhältnismäßig schnelle Absinken der Temperatur signalisiert den Wechsel der Wetterlage. Die Messungen suggerieren, dass der Regen durch kühle und feuchte Luft gebracht wurde. Im weiteren Verlauf des Nachmittags steigen die Temperaturen wieder leicht und erreichen gegen 19.00Uhr 19°C. Ein Blick auf die Aufzeichnung der relativen Luftfeuchte zeigt, dass am gesamten Messtag feuchtes Klima vorlag. Am Morgen hat die Luft eine relative Feuchte von etwa 90%, die bis 14Uhr auf etwa 65% sinkt. Mit einsetzendem Regen sättigt sich die Luft allmählich wieder mit Feuchtigkeit. Das anschließende leichte Aufklaren des Himmels und die damit verbundene Wiedererwärmung der Luft lassen die relative Feuchte erneut auf 75% absinken. Ab 19Uhr steigt sie jedoch innerhalb von 2h wieder bis zur absoluten Sättigung an.

Für den Verdunstungsanspruch der Atmosphäre ergeben sich bei dieser Wetterlage ganztägig vergleichsweise geringe Werte unter 10mbar. Während zu Tagesbeginn VPD_{Blatt} noch sehr gering ist ($<0,5\text{mbar}$), vergrößert sich der Verdunstungsanspruch bis 14Uhr auf das Tagesmaximum von 9,5mbar. Gegen 14.30 sinkt VPD_{Blatt} innerhalb einer halben Stunde auf Null ab und steigt im weiteren Verlauf des Tages nur noch geringfügig wieder an.

Als Folge der ganztägig kleinen Werte für VPD_{Blatt} sind über den gesamten Tag auch nur geringe Saftflüsse zu beobachten. Der Maximalwert für Ast 3 wird gegen 14Uhr erreicht und ist mit $60\text{gh}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nur etwa halb so hoch wie die Spitzenwerte an den sonnigeren Tagen. Für den gesamten Vormittag bis einschließlich 14Uhr folgt das Muster der Saftflüsse wie an den anderen Tagen den Trends der Solarstrahlung bzw. des Verdunstungsanspruchs. Das starke Absinken der Solarstrahlung nach 14Uhr führt schließlich zum Einbruch der Saftflüsse, die mit dem einsetzenden Regen vollständig zum Erliegen kommen. Auch der anschließende erneute Anstieg der Solarstrahlung führt zu keiner Wiederbelebung der Saftflüsse. Die Saftflüsse folgen in dieser Periode nicht mehr dem solaren Strahlungsmuster.

In Abbildung 42 ist die Entwicklung des Saftflusses in Ast 3 in Abhängigkeit von VPD_{Blatt} aufgetragen. Aufgrund der stark veränderten Umweltbedingungen zeigt der Baum ein anderes Transportverhalten als an den Tagen zuvor: Der Saftfluss beschreibt keine Hystereseschleife. Er verhält sich jedoch auch nicht linear gegenüber der treibenden Konzentrationsdifferenz. Lediglich für den Zeitraum von 7 bis 8.40Uhr (rote Punkteschar) lässt sich ein linearer Zusammenhang vermuten. Mit der ersten Aufheiterung gegen 9Uhr intensiviert sich der

Wassertransport (grüne Punkteschar). Im anschließenden Zeitabschnitt unterliegt der solare Energieeintrag aufgrund der stark variierenden Lichtverhältnisse zeitlichen Schwankungen, die offensichtlich für die höhere Streuung der Saftflussraten verantwortlich sind.

Dies ist nachvollziehbar, wenn man bedenkt, dass bei Störungen bzw. abrupten Änderungen der Randbedingungen ein thermodynamisches System aus seinem stationären Zustand gebracht wird. Je nach Trägheit des Systems benötigt es eine bestimmte Zeit, um sich auf die geänderten Randbedingungen einzustellen und einen neuen stationären Arbeitspunkt zu finden. Die mittlere Steigung der Saftflüsse von 8.40Uhr bis 15.00Uhr ist gegenüber den Werten am Morgen erhöht, d.h. der Verdunstungsmechanismus arbeitet etwas effektiver. Mit dem einsetzenden Regen geht VPD_{Blatt} auf Null zurück, als Folge kommt der Wassertransport im Baum gegen 15.00Uhr fast vollständig zum Erliegen. Im weiteren Verlauf des Nachmittags sorgt zwar das leichte Aufklaren des Himmels für steigende Temperaturen, die in gesteigerten Verdunstungsansprüchen resultieren. Der erneute Anstieg von VPD_{Blatt} vermag jedoch nicht, den Wassertransport im Baum deutlich wiederzubeleben. Die Saftflussraten bleiben auf sehr niedrigem Niveau. Offensichtlich befindet sich das Transportsystem des Baumes in einem relativ stabilen Ruhezustand. Die Stimulation durch das steigende Konzentrationsgefälle ist nicht stark genug, um das System aus diesem Zustand herauszubewegen. Ein solches Verhalten manifestiert erneut einen nichtlinearen Charakter des Verdunstungsmechanismus.

Wird versucht das Transportverhalten des Baumes für diesen Tag mit klassischen pflanzenphysiologischen Konzepten zu erklären, so müsste sich die Argumentation vor allem auf die wechselnden und zeitweise sehr ungünstigen Verdunstungsbedingungen stützen. Über den Tag verteilt treten einige Spitzen in der solaren Strahlungsdichte auf. Da diese Strahlungsspitzen aus Abschnitten mit niedriger Belichtung hervorgehen, stellen sie einen starken Anreiz zum Öffnen der Stomata dar. Aus dem linearen Transportverhalten am Morgen (rote Punkteschar) lässt sich schließen, dass sich die Stomata noch in einem annähernd stabilen und partiell geöffneten Zustand befinden. Die erste Spitze der Strahlungsdichte gegen 9Uhr löst dann offenbar eine Öffnungsreaktion der Schließzellen aus, die sich als Erhöhung der Gesamtleitfähigkeit des Blattes auswirkt. Die wechselnden Strahlungsdichten, vor allem gegen 14 Uhr, sind potenziell in der Lage weitere kurzzeitige Regelaktionen auslösen, die sich in der stärkeren Streuung der Saftflusswerte äußern. Der drastische Einbruch der solaren Strahlungsdichte gegen 14.30Uhr stimuliert den Schließmechanismus der Spaltöffnungen. Zwischen 15Uhr und 16Uhr verschwindet zunächst der treibende Konzentrationsgradient, so dass eine Verdunstung - unabhängig vom Öffnungszustand der Stomata - nicht stattfinden

kann. Danach baut sich wieder eine leichte Konzentrationsdifferenz auf, die jedoch wie beschrieben zu keinem signifikanten Anstieg der Verdunstungsaktivität führt. Als Ursachen dafür kommen sowohl die Interzeption des Regens durch die Blätter als auch eine ausbleibende Öffnungsreaktion der Schließzellen in Frage.

Die Interzeption bewirkt, dass zunächst die von den Blattoberflächen aufgefangenen Wassertropfen verdunsten müssen, bevor die Verdunstung aus dem Blattinneren fortgesetzt werden kann. Diese funktioniert zudem bei partiell oder vollständig geschlossenen Spaltöffnungen nur noch sehr gehemmt. Ein Ausbleiben der Reaktion auf die Lichtreize ist ebenfalls möglich, wenn die Empfindlichkeit der Schließzellen zu dieser Zeit herabgesetzt ist. Dies könnte beispielsweise bei höheren CO₂ Konzentrationen im Blatt möglich sein, die sich als Folge geringer Photosyntheseraten einstellen. Zusätzlich ist auch denkbar, dass zu diesem Zeitpunkt der circardiane Rhythmus die Lichtempfindlichkeit bereits herabgesetzt hat. In der Folge bleiben nennenswerte Saftflüsse für den Rest des Tages aus.

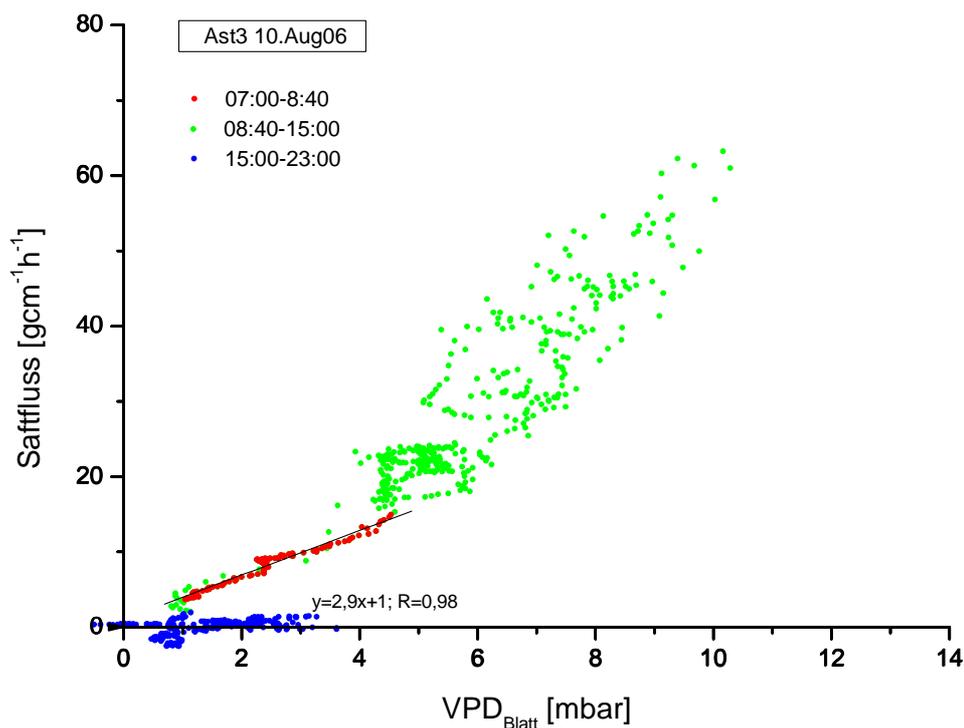


Abbildung 42: Abhängigkeit des Saftflusses von VPD_{Blatt} am 10.08.2006

3.4.2 Wassertransport bei nächtlicher Beleuchtung

Das Ziel der nächtlichen Versuche war die Untersuchung der Verdunstung in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtintensität. Durch die Dunkelheit in der Nacht bietet sich die Gelegenheit einen Baum mit definierten Strahlungsdichten zu beleuchten. Die Linde wurde mit zwei Tageslichtstrahlern beleuchtet, deren Licht sowohl in Intensität als auch spektraler Zusammensetzung mit dem Sonnenlicht vergleichbar sind (siehe Spektrum in Abbildung 29). Verschiedene Lichtintensitäten wurden wie schon im Abschnitt "Beleuchtung" beschrieben über die Regelung der elektrischen Eingangsleistung realisiert. Für alle Messungen auf Blattebene wurde der am besten ausgeleuchtete Ast (Ast 3) ausgewählt. Um die Streuung der Messung gering zu halten, wurden jeweils sechs Blätter mit der Gaswechsellkuvette (CIRAS) vermessen (für jeden Messzyklus dieselben Blätter) und durch arithmetische Mittelung zu einem Messpunkt zusammengefasst.

Nacht 1 (07.08.-08.08.2006)

In der ersten Nacht konnte das geplante Beleuchtungsmuster nicht eingehalten werden, da es wiederholt zum Ausfall der Beleuchtungseinrichtung kam. Die Störung resultierte aus einer Überlastung des Stromkreises, an dem die Lichtquellen angeschlossen waren. Aus diesem Grund wurden in dieser Nacht auf der Blattebene noch nicht regelmäßig Messwerte mit dem CIRAS System aufgenommen. Abbildung 43 zeigt eine Übersicht der relevanten Verdunstungsparameter und die Saftflüsse der Äste 1 und 3 in dieser Nacht.

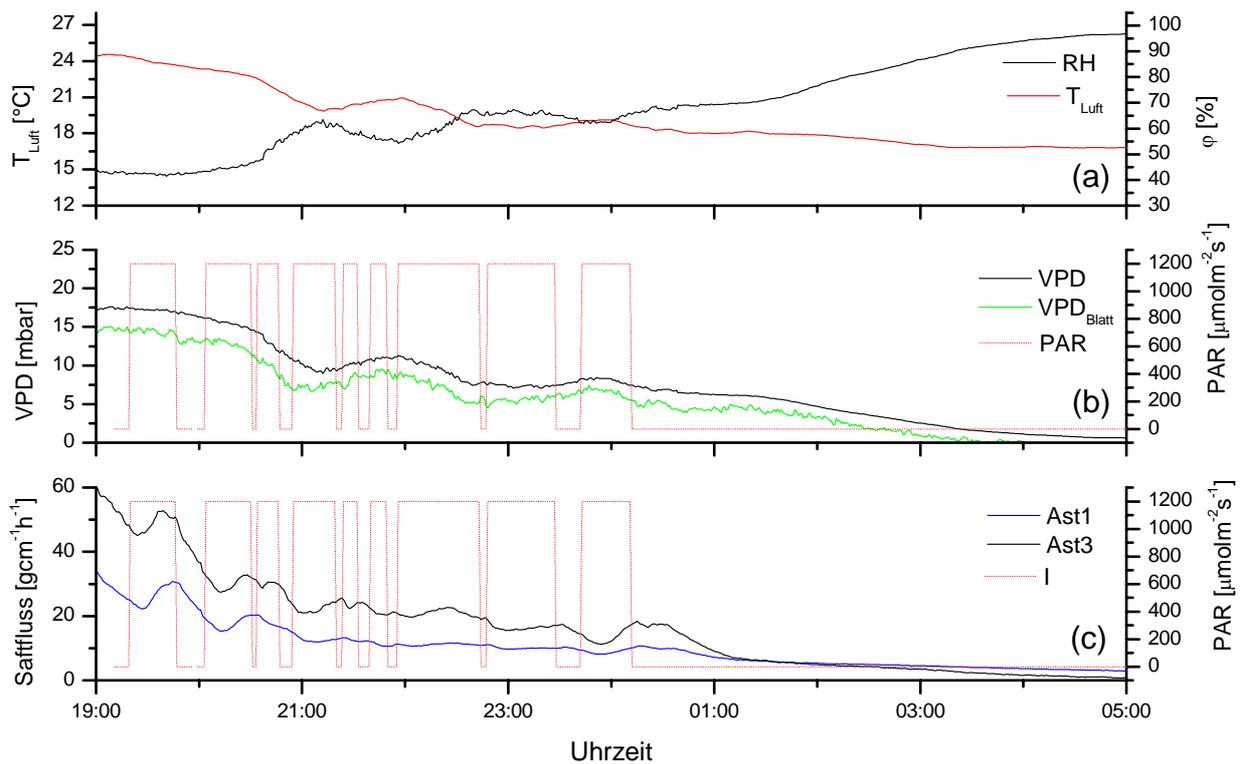


Abbildung 43: Basisparameter für die Verdunstung in der Nacht vom 07. zum 08.08.2006: (a): Lufttemperatur T_{Luft} , relative Luftfeuchte ϕ ; (a): Verdunstungsanspruch der Atmosphäre VPD , Verdunstungsanspruch der Atmosphäre gegenüber den Blättern VPD_{Blatt} , Strahlungsdichte I der künstlichen Beleuchtung; (c): Saftflüsse in den Ästen 1 und 3

Im Unterschied zu den vorangegangenen Darstellungen (Abbildung 36, Abbildung 38 und Abbildung 41) wurde die solare Strahlungsdichte durch die Strahlungsdichte der künstlichen Beleuchtung ersetzt. In Abbildung 43a wurden die Temperatur und relative Feuchte der Luft aufgetragen. Dies sind Messwerte der Wetterstation, aufgenommen auf offenem Gelände in etwa 100m Entfernung vom Baum und somit unbeeinflusst von der künstlichen Beleuchtung. Beim Start der Experimente gegen 20.00Uhr betrug die Lufttemperatur 23°C bei einer relativen Feuchte von 43%. Bis zum Ende der Beleuchtungsperiode (gegen 0Uhr) sank die Temperatur auf 19°C, die Luftfeuchte stieg auf 65% an. Dies korrespondiert mit dem Abfall des Verdunstungsanspruches der Luft von 16 auf 8mbar (siehe Auftragung mittleres Diagramm). Im gleichen Diagramm ist auch VPD_{Blatt} aufgetragen, dessen Werte sich aus der Temperatur des Blattwerks (IR-Temperatursensor) und der Feuchte der Umgebungsluft ergeben. Wie bereits für die Experimente bei Tageslicht diskutiert wurde, erscheint die Relation $VPD > VPD_{\text{Blatt}}$ unwahrscheinlich, da zumindest bei Lichteinstrahlung die Blatttemperatur über der Lufttemperatur liegen sollte. Die Diskrepanz wird der mangelnden Empfindlichkeit des IR-Temperatursensors zugeschrieben. Von Relevanz für die Auswertung

ist aber auch hier vorrangig die relative Entwicklung der Werte. Dabei fällt auf, dass VPD_{Blatt} keine signifikante Reaktion auf die künstliche Beleuchtung zeigt. Dies bedeutet, dass der auf das Blattwerk gerichtete IR-Temperatursensor trotz eingestrahelter Lichtenergie keine signifikante Erwärmung detektierte. Dieses Ergebnis ist erstaunlich, denn die maximale Strahlungsdichte in der Krone betrug etwa 60% der solaren Strahlungsdichte eines wolkenfreien Sommertags, gemessen zur Mittagszeit auf Meeresniveau. Im Folgenden werden mögliche Ursachen für die mangelnde Reaktion der VPD_{Blatt} -Werte diskutiert.

Eine potentielle Ursache ist der nicht optimale Beleuchtungswinkel, der sich aus der begrenzten Stativhöhe ergab. Als Folge traf das Licht teilweise nur auf die Blattunterseiten, die andere Reflexionseigenschaften als die Oberseiten besitzen. Dadurch verringert sich die effektive Blattfläche für die Strahlungsaufnahme. Die verstärkten nächtlichen Wärmeverluste an die Umgebung wirken einer signifikanten Aufheizung des Blattwerks zusätzlich entgegen: Einerseits provoziert die lokale Aufheizung durch die Strahler thermische Strömungen, die den konvektiven Abtransport von Wärme beschleunigen, andererseits erhöhen sich wegen der geringeren Umgebungstemperatur die Strahlungsverluste im Infrarotbereich. Weiterhin suggeriert die mangelnde Empfindlichkeit bei der Aufnahme der Blatttemperatur eine scheinbare Unempfindlichkeit von VPD_{Blatt} gegenüber der eingestrahelten Lichtenergie. Das hierfür zuständige Infrarot-Thermometer war von oben auf die Baumkrone gerichtet. Daher wurde bei der Temperaturmessung vorrangig die oberste Blätterschicht erfasst. Da jedoch die Beleuchtung von schräg unten erfolgte, waren die obersten Blätter teilweise abgeschattet, so dass lokale Erwärmungen in tiefer liegenden Kronenregionen möglicherweise nicht adäquat registriert wurden.

Im Gegensatz zu den Werten VPD_{Blatt} zeigen die Saftflüsse (Abbildung 43c) deutliche Reaktionen auf das Zu- und Abschalten der Beleuchtung. Allerdings wird dieses Verhalten durch ein generelles Abklingen der Saftflussdichten überlagert. Bei der Diskussion der Abbildung 37 (Abhängigkeit des Saftflusses von VPD_{Blatt} am 07.08.2006) wurde bereits festgestellt, dass der Saftfluss im Zeitraum von 18 bis 20.30Uhr bei nur leicht sinkendem VPD_{Blatt} überproportional abklingt. Dies deutete auf einen Abfall der Gesamtleitfähigkeit hin, ein Vorgang, den man aus pflanzenphysiologischer Sicht mit dem Schließen der Spaltöffnungen erklären würde. Trotz der hohen eingesetzten Strahlungsleistung ist es offensichtlich nicht gelungen den mit einsetzender Dämmerung schwächer werdenden Wassertransport zu stabilisieren oder gar zu intensivieren. Das Einschalten der Beleuchtung bewirkte lediglich einen kurzfristigen Anstieg des Saftflusses. Beim erstmaligen Ausfall der Beleuchtung sinkt der Saftfluss stark ab und zeigt beim erneuten Zuschalten der Strahler

bereits eine deutlich abgeschwächte Reaktion. Der in dieser Phase erreichte Maximalwert des Saftflusses bleibt unter dem niedrigsten Niveau der ersten Illuminierungsphase. Mit fortschreitender Versuchsdauer werden die am Baum gemessenen Reaktionen auf die Lichtstimulation immer schwächer, d.h. die lokalen Zwischenanstiege werden flacher ohne den allgemein absteigenden Trend der Saftflüsse nachhaltig zu beeinflussen. Ab 22Uhr ruft die Beleuchtung des Baumes kaum noch signifikante Anstiege der Saftflüsse hervor. Dieses Ergebnis ist überraschend, da während der Beleuchtungszeit in dieser Nacht die atmosphärischen Voraussetzungen für die Verdunstung durchaus günstig erscheinen. Bis zum Ende der Beleuchtungsphasen steigt die relative Luftfeuchte nicht über 70% bei gleichzeitig milden Nachttemperaturen um 18°C.

Die Tatsache, dass die Verdunstung trotz der potenten Illumination und der relativ günstigen meteorologischen Randbedingungen ausklingt, unterstützt die Hypothese, dass hier ein Schließvorgang der Spaltöffnungen stattfindet. Dagegen spricht allerdings, dass die Schließzellen im Normalfall sehr sensitiv auf Lichtreize reagieren. Viele Pflanzen öffnen ihre Stomata bereits vollständig, sobald ein PAR-Wert von $200\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ erreicht wird. Es gibt zwar auch Pflanzen, bei denen sich der Öffnungsvorgang bis zu Strahlungsdichten von $\text{PAR} = 2000\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ kontinuierlich fortsetzt [65], die meisten Bäume haben jedoch ihre Spaltöffnungen bereits bei einer Lichtintensität von etwa einem Viertel des Sonnenlichtes vollständig geöffnet.[63] Diese Erfahrungswerte begründeten die Erwartung, dass mit der installierten Beleuchtung ein geöffneter Zustand der Stomata etabliert werden könnte. Allerdings ist das Verhalten von Spaltöffnungen nicht leicht vorhersagbar, da deren Öffnungszustand auch von anderen physiologischen Parametern, wie der interzellulären CO_2 -Konzentration der Schließzellen, der Konzentration von Phytohormonen, insbesondere Abscisinsäure, sowie dem Wasserpotenzial des Blattes, abhängt. Vor allem könnte sich jedoch eine variable, von der Tageszeit abhängige Lichtempfindlichkeit der Schließzellen problematisch auf das Öffnungsverhalten der Stomata auswirken. In der Literatur lassen sich einzelne Hinweise auf einen solchen circadianen Rhythmus der Spaltöffnungen finden.[111, 112] Es ist denkbar, dass ein solcher Rhythmus auch bei der untersuchten Linde vorlag, wodurch die Lichtempfindlichkeit der Schließzellen während der Nacht entscheidend herabgesetzt wurde. Einen ähnlichen experimentellen Befund lieferten Untersuchungen an Schwarzem Holunder (*Sambucus Nigra*), die zeigten, dass die Öffnungsbereitschaft der Stomata über Nacht sehr gering war.[113] Am Morgen hingegen änderten sich die physiologischen Bedingungen in den Schließzellen des Holunders, sodass sogar schon kurz vor der Morgendämmerung ein leichtes Öffnen der Stomata detektiert werden konnte.

In Abbildung 44 ist die Saftflussrate für die erste Untersuchungsnacht im Ast 3 über VPD_{Blatt} aufgetragen.

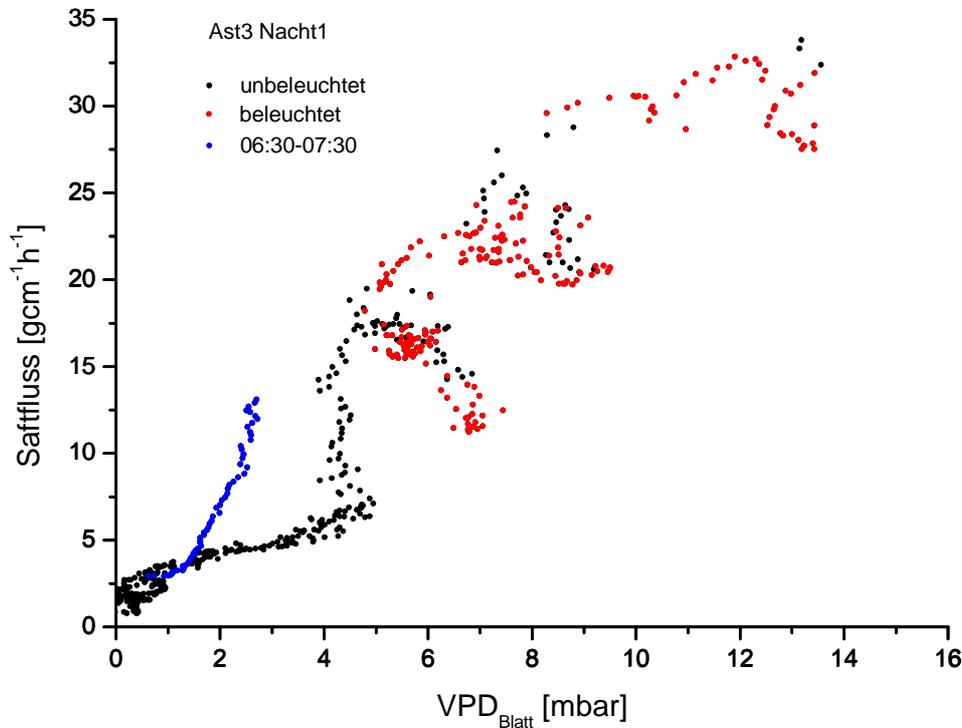


Abbildung 44: Abhängigkeit des Saftflusses von VPD_{Blatt} während der Nacht 07. - 08.08.2006

Der Baum zeigt hier ein vollständig anderes Transportverhalten als am Tag. Im Verlauf der Nacht sinken die Werte von VPD_{Blatt} . Während der Beleuchtungsphasen steigen die Werte jedoch wieder leicht. Trotzdem verringern sich zunächst die Saftflüsse zu Beginn der Illuminierungsphasen (siehe Abbildung 43c) bevor sie kurzfristig wieder ansteigen. Dieses Verhalten drückt sich in Abbildung 44 als Ausbrechen der roten Punkteschar aus dem allgemeinen Abwärtstrend der Saftflüsse aus. Die ungewöhnliche Reaktion des Saftflusses auf die Lichtwechsel signalisiert, dass der Baum sich in einem Zustand befindet, in dem kein effektiver Wassertransport stattfinden kann. Es ist vorstellbar, dass die komplexe Selbstorganisation des Baumes, die tagsüber den effektiven solargekoppelten Wassertransport ermöglicht, in der Nacht aufgrund der veränderten Umweltbedingungen nicht mehr funktioniert. Offenbar ist es mittels der künstlichen Beleuchtung nicht gelungen, die internen und externen Parameter für den Baum so zu konfigurieren, dass sich ein thermodynamisch günstiger und stabiler Systemzustand für den Wassertransport etablieren kann. Daher laufen

in diesem Zeitraum im hydraulischen System des Baumes keine irreversible Transport- und Wandlungsprozesse mit hohen Energieumsatzraten ab.

Nach dem endgültigen Abschalten der Beleuchtung hält sich der Saftfluss erstaunlicherweise für weitere 20min auf einem stabilen Niveau, bevor er auf ein Drittel des Wertes einbricht. Gegen 6.30Uhr ändert sich das Transportverhalten des Baumes drastisch: Bei nur moderat zunehmenden VPD_{Blatt} -Werten findet eine starke Belebung des Saftflusses statt (blaue Punkteschar). Dies deutet auf eine physiologische Reaktion des Baumes hin. Der Sonnenaufgang fand an diesem Tag gegen 5.30Uhr statt. Zum angegebenen Zeitpunkt gab es also schon Tageslicht, das den Öffnungsreiz für die Stomata ausgelöst haben könnte. Wie in Abbildung 43c erkennbar ist, lagen die solaren Strahlungsdichten in der betreffenden Zeitspanne jedoch noch unter 100Wm^{-2} . Dies sind deutlich weniger, als bei der nächtlichen Beleuchtung realisiert wurde. Wenn die pflanzenphysiologische Argumentation zutrifft, die für das unterschiedliche Transportverhalten des Baumes im Wesentlichen die Regulationsaktivität der Stomata verantwortlich macht, dann sind diese nächtlichen Experimente ein Beleg für den starken circadianen Rhythmus der Schließzellen. Während in der Nacht starke Lichtreize nicht in der Lage sind das Schließen der Spaltöffnungen zu verhindern, so ist am Morgen lediglich ein Bruchteil dieses Lichtreizes vonnöten, um eine Öffnungsreaktion der Schließzellen auszulösen.

Nacht 2 (08.08.-09.08.2006)

In der zweiten Nacht (08.08.-09.08.2006) wurde der Baum durchgehend beleuchtet. Das Einschalten der Beleuchtung (18.40Uhr) erfolgte schon vor Sonnenuntergang, um dem Schließen der Stomata entgegenzuwirken. Im Laufe der Nacht wurde mit drei unterschiedlichen Strahlungsdichten gearbeitet ($PAR=1200\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$; $580\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $360\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$). Das Beleuchtungsmuster lässt sich der Abbildung 45 entnehmen. Die Auftragung der Messwerte erfolgte analog zur Übersicht für die vorangegangene Nacht (Abbildung 43). Zusätzlich sind die Werte für die Blattemperatur und VPD_{Blatt} aufgetragen, die durch Messungen mit der Gaswechsellkuvette (CIRAS) auf Blattebene bestimmt wurden.

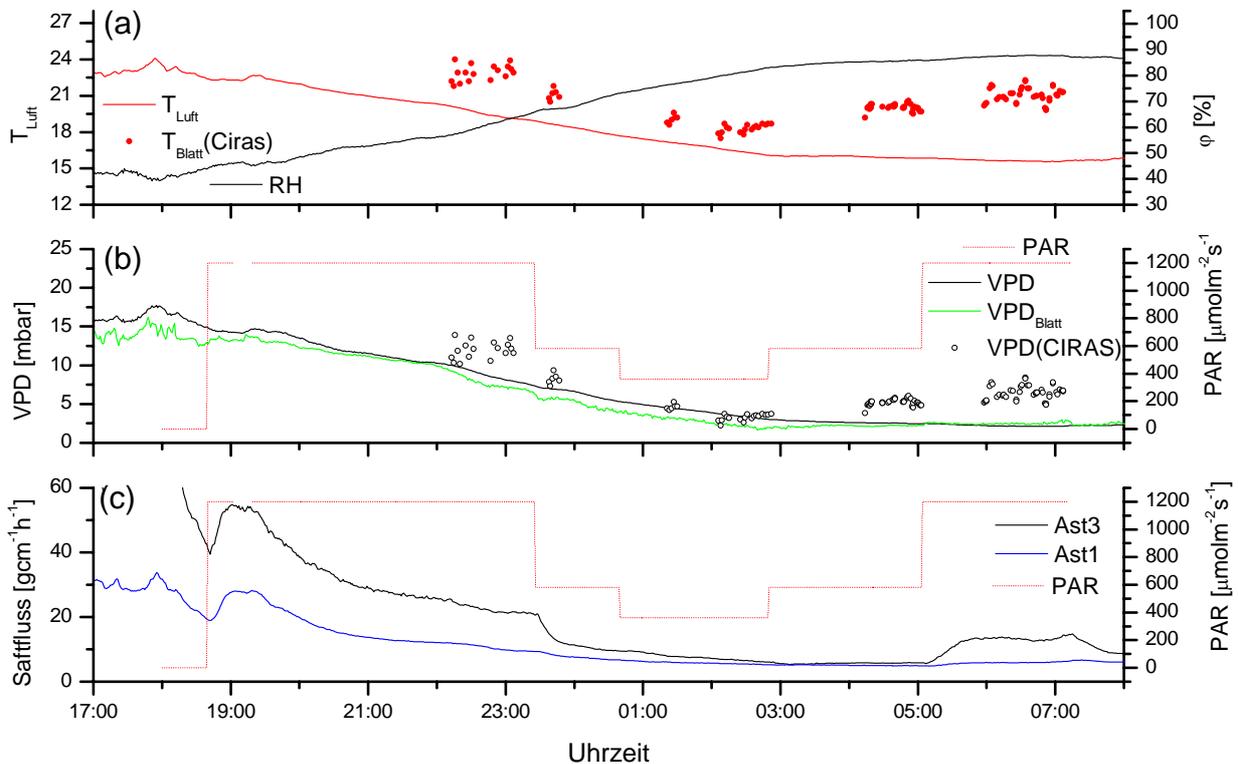


Abbildung 45: Basisparameter für die Verdunstung in der Nacht vom 08. zum 09.08.2006: (a): Lufttemperatur T_{Luft} , relative Luftfeuchte ϕ ; (b): Verdunstungsanspruch der Atmosphäre VPD , Verdunstungsanspruch der Atmosphäre gegenüber den Blättern VPD_{Blatt} , Strahlungsdichte I der künstlichen Beleuchtung; (c): Safflüsse in den Ästen1 und 3

Beim Einschalten der Beleuchtung betrug die Lufttemperatur 22°C bei einer relativen Feuchte von 44%. Bis 03.00Uhr fiel die Temperatur gleichförmig auf 16°C ab, die Luftfeuchte stieg auf 84%. Anschließend stabilisierten sich beide Parameter. Der Verdunstungsanspruch der Luft sank von 18.40Uhr bis 3Uhr von 15 auf 3mbar und änderte sich dann bis zum Morgen

nicht mehr signifikant. Das CIRAS-System ermittelte im Gegensatz zum IR-Thermometer Blatttemperaturen, die sich deutlich von der Lufttemperatur unterscheiden. Abhängig von der eingesetzten Strahlungsdichte lag die Temperaturdifferenz im Bereich von 1 bis 5,5°C. Daraus resultieren auch unterschiedliche Werte für VPD_{Blatt} abhängig davon, ob die Blatttemperatur des IR-Sensors oder des CIRAS Systems verwendet werden. Die Abweichung der Werte steigt auch hier mit höherer Strahlungsdichte. Während bei kleinster Strahlungsdichte ($PAR = 360\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$) die Werte von VPD , $VPD_{\text{Blatt}}(\text{IR})$ und $VPD_{\text{Blatt}}(\text{CIRAS})$ annähernd zusammenfallen, liegen die Werte für $VPD_{\text{Blatt}}(\text{CIRAS})$ bei $PAR = 1200\mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ auf einem bis zu 5mbar höherem Niveau.

Abbildung 45c zeigt die Saftflüsse in Ast 3 und Ast 1. Es handelt sich wieder um die Äste mit der besten bzw. schlechtesten Ausleuchtung. Während sich beim Ast 3 Änderungen im Beleuchtungsmuster deutlich auf die Entwicklung des Saftflusses auswirken, verursacht bei Ast 1 lediglich das erstmalige Einschalten eine deutliche Signaländerung. Wiederum ist festzuhalten, dass der Einfluss der Beleuchtung genau wie in der vorangegangenen Nacht zu Beginn des Versuchs am größten ist.

Aus Abbildung 45 (C) lässt sich entnehmen, dass der starke abendliche Rückgang der Saftflüsse bereits um 18.10Uhr, also 30min vor Anschalten der Beleuchtung, einsetzt. Von diesem Zeitpunkt bis zum Einschalten der Strahler registrieren die Sensoren einen Rückgang um 51% (von $80,5$ auf $39,5\text{gcm}^{-1}\text{h}^{-1}$). Das Einschalten der Beleuchtung bewirkt innerhalb von 20min einen erneuten Anstieg des Saftflusses auf 68% ($54,8\text{gcm}^{-1}\text{h}^{-1}$) des ursprünglichen Wertes. Danach fällt der Saftfluss bei konstanter Strahlungsdichte jedoch wieder ab. Gegen 20Uhr ist er bereits unter das Niveau vor Einschalten der Lampen gefallen. Zum Ende des Beleuchtungsintervalls (23.26Uhr) betrug der Saftfluss nur noch knapp 26% des Wertes von 18.10Uhr ($20,6\text{gcm}^{-1}\text{h}^{-1}$).

Um das Verhalten der Stomata für diesen Zeitraum besser beurteilen zu können, ist es sinnvoll, sich die in Abbildung 39 aufgetragene Abhängigkeit des Saftflusses vom $VPD_{\text{Blatt}}(\text{IR})$ in Erinnerung zu rufen. Hier ist ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen $VPD_{\text{Blatt}}(\text{IR})$ und dem Saftfluss dokumentiert. Der steile Abfall des Saftflusses ist Ausdruck einer stark zurückgehenden Transportaktivität des Baumes. Angesichts des drastisch geänderten Transportverhaltens erscheint eine physiologische Reaktion der Schließzellen relativ wahrscheinlich. Dass der Abfall wie am Vortag zwischen 18Uhr und 19Uhr einsetzt, kann als Indiz für den möglichen circadianen Rhythmus gewertet werden.

In Abbildung 46 ist der Saftfluss in Ast 3 in Abhängigkeit von VPD_{Blatt} aufgetragen. Die einzelnen Beleuchtungsphasen sind mit unterschiedlichen Farben markiert.

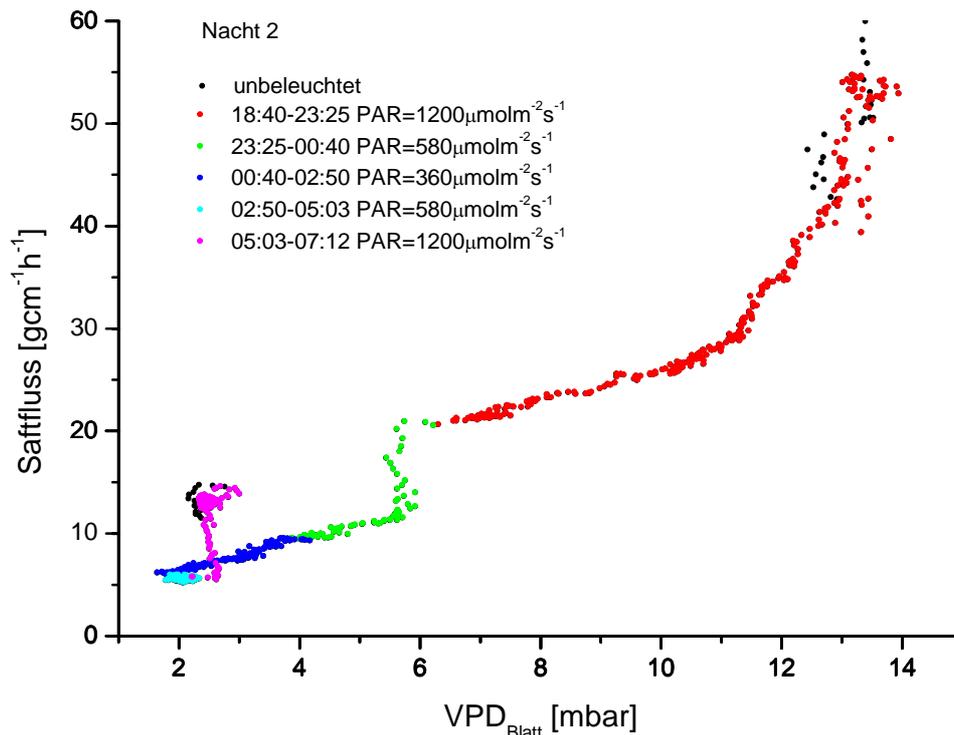


Abbildung 46: Abhängigkeit des Safflusses von VPD_{Blatt} während der Nacht 08. - 09.08.2006

Nachdem sich der Saffluss als Reaktion auf das Einschalten der Beleuchtung kurzzeitig erholt (Wechsel von schwarzer zu roter Punkteschar), fallen die Werte im Anschluss wieder ab. Auch in dieser Nacht ist die Stimulation durch die künstliche Beleuchtung offensichtlich nicht stark genug, um das Wassertransportsystem des Baumes in einem effektiven Arbeitszustand zu stabilisieren.

Im darauf folgenden Beleuchtungsabschnitt wurde die Strahlungsdichte (23.26Uhr-00.39Uhr) auf $PAR = 580 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ reduziert. Der Saffluss in Ast 3 bricht daraufhin innerhalb der nächsten 20min um 37% ein. Dieses Verhalten wird in Abbildung 46 durch eine abwärts führende Stufe im Verlauf der Safflussraten dokumentiert. Danach setzt sich der Abwärtstrend fort, jedoch weniger steil. Zum Ende dieses Beleuchtungsintervalls beträgt der Saffluss nur noch 46% des Anfangswertes. Beim Saffluss des weniger gut beleuchteten Astes 1 macht sich die Reduzierung der Beleuchtungsstärke kaum bemerkbar. Schon vor dem Ende der ersten Beleuchtungsphase war er auf ein so niedriges Niveau gefallen, dass der Sprung in der Beleuchtungsintensität nur noch zu einer sehr geringen Beschleunigung des Abfalls führen konnte. Im weiteren Verlauf des Experiments wurde das Licht zunächst auf $PAR = 360 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ gedimmt, bevor es dann über die Beleuchtungsstufe $PAR = 580 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ zurück auf die volle Leistung ($PAR = 1200 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$) geregelt wurde.

Während der Sprung zur niedrigsten Beleuchtungsstufe bei beiden Ästen keine signifikante Trendänderung verursachte, stabilisierten sich die Saftflüsse beim anschließenden Wiederanstieg der Strahlungsdichte auf $\text{PAR} = 580 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Interessant ist, dass der Lichtwechsel von $\text{PAR} = 360 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ auf $\text{PAR} = 580 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ keine Erhöhung der Saftflüsse bewirkte, obwohl die zusätzliche Strahlung das treibende Konzentrationsgefälle vergrößerte (cyanfarbene Punkteschar). Die Rückkehr zur höchsten Beleuchtungsstufe löst wiederum im Ast 3 eine deutliche Belebung des Saftflusses aus. In Abbildung 46 erscheint diese Reaktion als Stufe im Profil des Saftflusses (Wechsel von cyanfarbener zu pinkfarbener Punkteschar). Die beiden Stufen haben etwa die gleiche Höhe, d.h. das Drosseln bzw. Verstärken der Beleuchtung um den gleichen Betrag ruft in diesem Fall eine betragsmäßig ähnliche Veränderung der Saftflüsse hervor. Die hier beobachtete stufenförmige Entwicklung der Saftflüsse über $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ belegt, dass ein bestimmter Schwellwert für die Lichtstimulation überschritten werden muss, um das Transportverhalten des Baumes signifikant zu ändern. Dieses Verhalten steht im Kontrast zu linearen Systemen, bei denen die Reaktionen proportional zu den Kraftänderungen ausfallen.

Nacht 3 (09.08.-10.08.2006)

In der zweiten Nacht wurde der Baum mit langen Beleuchtungsintervallen stimuliert. Den Saftflüssen sollte genug Zeit gegeben werden, um nach einem Wechsel der Strahlungsdichte in den stationären Zustand zurückzukehren. In der dritten Nacht sollte untersucht werden, wie der Baum auf kurzfristige Wechsel der Beleuchtungsintensität reagiert. Wie in den vorangegangenen Experimenten wurde mit Strahlungsdichten von 1200, 580 und $360 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$ gearbeitet. Ein Teil der Nacht wurde für Experimente mit einer Log-In IR-Kamera genutzt. Das Beleuchtungsmuster für diese Nacht lässt sich Abbildung 47 entnehmen. Die kurzen Lichtwechsel, die bei den Log-In Experimenten vorgenommen wurden, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht explizit eingetragen, sondern nur durch Platzhalter markiert. Dabei handelt es sich um die Zeitabschnitte 19.00 - 20.24Uhr sowie 00.00 - 00.15Uhr, in denen die Beleuchtung zwischen hoher und mittlerer bzw. mittlerer und niedrigerer Beleuchtungsintensität variiert wurde. Die Intervalllängen betragen jeweils 50 bzw. 100s. Das für die Auswertung relevante Beleuchtungsmuster gliedert sich in zwei Zeiträume mit unterschiedlichen Lichtvariationen. Von 22.38 - 23.39Uhr erfolgte für zunehmend längere Zeitintervalle ein Wechsel von hoher ($\text{PAR} = 1200 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$) auf mittlere Lichtintensität ($\text{PAR} = 580 \mu\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$). Das Licht wurde hierbei nacheinander im Abstand von 15min für 1, 5, 10 bzw. 20min gedimmt. Die zweite Lichtvariation bestand aus

einem viermaligen Wechsel von hoher zu niedriger ($\text{PAR} = 360 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) Intensitätsstufe. Im Abstand von jeweils 15min wurde das Licht für 5 und 10min und anschließend erneut für 5 und 10min reduziert.

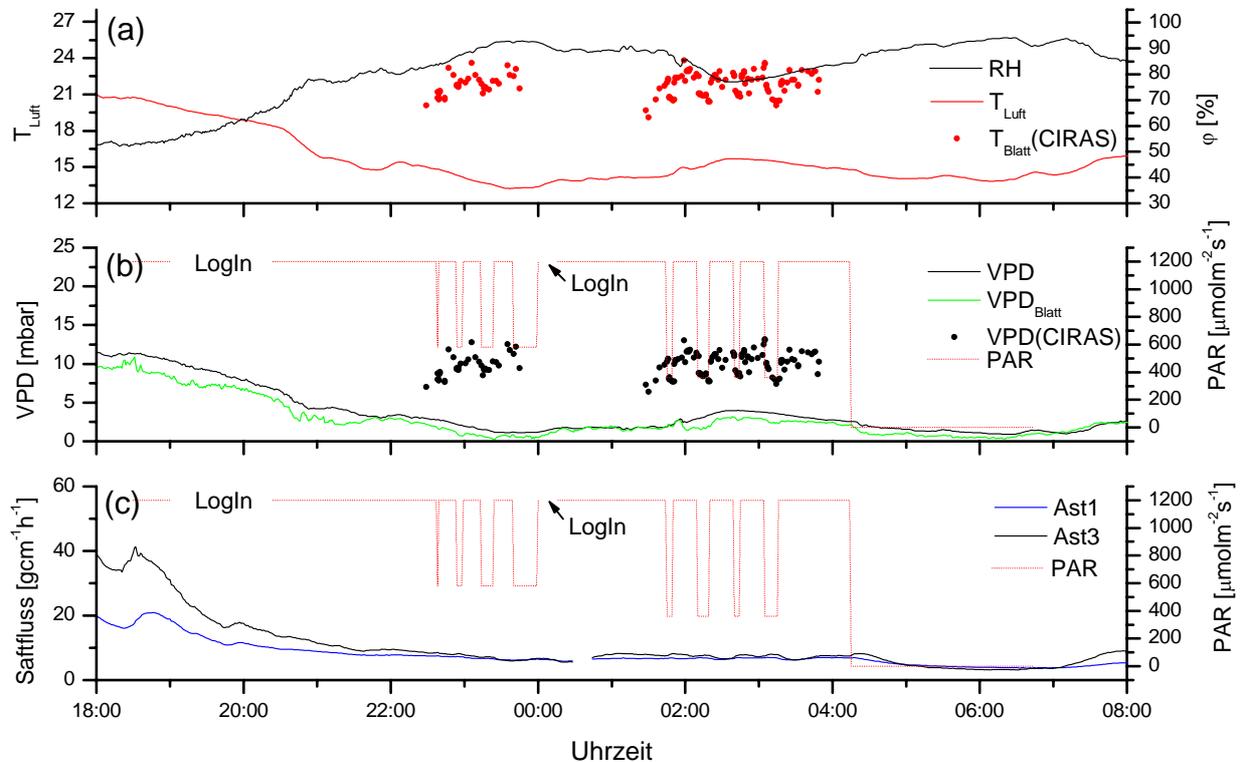


Abbildung 47: Basisparameter für die Verdunstung in der Nacht vom 09.0 zum 10.08.2006: (a): Lufttemperatur T_{Luft} , relative Luftfeuchte ϕ ; (b): Verdunstungsanspruch der Atmosphäre VPD , Verdunstungsanspruch der Atmosphäre gegenüber den Blättern $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$, Strahlungsdichte I der künstlichen Beleuchtung; (c): Safflüsse in den Ästen 1 und 3

Ein Blick auf die meteorologischen Randbedingungen (Abbildung 47 (A)) verdeutlicht, dass in dieser Nacht (ab 21Uhr) bei Temperaturen von 13 - 15°C und relativer Feuchte von 80 - 95% ein für Verdunstungsprozesse sehr unvorteilhaftes Klima herrschte. Entsprechend gering fällt der Verdunstungsanspruch der Atmosphäre mit Werten zwischen 1 und 5mbar aus.

Durch die eingespeiste Strahlungsenergie der Lichtquellen wurde das Mikroklima für den Baum jedoch verändert. Der positive Einfluss der Beleuchtung auf die Verdunstungsbedingungen spiegelt sich deutlich in den wesentlich höheren Blatttemperaturen wieder, die mit dem CIRAS-System für den Ast 3 ermittelt wurden. Sie lagen je nach Strahlungsintensität zwischen 18 und 22°C. Auch die damit ermittelten Werte für $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ lagen mit 7 - 13mbar deutlich höher als das VPD der nicht beeinflussten Umgebungsluft. Insgesamt ist die Differenz zwischen den Werten, die auf Blattebene ermittelt wurden, und denen der Umgebungsluft noch stärker ausgeprägt als in der vorangegangenen Nacht. Da die

Strahlungsleistungen jedoch die gleichen waren, können in dieser Nacht einerseits ungünstigere Umgebungsbedingungen für den Wärmeabtransport vorgelegen haben, andererseits ist es möglich, dass durch die verringerte Verdunstungsaktivität ein größerer Strahlungsanteil zur Aufheizung der Blätter beitrug.

Die in Abbildung 47 aufgetragenen Saftflussraten bewegen sich in der gesamten Nacht auf sehr niedrigem Niveau. Dies ist ein deutliches Zeichen für die sehr schwache Verdunstungsaktivität der Linde. Bei der gewählten Skalierung der Saftflüsse ist keine Korrelation zur aufgeprägten Strahlungsdichte offensichtlich. Das Einschalten der Strahler um 18.20Uhr bewirkt zwar einen kurzfristigen Anstieg der Saftflüsse, doch kehrt sich dieser Trend nach 20min wieder um. Die Saftflüsse fallen im Anschluss stetig ab. Sie erreichen gegen 22.30Uhr noch vor Beginn der ersten Beleuchtungsvariationen ein gemeinsames Niveau von $6 - 8 \text{ gcm}^{-1}\text{h}^{-1}$, auf dem sie sich bis zum Ende der Beleuchtungszeit bewegen, ohne deutliche Reaktionen auf eintretende Lichtwechsel zu zeigen. Einzig das Abschalten der Beleuchtung am Schluss des Experiments führt zum leichten Abfall der Saftflüsse auf ihren Tiefststand von $3 - 4 \text{ gcm}^{-1}\text{h}^{-1}$.

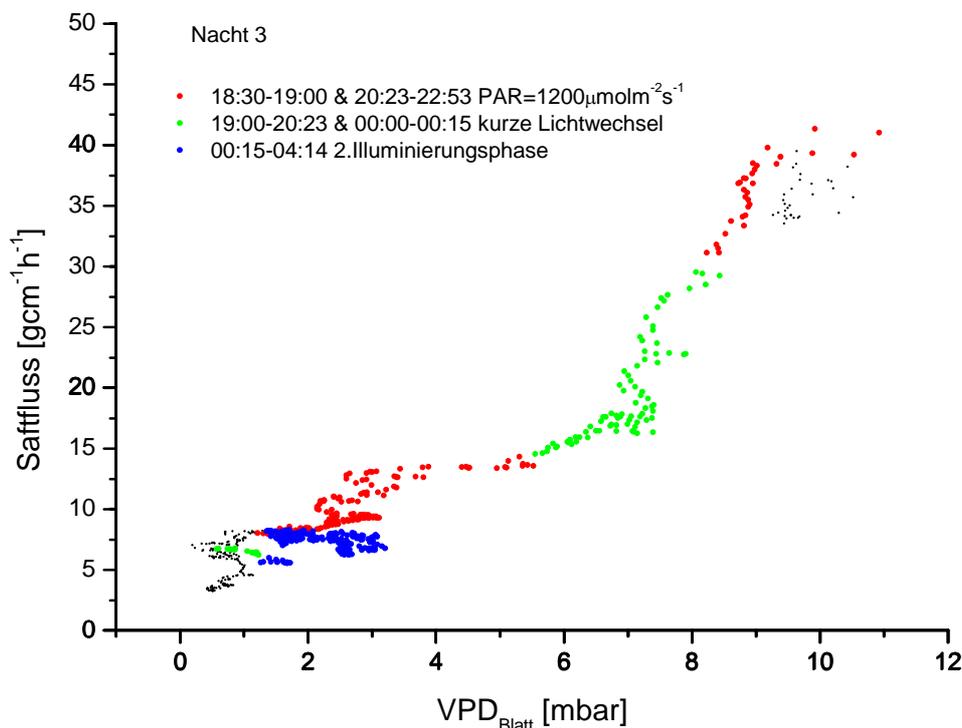


Abbildung 48: Abhängigkeit des Saftflusses von $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ während der Nacht 09. - 10.08.2006

Abbildung 48 zeigt, dass es während der gesamten Nacht keine lineare Beziehung zwischen den Saftflüssen und der treibenden Konzentrationsdifferenz VPD_{Blatt} gab. Schon beim Start der Beleuchtungsexperimente fällt der Saftfluss stark ab (rote Punkteschar rechts oben). Der Abfall setzt sich während der kurzen Lichtwechsel bei den LogIn Experimenten fort (grüne Kurve). Als der Belichtungsmodus auf konstante Beleuchtung (rote Punkteschar Diagrammmitte) zurückgestellt wird, geht der Saftfluss nur noch leicht zurück. Zu Beginn der zweiten Illuminierungsphase ist der Saftfluss bereits auf ein sehr niedriges Niveau gefallen. Während der folgenden Lichtwechsel zeigt der Saftfluss keine eindeutige Abhängigkeit von VPD_{Blatt} mehr.

Die geringe Verdunstungsaktivität des Baumes ist erstaunlich, denn trotz der ungünstigen Verdunstungsbedingungen der Atmosphäre sorgt die Beleuchtung dafür, dass die auf Blattebene ermittelten VPD_{Blatt} -Werte durchaus eine vergleichbare Größenordnung wie am Tag erreichen. Aus diesem Grund würde man erwarten, dass zumindest der Saftfluss im sehr gut ausgeleuchteten Ast 3 deutlich höhere Werte aufweist und stärker auf Lichtwechsel reagiert. Das von der eingespeisten Strahlungsintensität abgekoppelte Verhalten des Saftflusses weist möglicherweise auf geschlossene Stomata hin, die sehr effektive Diffusionsbarrieren darstellen. Im Vergleich zu den vorangegangenen Nächten ist die Differenz der Blatttemperatur zwischen den Phasen unterschiedlicher Beleuchtung stärker ausgeprägt. Dieser Unterschied signalisiert, dass in dieser Nacht ein geringerer Anteil der eingespeisten Strahlungsenergie in Verdunstungswärme gewandelt wurde und somit eine deutliche Aufheizung der Blätter ermöglichte. Es ist denkbar, dass der selbstorganisierte Zustand des Transportmechanismus durch die häufig angewendeten Lichtwechsel an Ordnung und Stabilität verliert. Da keine perfekt gleichmäßige Ausleuchtung der Baumkrone möglich war, sind diese zeitlich verschiedenen Anregungen auch mit einer örtlichen Streuung verbunden.

Ein zweiter Blick – in veränderter Auflösung (Abbildung 49) - auf die Saftflüsse offenbart einen kuriosen Befund:

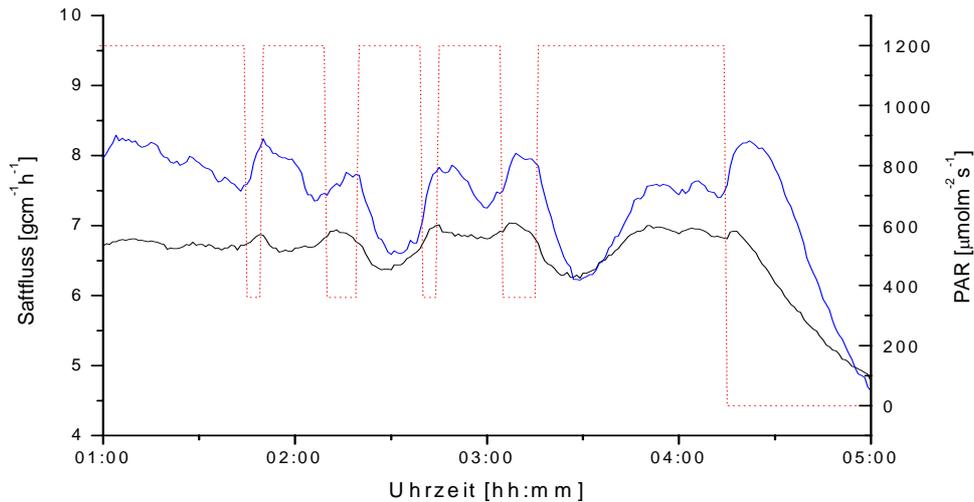


Abbildung 49: Reaktion der Saftflüsse auf verschiedene Bestrahlungsdichten am 10.10.2006

Abgebildet ist hier die zweite Serie von Lichtwechseln. Hier steigen die Saftflüsse als Reaktion auf die Reduzierung der Strahlungsdichte von 1200 auf $360 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Außerdem sinken die Saftflüsse bei der anschließenden Rückkehr zur hohen Beleuchtungsintensität zunächst ab. Um dieses ungewöhnlichen Verhalten zu erklären, muss das niedrige Niveau der Saftflüsse (ca. $1/10$ der Tageswerte) berücksichtigt werden. Es liegt nur scheinbar eine negative Korrelation von Verdunstung und eingespeister Strahlungsenergie vor. Die Messungen des CIRAS-Gerätes auf Blattebene können eine solche Beziehung von Verdunstung zur Strahlungsdichte nicht bestätigen. Für die höheren Strahlungsdichten wurden sowohl höhere Werte für $\text{VPD}_{\text{Blatt}}$ als auch für die Transpiration ermittelt. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass das Gerät aufgrund der hohen Luftfeuchte an der Grenze seiner Messgenauigkeit arbeitete. Bei den Veränderungen im Saftfluss handelt es sich wahrscheinlich um interne Saftflüsse, das heißt in diesem Fall ist das Verhalten des Saftflusses nicht repräsentativ für den Verdunstungsprozess. Nichtsdestotrotz scheinen die hier beobachteten Oszillationen das Resultat der Lichtwechsel zu sein. Das oszillierende Verhalten kann in diesem Fall als charakteristisches Merkmal eines selbstorganisierten Transportmechanismus gewertet werden.

3.5 Schlussfolgerungen

Die Wasserförderung eines Baumes wird durch den Verdunstungsvorgang aus den Blättern angetrieben. Um die Verdunstungsraten abzuschätzen, bedient man sich in der Pflanzenphysiologie der einfachen Transportgleichung (Gl.(11)):[65]

$$E = g_w \frac{\rho_{Luft} \cdot M_w}{M_{Luft} \cdot P} VPD_{Blatt}$$

Der Grundgedanke ist, dass der bei der Verdunstung entstehende Wasserdampf durch Diffusion aus dem Blattinneren in die Atmosphäre geleitet werden muss. Die Verdunstung kann mit dieser Gleichung als Produkt eines Transportkoeffizienten (der Gesamtleitfähigkeit des Blattes g_w) und der treibenden Konzentrationsdifferenz (VPD_{Blatt}) beschrieben werden. Bei der Bestimmung von VPD_{Blatt} wird das Phasengleichgewicht zwischen Wasser und Dampf im Innern des Blattes als Randbedingung festgeschrieben. Bei einem System mit konstanter Leitfähigkeit hängen die Saftflüsse demzufolge linear vom treibenden Konzentrationsgefälle ab.

Die Experimente an der Linde haben jedoch gezeigt, dass sich die Abhängigkeit der Verdunstung von der treibenden Konzentrationsdifferenz nicht über eine einfache lineare Beziehung abbilden lässt. Die Saftflüsse zeigten bei Änderungen von VPD_{Blatt} vielmehr ein hochgradig nichtlineares Verhalten. Die pflanzenphysiologische Erklärung für diese Abweichungen basiert maßgeblich auf der variablen Gesamtleitfähigkeit des Blattes, die durch die Stomataregelung bestimmt wird. Gleichung (11) lässt sich mit veränderlichen Gesamtleitfähigkeiten zwar an eine Vielzahl von Verdunstungsraten anpassen, aber das teilweise stark nichtlineare Verhalten der Saftflüsse kann damit nicht überzeugend erklärt werden. Ein angepasster Wert der Gesamtleitfähigkeit korrespondiert zu einem bestimmten mittleren Öffnungsgrad der Stomata, der sich als Reaktion auf veränderte Umweltbedingungen einstellt. Obwohl die Lichtintensität zumeist den dominierenden Reiz für die Regulierung der Spaltöffnungen darstellt, ist eine Voraussage über den Öffnungsgrad nicht für alle Situationen einfach, denn es gibt noch weitere Reize und Mechanismen, die den Zustand der Schließzellen beeinflussen.[63, 65, 111, 112]

Der im Experiment beobachtete Verlauf der Saftflüsse reagiert sehr sensibel auf Änderungen der solaren Strahlungsdichten. Dies zeigt, dass der Wassertransport im Baum sehr eng an den solaren Strahlungseintrag gekoppelt ist. Es wurden jedoch lediglich kurze Zeitabschnitte registriert, in denen sich die Saftflussraten linear zur treibenden Konzentrationsdifferenz VPD_{Blatt} verhielten. Für die überwiegende Zeit wiesen die Saftflüsse stark nichtlineare Verhaltensmuster auf. Zusätzlich wurde ein Hystereseverhalten beobachtet. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass der Wassertransport ein Vorgang ist, der im nichtlinearen Bereich der irreversiblen Thermodynamik stattfindet. Die von der Hysterese eingeschlossene Fläche

(siehe Abbildung 37) ist ein Maß für die erhöhte Entropieproduktion, die bei irreversiblen Transport- und Wandlungsprozessen auftritt. Die Möglichkeit unterschiedlicher Transportraten bei identischer treibender Konzentrationsdifferenz ergibt Sinn für ein selbstorganisiertes Transportsystem, das sich auf unterschiedlichen thermodynamischen Pfaden vom Gleichgewichtszustand entfernen kann. Dadurch können unterschiedliche thermodynamische Zustände eingenommen werden, in denen das Transportsystem mit verschiedenen Umsatzraten arbeitet.

Während der nächtlichen Beleuchtungsexperimente funktionierte der Wassertransport im Baum nur eingeschränkt. Verglichen mit der Situation bei Tageslicht wurden nur geringe Transportraten gemessen. Der Saftfluss zeigte dabei nur schwache Reaktionen auf die Lichtwechsel und die damit verbundenen Änderungen der treibenden Konzentrationsdifferenz. Das unterschiedliche Verhalten bei Tag und Nacht signalisiert, dass der Baum am Tag durch einen selbstorganisierten Transportmechanismus hohe Umsatzraten erzielen konnte, wohingegen die Selbstorganisation während der Nacht nicht funktionierte. Die künstliche Beleuchtung war offensichtlich nicht in der Lage den Baum in einen effektiven Arbeitszustand zu bewegen. Dafür kommen verschiedene Ursachen in Frage. Es ist denkbar, dass interne physiologische Parameter einem circadianen Rhythmus unterliegen, durch den sich die Bedingungen für die Selbstorganisation verschlechtern. Andererseits waren aber auch die externen Parameter nicht ideal. Hierbei könnten sich vor allem Lichtwechsel und die ungleichmäßige Anregung des Baumes aufgrund der nichtuniformen Ausleuchtung negativ auf das Transportverhalten ausgewirkt haben. Weiterhin kann trotz der starken Lichtstimulation nicht ausgeschlossen werden, dass die Stomata regulierend in den Transport eingegriffen haben. Das Systemverhalten ist zu komplex, um hier eine eindeutige Aussage treffen zu können.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für das Transportverhalten der Linde eine stark nichtlineare Abhängigkeit von der treibenden Konzentrationsdifferenz beobachtet wurde. Die Bildung und Verdunstung von tensilem Wasser läuft offenbar über irreversible Transport- und Wandlungsprozesse ab, mit denen ein hoher Anteil der eingestrahnten Solarenergie umgesetzt wird. Die Selbstorganisation des Transports kann dabei thermodynamische Systemzustände hervorbringen, in denen besonders hohe Umsatzraten möglich werden. Zum anschaulichen Verständnis kann die Analogie zum bereits beschriebenen Phänomen der „Bénard Konvektion“ beitragen. Hier findet Wärmetransfer zwischen zwei ebenen Platten statt, deren Zwischenraum mit einer Flüssigkeit gefüllt ist. Solange sich das System nicht weit vom Gleichgewichtszustand entfernt (kleines ΔT), läuft der Wärmetransfer im linearen Bereich ab.

Der Wärmetransport \dot{Q} zwischen den Platten steigt dabei proportional mit der anliegenden Temperaturdifferenz an:

$$\dot{Q} = \lambda \frac{\Delta T}{d} \quad (14)$$

λ ist hierbei die Wärmeleitfähigkeit des Fluids, ΔT die Differenz der Temperaturen der jeweils inneren Plattenoberflächen und d der Abstand der Platten. Wird jedoch eine kritische Temperaturdifferenz überschritten, verlässt das System den linearen Bereich. Es organisieren sich Konvektionszellen in der Flüssigkeit, die den Wärmetransport sprunghaft verbessern. Das System hat nun einen vom Gleichgewicht weiter entfernten Zustand eingenommen, in dem wesentlich höhere Transportraten realisiert werden, als es die Extrapolation der linearen Wärmeleitgleichung vermuten lassen würde. Der Wärmetransport lässt sich jedoch weiterhin näherungsweise mit dieser Gleichung beschreiben, wenn man eine höhere, scheinbare Wärmeleitfähigkeit λ_{schein} für die Flüssigkeit einführt. Obwohl die angepasste Gleichung nun wieder zu durchaus sinnvollen Ergebnissen führen kann, hat sie an physikalischer Aussagekraft verloren. Der Transportkoeffizient λ , der als Stoffwert die Wärmeleitfähigkeit des Fluids beschreibt, wird durch den angepassten Transportkoeffizienten λ_{schein} substituiert, der die Abweichung vom Wärmediffusionsvorgang (Konvektion) bereinigt.

Die Situation bei der Bildung und Verdunstung von tensilem Wassers stellt sich ähnlich dar. Es ist prinzipiell möglich, den Verdunstungsvorgang über eine lineare Transportgleichung abzubilden und den Transportkoeffizienten in Form der Gesamtleitfähigkeit entsprechend anzupassen. In der Pflanzenphysiologie wird dieser Weg beschritten und durch das Auftreten stomatärer Regelmechanismen begründet. Die Argumentation erscheint in vielen Fällen plausibel, allerdings werden andere Möglichkeiten für das Auftreten unterschiedlicher Transportcharakteristiken dadurch nicht ausreichend berücksichtigt. Bei dieser Herangehensweise werden höhere Umsatzraten, die sich aufgrund eines selbstorganisierten Transportmechanismus ergeben, automatisch als Ausdruck einer stomatären Öffnungsreaktion gedeutet, der sich in Gleichung (11) als scheinbar höhere Leitfähigkeit auswirkt. Auf diese Art und Weise geht jedoch wertvolle physikalische Information über die thermodynamische Natur des Wandlungsprozesses verloren.

Die Aufklärung der Transportmechanismen im Baum ist eine anspruchsvolle Aufgabe, für die es sich lohnt Erklärungsansätze über verschiedene thermodynamische Konzepte zu entwickeln. Der pflanzenphysiologische Ansatz fußt lediglich auf Konzepten der

Gleichgewichtsthermodynamik. Die vorangegangenen Betrachtungen haben jedoch gezeigt, dass ein solcher Ansatz nicht ausreicht, um alle Phänomene des Wassertransports adäquat abzubilden. Es wurden wichtige Indizien dafür gesammelt, dass der Wassertransport über selbstorganisierte Mechanismen fern vom Gleichgewichtszustand abläuft und deshalb zu den Phänomenen der irreversiblen Thermodynamik gezählt werden muss. Aufgrund der Komplexität des Transportsystems ist dessen mathematische Beschreibung jedoch außerordentlich anspruchsvoll. Zusätzlich erschwerend wirkt sich die Tatsache aus, dass biologische Mechanismen des Baumes, insbesondere die Stomata, regulierend auf die physikalisch-chemischen Umsetzungen des tensilen Wassers einwirken können. Die nächtlichen Experimente haben gezeigt, dass es sehr schwierig ist diesen Einfluss vollständig auszuschließen. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll die Selbstorganisationsmechanismen, die bei der Bildung und Verdunstung von tensilem Wasser im Baum wirken, auf Modellsysteme mit überschaubarer Komplexität zu übertragen, um so den Zugang zu diesen Phänomenen erleichtern.

4 Elektrochemische Potenzialmessungen an einer Linde

4.1 Einleitung

Die quantitative Beschreibung des Wassertransports in Bäumen erfordert Methoden zur präzisen Bestimmung der Saftflüsse im Xylem (siehe Kapitel 3).[114-120] Ein Vergleich der Ergebnisse verschiedener, parallel angewandter Messmethoden kann die Verlässlichkeit dieser Methoden verbessern. Aus diesem Grund besteht in der Pflanzenphysiologie das grundsätzliche Interesse möglichst mehrere alternative Messmethoden für einen physiologischen Parameter zu entwickeln, welche auf unterschiedlichen physikalischen Messprinzipien beruhen. Diese können dann nicht nur der Validierung bereits bestehender Methoden dienen, sondern eröffnen durch die Erfassung weiterer Messgrößen potenziell neue Einsichten in die Phänomenologie des Wassertransportes. In diesem Kapitel werden speziell elektrische Potentialmessungen betrachtet, die eine sinnvolle Ergänzung zu den in Kapitel 3 präsentierten Saftflussmessungen darstellen.

Thermodynamische Überlegungen zum Zustand des Wassers im Xylem lassen einen elektrischen Potenzialunterschied zwischen unterschiedlichen Stammhöhen erwarten. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde das Auftreten solcher Potenzialunterschiede im Xylem einer Linde (*Tilia cordata*) untersucht.

Experimentelle Studien zum bioelektrischen Potenzial von Bäumen wurden bereits durch verschiedene Arbeitsgruppen durchgeführt. Dazu wurde die Spannungsdifferenz zwischen Elektroden aufgezeichnet, die in verschiedenen Stammhöhen im Xylem bzw. im Erdboden installiert waren.[121-126]

Toriyama [126] zeichnete über elf Jahre die Variationen im bioelektrischen Potenzial einer Seidenakazie (*Albizia julibrissin*) auf. In der Vegetationsphase variierte die elektrische Potenzialdifferenz zwischen den Elektroden im Tagesverlauf um etwa 40mV. Er beobachtete zudem, dass sich Erdbeben häufig durch Anomalien im bioelektrischen Potenzial des Baumes ankündigten.

Variationen der elektrischen Potenzialdifferenz im Xylem von Bäumen, die offensichtlich mit dem Saftfluss korreliert sind, wurden auch von anderen Autoren dokumentiert.[121, 123-125] So ergaben Messungen im Stamm einer Ulme (*Ulmus*) tageszeitliche Schwankungen der elektrischen Potenzialdifferenz in Höhe von 20 - 40mV. Dabei trat der höchste Potenzialunterschied am Nachmittag auf.[121] Die Korrelation der Potenzialdifferenz mit den Saftflüssen wurden von den Autoren als elektrokinetischer Effekt gedeutet. Da sich bei dieser

Interpretation eine direkte Proportionalität der elektrischen Potenzialdifferenz zu den Saftflussraten ergibt, wurde die Erfassung von Potenzialdifferenzen als neue Messmethode für die Saftflussraten vorgeschlagen.

Eine Langzeitstudie von Gibert et al. [122] an einer Schwarz-Pappel (*Populus nigra*) widerlegte jedoch die Hypothese, dass elektrokinetische Effekte für den Aufbau von elektrischen Potenzialdifferenzen im Xylem verantwortlich sind. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Potenzialdifferenz mit einer erheblichen zeitlichen Verzögerung gegenüber dem Saftfluss aufbaut. Die Maximalwerte der Spannungsdifferenz wurden jeweils erst ca. vier Stunden nach dem Tagesmaximum des Saftflusses erreicht. Weiterhin wurden nach dem Sonnenuntergang signifikante Unterschiede im Abklingverhalten zwischen Saftfluss und Potenzialdifferenz festgestellt. Als Ursache für den Aufbau der Potenzialdifferenz schlugen Gibert et al. daher einen alternativen Mechanismus vor, der auf der Diffusion von Ladungsträgern aus dem Xylemsaft in die Wände der Leitbahnen basiert. Als Konsequenz baut sich beim Einsetzen der Saftflüsse ein Konzentrationsgradient von Ionen entlang des Transportweges des Wassers auf. Dieser verursacht gemäß der Nernstschen Gleichung eine elektrochemische Potenzialdifferenz zwischen den im Xylem installierten Elektroden. Bei der Studie von Gilbert et al. wurde der untersuchte Baum mit einer Vielzahl von Stahlelektroden bestückt, um die lokale Verteilung des elektrischen Potentials im Stamm erfassen zu können. Die Qualität dieses prinzipiell guten experimentellen Ansatzes litt jedoch aus elektrochemischer Sicht an der Wahl des Elektrodenmaterials, da Eisenionen in Lösung gehen können und den Elektroden folglich ein Fe^{2+} - oder Fe^{3+} -Potential aufprägen.

4.1.1 Experimentelle Methode

Für die elektrischen Potenzialmessungen wurde eine 12m hohe Linde ausgewählt. Sie stammte aus demselben Baumbestand wie die Linde, an der die in Kapitel 3 beschriebenen Saftflussmessungen vorgenommen wurden.

Es wurde jeweils eine Platinelektrode ins Xylem des Baumes an der Stammbasis sowie in einer Höhe von 5m eingeführt und fixiert (siehe Abbildung 50). Um den elektrischen Kontakt zum Xylem zu ermöglichen, wurde zuvor ein etwa drei Zentimeter tiefer, vertikaler Keil in den Stamm geschnitten. Die Verletzung des Stammes wurde nach dem Einführen und Fixieren der Elektroden mit Silikon versiegelt. Die Elektroden waren jeweils über ein abgeschirmtes Kabel (Koaxialkabel) mit dem geerdeten Voltmeter (Typ Voltage Logger 3635-24, Fa. Hioki) verbunden, welches die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden

aufgezeichnete. Zusätzlich wurden die Werte für die Solarstrahlung durch die meteorologische Station des Helmholtz Zentrums Berlin aufgenommen.

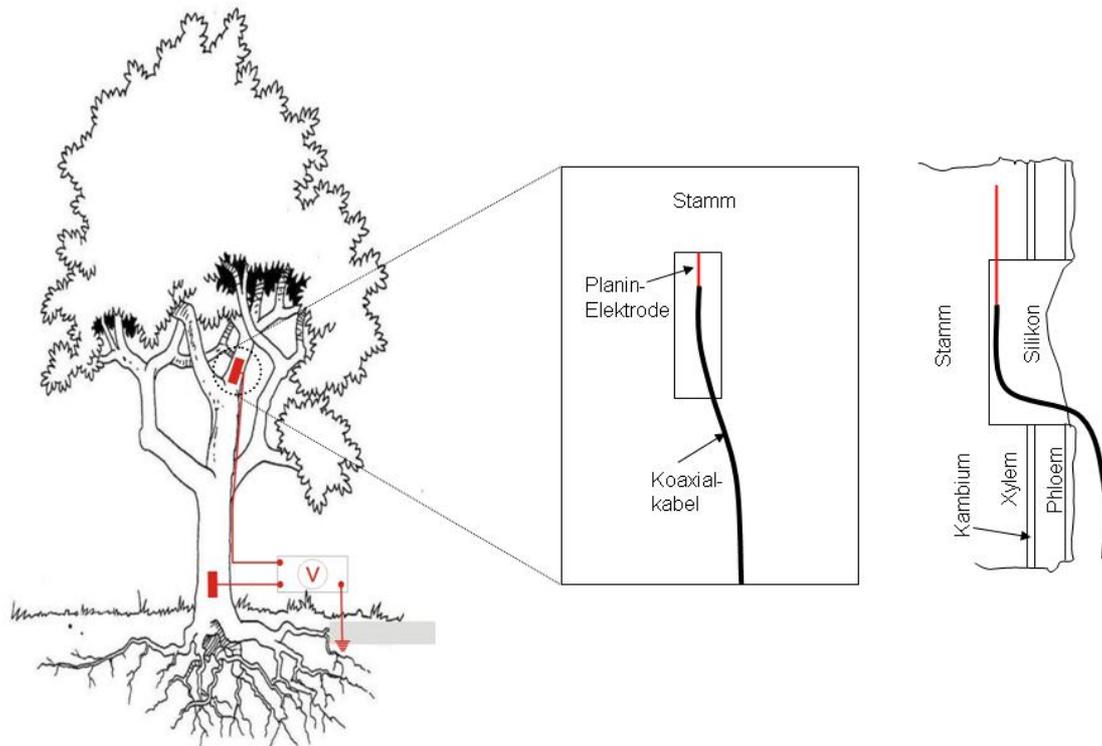


Abbildung 50: Prinzipskizze der Elektropotenzialmessungen am Untersuchungsbaum.

4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen wurden in einem Zeitraum von September 2006 bis August 2007 durchgeführt. Es werden Messwerte aus der Vegetationsphase im September, wo die Linde belaubt war, und aus der unbelaubten Ruhephase im Dezember vorgestellt.

Abbildung 51 zeigt den Verlauf der Potenzialdifferenz zwischen den beiden Platinelektroden vom 20.09. - 28.09.06.

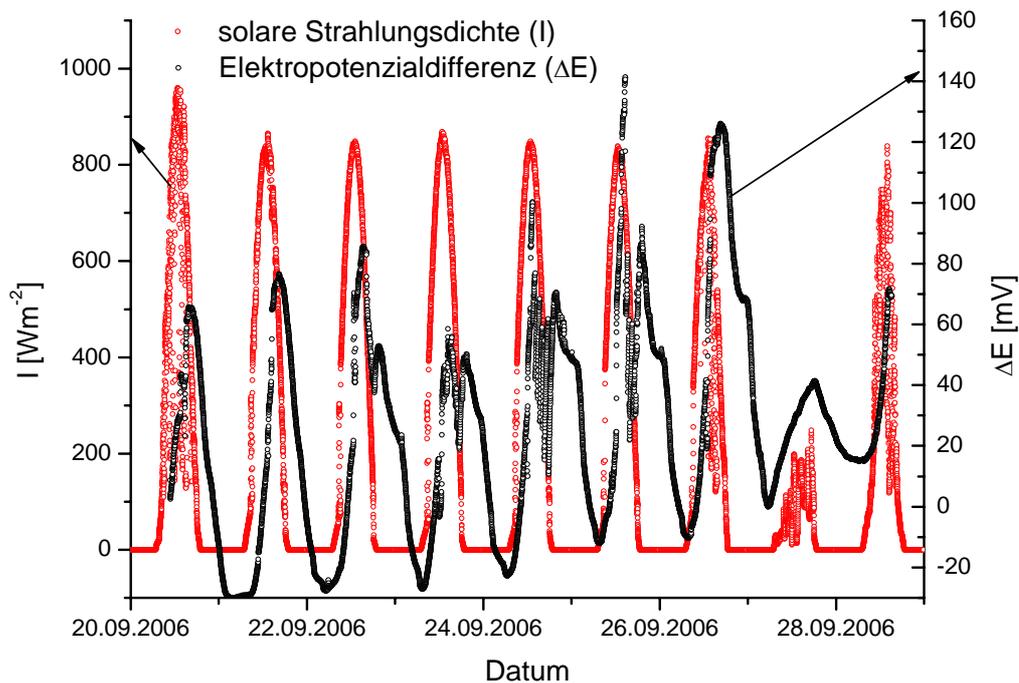


Abbildung 51: Verlauf der Potenzialdifferenz (ΔE) zwischen den Platinelektroden sowie der solaren Strahlungsdichte (I) im Zeitraum vom 20.09. - 28.09.06. Der Baum befindet sich in der vegetativen (belaubten) Phase.

Die Messungen zeigen eine eindeutige Korrelation zwischen solarer Strahlungsdichte und der an den zwei Elektroden gemessenen Potenzialdifferenz. Auffällig dabei ist jedoch, dass sich die Potenzialdifferenz mit einer deutlichen Verzögerung gegenüber der Belichtung aufbaut und auch mit Einsetzen der Dunkelheit erst verzögert wieder abklingt. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Potenzialdifferenz nicht unmittelbar von der Belichtung, sondern von einem durch die Belichtung ausgelösten Effekt abhängt. Die solare Bestrahlung stimuliert die Transpiration des Baumes, welche dann den Saftfluss im Xylem auslöst. Es ist jedoch bekannt, dass aufgrund der elastischen Wasserspeicher im Stamm der Saftfluss in der Stammbasis mit zeitlicher Verzögerung zur Transpiration einsetzt.[37, 105-108] Daher ist es wahrscheinlich, dass der Aufbau der Potenzialdifferenz mit dem einsetzenden Saftfluss korreliert ist, der wiederum elektrochemisch aktive Substanzen im Stamm hinauftransportiert. Da ein Konzentrationsunterschied elektrochemisch aktiver Substanzen eine Potenzialdifferenz zwischen den beiden Elektroden auslöst, stellt sich die Frage nach der Art dieser potenzialbestimmenden Komponenten im Saft. Elektrochemische Betrachtungen rechtfertigen die Annahme, dass die im Elektrolyten (Xylemsaft) vorhandenen Ionen (vorwiegend Ca^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^-) aufgrund ihres Redoxpotenzials in wässriger Lösung nicht potenzialbestimmend auf die Platinelektrode wirken. Allerdings ist bekannt, dass der im

Xylemsaft gelöste Sauerstoff an Platinelektroden redoxaktiv sein kann. So ist in elektrochemischen Experimenten an aktivierten Platinelektroden eine hocheffiziente Sauerstoffreduktion zu Wasser zu beobachten.[127] Die Halbreaktion dafür lautet:



Das elektrochemische Potenzial der Sauerstoffelektrode kann nach Nernst wie folgt bestimmt werden:

$$E = \underbrace{1,2288}_{E_0} - \underbrace{\frac{0,05915}{4}}_{\frac{RT}{zF}} \cdot \log \frac{a^2(H_2O)}{a(O_2) \cdot a^4(H^+)} \quad (16)$$

Hierbei sind E_0 das Standardpotenzial, z die Anzahl der beteiligten Elektronen, F Faradaykonstante und a die Aktivität der jeweiligen Komponente.

Der pH-Wert im Xylem kann zeitlich annähernd konstant angenommen werden. Daher hängt das Potenzial nur von der Sauerstoffkonzentration und der Aktivität des Wassers ab:

$$a^2(H_2O) = f_{H_2O}^2 \cdot c_{H_2O}^2 \quad (17)$$

wobei f für den Aktivitätskoeffizienten und c für die Konzentration des Wassers steht. Die Aktivität wird für reines Wasser im normalen Zustand aufgrund der hohen Konzentration des Wassers zu eins gesetzt. Da das Wasser im Xylem jedoch beim Transport unter Zugspannung geraten und somit im tensilen Zustand vorliegen kann, ist für dieses Wasser eine von eins verschiedene Aktivität anzunehmen. Die Druckdifferenz zwischen den Messpunkten (Abstand der Elektroden $\approx 5m$) ergibt sich aus dem hydrostatischen Druckunterschied sowie dem Strömungswiderstand der Leitbahnen und lässt sich zu $\Delta p \approx 1bar$ abschätzen. Aufgrund dieser geringen Druckdifferenz wird der Aktivitätsunterschied an den Messpunkten unter den vorliegenden Messbedingungen jedoch als vernachlässigbar klein angenommen, sodass die Sauerstoffkonzentration als dominierender Einflussfaktor auf die zu vermessende elektrochemische Konzentrationsdifferenz verbleibt. Mit dieser Annahme lässt sich die gemessene Potenzialdifferenz zwischen den Elektroden auf ein Konzentrationsprofil des Sauerstoffs im Xylem zurückführen, welches vom lichtinduzierten Saftfluss beeinflusst wird.

Somit lässt sich die vom Sauerstoff-Konzentrationsgradienten bestimmte Potenzialdifferenz an den Elektroden nach der folgenden Beziehung abschätzen:

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \cdot \log \frac{a_1(O_2)}{a_2(O_2)} \quad (18)$$

Die im Xylem gemessene Höhe der Potentialdifferenz weist darauf hin, dass es sich jedoch nicht um eine direkte Reduktion zu Wasser handelt, zumal die eingesetzten Platinelektroden nicht aktiviert waren. Stattdessen ist eine indirekte Reduktion über mehrere sequentielle Einelektronenschritte wahrscheinlich, über die das Potential an der Elektrode bestimmt wird. Der in Abbildung 51 präsentierte Verlauf der Potentialdifferenz zeigt eine systematische Verzögerung der Potenzialkurve gegenüber der Belichtung. In Abbildung 52 ist der typische Verlauf für zwei Tage dieses Zeitabschnitts mit unterschiedlicher Belichtungsintensität dargestellt (26.09. - 27.09.2006).

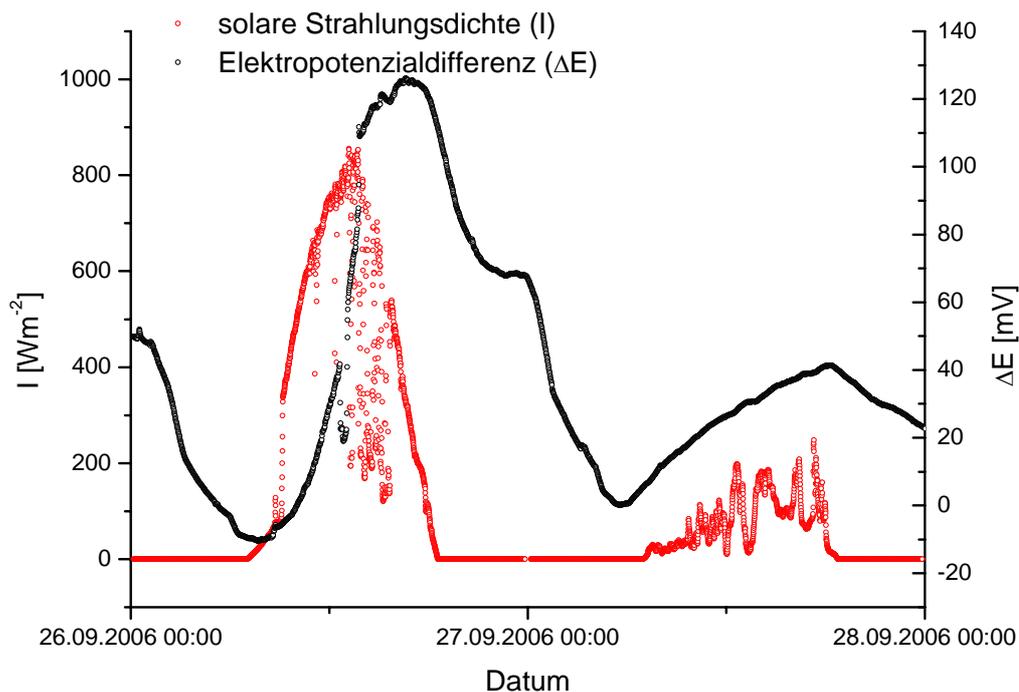


Abbildung 52: Zeitlich höher aufgelöster Ausschnitt aus Abbildung 51 (26.09. - 27.09.06)

Hier wird deutlich, dass bei geringerer Belichtungsintensität auch geringere Potentialunterschiede auftreten können. Am Beispiel des ersten Tages wird im Folgenden die Entwicklung der Potentialdifferenz auf den Sauerstofftransport im Saftfluss zurückgeführt: Zu Beginn der Belichtungsphase ist nur ein sehr kleiner Potentialunterschied messbar, der auf eine annähernd ausgeglichene Sauerstoffkonzentration an den Messpunkten hindeutet. Offen-

sichtlich ist in der Dunkelphase der Sauerstoff im Xylem aufgrund des Metabolismus des lebenden Xylemgewebes sowie des angrenzenden Kambiums auf eine gleichmäßig niedrige Konzentration abgefallen. Dieses Verhalten wurde bereits in Langzeitmessungen der Sauerstoffkonzentration im Xylem von Birken (*Betula pendula*) beobachtet.[128] Mit ansteigender Belichtung am Morgen setzt der Saftfluss ein. Da der in den Blättern generierte Transpirationssog zunächst das Wasser aus den Speichergeweben entlädt, die im oberen Stammbereich lokalisiert sind, setzt der Saftfluss an der Stammbasis, wo die untere Elektrode installiert ist, mit zeitlicher Verzögerung ein. Aus vorhergehenden Arbeiten ist bekannt, dass Wurzeln mit dem Wasser auch gelösten Sauerstoff aus dem Boden aufnehmen, der eine wichtige Rolle bei der Sauerstoffversorgung des Stammes spielt.[128-130] Mit dem zeitlich verzögert einsetzenden Saftfluss wird nun gelöster Sauerstoff in den Wasserleitbahnen aus dem Wurzelbereich hinauf in den Stamm befördert und erreicht dabei zunächst den unteren Messpunkt. Aufgrund des nun wachsenden Konzentrationsunterschieds zwischen den Messpunkten steigt die elektrochemische Potenzialdifferenz an. Ein Maximum dieser Differenz wird beobachtet, wenn der Saftfluss am Nachmittag seinen Tageshöchstwert erreicht. Aufgrund des andauernden Wassertransports im Stamm erhöht sich nun auch die Sauerstoffkonzentration am zweiten Messpunkt, sodass die Potenzialdifferenz wieder abfällt. Überlagert dazu nehmen jedoch am späten Nachmittag der Saftfluss und damit die Zufuhr von Sauerstoff ab. Beim verzögerten Ausklingen des Saftflusses in der Stammbasis tritt schließlich ein Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoffeintrag und -verbrauch bzw. radialen Abtransport (jeweils verursacht durch Metabolismus und der daraus resultierenden Diffusion von Sauerstoff aus dem Xylem) ein. Dies hat zur Folge, dass sich die Potenzialdifferenz kurzfristig auf einem konstanten Wert einpegelt (siehe Schulter im Verlauf der Potenzialdifferenz gegen 27.09.06 00:00Uhr, Abbildung 52). Nachdem in der Dunkelphase der Saftfluss auch an der Stammbasis auf Null zurückgegangen ist, wird der Sauerstoff des Xylemsafts durch den Metabolismus der umliegenden Zellen umgesetzt. Da die Sauerstoffanlieferung durch den Wassertransport im Xylem ausbleibt, baut sich nun auch die Konzentrationsdifferenz und somit der Potenzialunterschied zwischen den Elektroden ab. Mit dem vorgeschlagenen Mechanismus lässt sich der prinzipielle Verlauf der Potenzialdifferenz gut erklären. Allerdings signalisieren die an verschiedenen Tagen auftretenden Variationen der Verläufe, dass andere Parameter ebenfalls Einfluss auf das System nehmen. Hierbei sind insbesondere die Temperaturabhängigkeit des Metabolismus, der Einfluss regelbaren Spaltöffnungen auf den Saftfluss sowie die Sauerstoffdiffusion durch die Rinde des Stammes von Relevanz. Die Überlagerung dieser zeitlich veränderlichen Einflussgrößen

führt zu komplexen Variationen der aufgezeichneten Potenzialdifferenzen, die eine Unschärfe bei der Voraussage der Potenzialdifferenz auf Basis des oben präsentierten Erklärungsansatzes bedingt.

Wie in Abbildung 53 erkennbar, wurde auch im Winter eine Potenzialdifferenz gemessen, obwohl sich der Baum im unbelaubten Ruhezustand ohne signifikanten Saftfluss im Xylem befand.

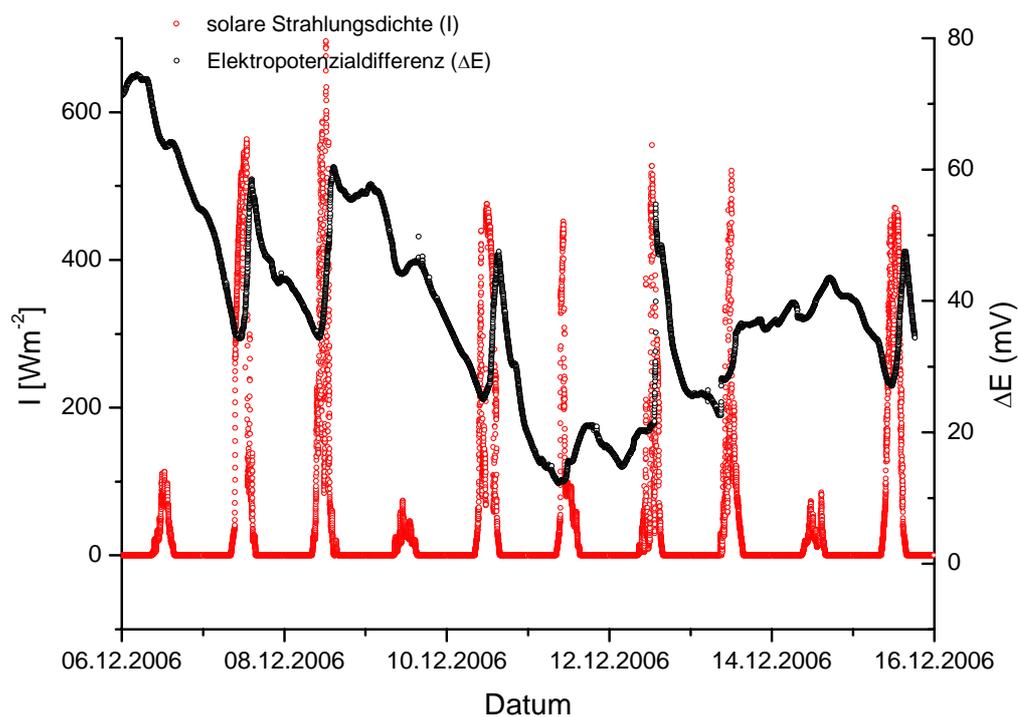


Abbildung 53: Verlauf der Potenzialdifferenz (ΔE) zwischen den Platinelektroden sowie der solaren Strahlungsdichte (I) im Zeitraum vom 06.12. - 16.12.06. Der Baum befindet sich in der Ruhephase (unbelaubt).

Die tageszeitabhängigen Schwankungen der Potenzialdifferenzen sind jedoch deutlich kleiner als im Sommer und außerdem schlechter mit dem Belichtungsmuster korreliert. Während im Sommer der Verlauf der Potenzialdifferenz eindeutig vom Saftfluss dominiert wird, spielt dieser im Winter keine nennenswerte Rolle, so dass andere, schwächere Faktoren Einfluss auf die Potenzialbildung an den Platinelektroden nehmen. Die Darstellung mit höherer Zeitauflösung in Abbildung 54 legt nahe, dass insbesondere die Erwärmung des Stammes durch die Solarstrahlung relevant für den Potenzialunterschied zwischen den Elektroden ist.

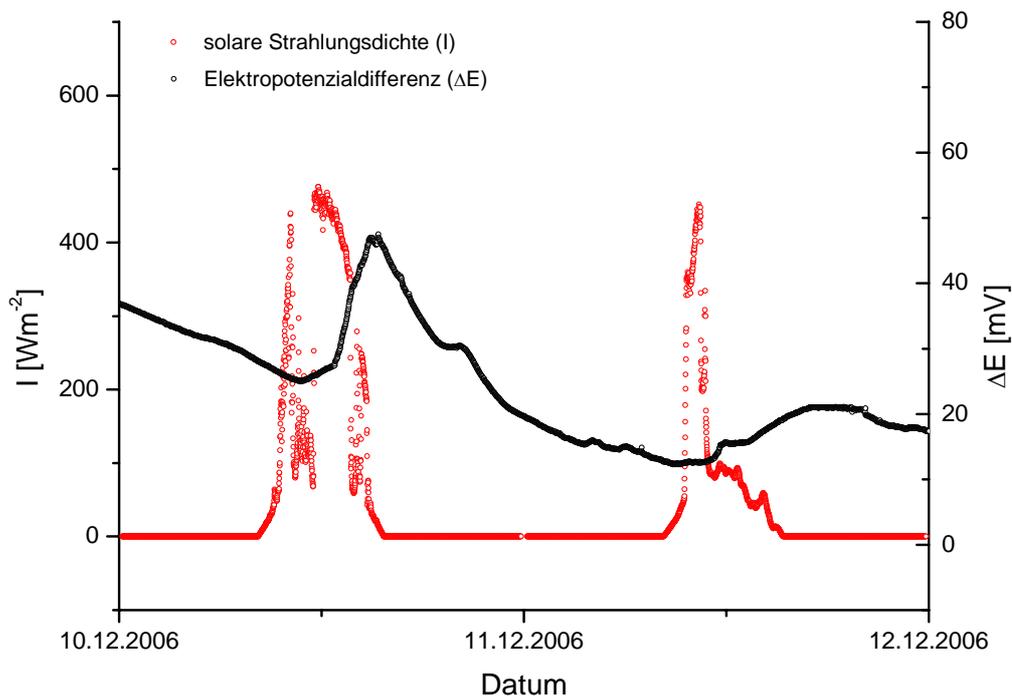


Abbildung 54: Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 53: Verlauf der Potenzialdifferenz (ΔE) zwischen den Platinelektroden sowie der solaren Strahlungsdichte (I) im Zeitraum vom 06.12. - 16.12.06. Der Baum befindet sich in der Ruhephase (unbelaubt).

Dabei kann es auch zu signifikanten Temperaturunterschieden entlang der Stammachse kommen, die möglicherweise aus Abschattungseffekten oder dem Wärmeverlust an den kälteren Boden resultieren. Durch ein vertikal ausgebildetes Temperaturprofil können temperaturabhängige Prozesse wie beispielsweise die Sauerstoffdiffusion durch die Stammrinde an Bedeutung gewinnen. Allerdings sind die unmittelbaren Folgen dieses Effekts schwierig einzuschätzen, da sich mit der Temperatur nicht nur die Löslichkeit des Sauerstoffs, sondern auch die Diffusionscharakteristik des Holzes und der Rinde, sowie die metabolische Aktivität des umliegenden Gewebes verändert. Der Vergleich der Abbildung 52 mit Abbildung 54 zeigt jedoch, dass die Zeitverzögerung der Potenzialdifferenz gegenüber dem solaren Strahlungsmuster im Winter deutlicher ausgeprägt ist. Dies wird als Indiz gewertet, dass die Potenzialdifferenz im Winter von vergleichsweise langsamen Diffusionsprozessen abhängt, wohingegen in der Vegetationsphase der konvektive Antransport von Sauerstoff die Potenziale an den Elektroden dominiert.

4.1.3 Schlussfolgerungen

Die Potenzialmessungen an der Linde haben gezeigt, dass die elektrochemischen Potenziale im Stamm wesentlich vom Saftfluss abhängen. Im Unterschied zu den in der Literatur vorgeschlagenen Erklärungsansätzen, die entweder auf vermuteten elektrokinetischen Effekten basieren oder die Anreicherung von Ionen in den Wänden der Xylemgefäße postulieren, wird die gemessene Potentialdifferenz auf Unterschiede in der Sauerstoffkonzentration des Xylems zurückgeführt. Gestützt wird diese Hypothese durch experimentelle Befunde einer Langzeitstudie an Birken (*Betula pendula*), in welcher die tageszeitlichen und saisonalen Variationen des Sauerstoffgehaltes des Xylemsaftes nachgewiesen wurden.[128]

Die Konzentrationsunterschiede zwischen den Messpunkten im Xylem und die daraus resultierenden Potentialdifferenzen an den Platinelektroden hängen demnach innerhalb der (belaubten) Vegetationsphase maßgeblich vom Sauerstofftransport im Saftfluss ab. Im Wechselspiel mit anderen Einflussgrößen, wie beispielsweise dem Metabolismus der umliegenden Zellgewebe sowie Diffusionsprozessen durch die Rinde und das Kambium des Stammes, stellt sich zwischen den Elektroden eine zeitabhängige Potentialdifferenz ein, die entscheidend vom Saftfluss geprägt wird. Im Winter hingegen ruht der Wassertransport im Xylem. Hier wurden geringe tageszeitliche Schwankungen der Potentialdifferenz registriert. Die höhere Zeitverzögerung legt nahe, dass die Potentialdifferenz hier durch langsamere, diffusive Transportmechanismen bestimmt wird.

Auf der Basis des präsentierten Erklärungsansatzes lässt sich der Verlauf der Potentialdifferenz in der Vegetationsphase plausibel beschreiben. Für die detaillierte Aufklärung dieses interessanten bioelektrischen Phänomens sind jedoch weitere Messungen notwendig. Insbesondere die Applikation einer Serie von Platinelektroden in verschiedenen Stammhöhen ist für eine umfassende experimentelle Verifizierung des vorgeschlagenen Erklärungsansatzes notwendig. Mit dieser Messkonfiguration ließen sich Informationen über den vertikalen Sauerstoffgradienten im Xylem gewinnen, die sowohl speziell wertvoll für das Verständnis der Sauerstoffversorgung des Stammes sind, als auch zur Entwicklung einer breiten Wissensbasis für den biologischen Wassertransportmechanismus beitragen.

Physikalisch-Chemische Studien zum Wassertransport

5 Demonstration des Transpirationssogs in einer Modellapparatur

5.1 Einleitung

In der Pflanzenphysiologie wird seit vielen Jahrzehnten mit großem Aufwand versucht die grundlegenden Wirkungsprinzipien des Wassertransports in Bäumen detailliert aufzuklären. Viele Untersuchungen an Bäumen werden jedoch dadurch erschwert, dass einige grundlegende physikalische Kenngrößen, wie z.B. der Xylemdruck oder die genaue hydraulische Architektur des Baumes, nicht direkt zugänglich sind.[16, 49, 52, 131] Die Zugangsschwierigkeiten sind unter anderem begründet in der morphologischen Komplexität des hydraulischen Systems, der Beeinflussung der Transportströme durch biologische Regelmechanismen sowie der Empfindlichkeit des tensilen Zustands von Wasser. Der Entwurf eines Modellsystems, an dem die physikalischen Grundprinzipien des Langstreckentransportes studiert werden können, stellt daher eine attraktive Alternative zu *in-vivo* Messungen (siehe Kapitel 3) dar. Der Aufbau dieses Systems sollte eine überschaubare Komplexität besitzen. Weiterhin müsste ein geeignetes Modell die gezielte Manipulation der wichtigsten Randbedingungen des Wassertransports gestatten sowie den direkten Zugang zu den relevanten Messgrößen, wie beispielsweise dem Wasserdruck oder den Flussraten, ermöglichen.

Beim Wasseraufstieg spielen zwei Grundmechanismen eine tragende Rolle: der Aufbau des Transpirationssogs in den porösen Verdunstungsstrukturen der Blätter sowie die Leitung des unter Zugspannung stehenden Wassers im Xylem. Die funktionellen Eigenschaften der Verdunstungs- und Leitgewebe sollten sich deshalb in abstrahierter Form in diesem Modell wiederfinden.

Ein prinzipiell geeigneter Aufbau für die Simulation des Wasseraufstiegs wurde bereits 1896 mit der Askenasy-Apparatur vorgeschlagen.[30] Das System bestand im Wesentlichen aus einem porösen Verdunstungskörper und einer langen Glaskapillare. Ein Glastrichter wurde auf die Kapillare geschmolzen und mit einer Schicht Gips ausgefüllt. Nach dem Aushärten wurde das System mit Wasser befüllt und das untere Ende der Kapillare in Quecksilber getaucht. Die Verdunstung aus der porösen Gipsschicht aktivierte zwischenmolekulare Kräfte, die den Aufstieg des Quecksilbers in der Kapillare ermöglichten. Die maximal erreichte Steighöhe der Quecksilbersäule betrug 83cm. Dies entspricht einem minimalen Absolutdruck von $p = -0,1\text{bar}$ und korrespondiert zum hydrostatischen Druck einer gezogenen Wassersäule

von 11,15m Höhe. Der Aufbau wurde später durch den Botaniker Ursprung verbessert, indem ein poröser Keramikfilter als Verdunstungskörper verwendet wurde.[132-134]

In den 20er und 30er Jahren wurde die Askenasy-Apparatur von Thut weiterentwickelt.[135] Zur Vermeidung von Kavitation wurde das System vorab sorgfältig gereinigt sowie das verwendete Wasser durch eine thermische Behandlung entgast. Um die Porengröße des Verdunstungskörpers zu verringern, wurden verschiedene Beschichtungen biologischen Ursprungs, wie Gelatine, Agar Agar oder Gummiarabikum getestet. Das beste Ergebnis wurde für einen mit Gelatine beschichteten, keramischen Verdunstungskörper dokumentiert. Die maximale Steighöhe der Quecksilbersäule betrug $h = 2,26\text{m}$. Dies entspricht einem minimalen hydrostatischen Systemdruck von $p = -2\text{bar}$ und korrespondiert zu einer Wassersäule von $h = 30,7\text{m}$. Später wurden auch erfolgreiche Versuche durchgeführt, in denen der keramische Verdunstungskörper durch abgeschnittene, belaubte Zweige ersetzt wurde.[135, 136]

Basierend auf den konstruktiven Vorschlägen aus der Literatur wurde in dieser Arbeit eine Modellapparatur für den Wasseraufstieg in Bäumen entwickelt. Es sollte gezeigt werden, dass sich die Verdunstung aus nanoporösen Strukturen prinzipiell dazu eignet Wasser in den tensilen Zustand zu versetzen. Bei der Entwicklung der Apparatur sollten potenziell geeignete Materialien sowie Konstruktionsprinzipien für technische Systeme identifiziert werden, die den Transport tensilen Wassers gestatten. Mit einem zuverlässig funktionierenden Modell wurde die Hoffnung auf weitergehende Experimente verknüpft, die neue Einsichten in die Bildungskinetik bzw. die Stabilität des tensilen Zustands ermöglichen. Der Aufbau und die Experimente an dieser Apparatur werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

5.2 Versuchsaufbau

Die wesentlichen Elemente des Versuchsaufbaus sind durch eine Glaskapillare, einen Verdunstungskörper und ein Quecksilberreservoir gegeben. Eine Prinzipskizze ist in Abbildung 55 gezeigt. Als Verdunstungskörper wurde eine Filterkerze aus porösem Glas (Typ: Robu Glasfritte Größe 5) verwendet. Um eine hermetische Ankopplung an die Glaskapillare zu realisieren, wurde die Glasfritte direkt mit dem oberen Ende der Kapillare verschmolzen. Beim Schmelzvorgang musste Luft durch die Kapillare geblasen werden, um das Verstopfen des Strömungskanals zu verhindern. Der Verdunstungskörper wurde vor jedem Steigexperiment in ein Wasserbad getaucht. Um dies zu erleichtern, wurde der Verlauf der Kapillare am oberen Ende zweimal im Winkel von 90° umgeleitet (siehe Abbildung 55). Das untere Ende der Kapillare wurde durch einen perforierten Stopfen in ein mit Quecksilber

gefülltes Gefäß eingeführt und abgedichtet. Dieses Gefäß verfügte außerdem über einen Anschluss für eine Saugpumpe, die für das Fluten der Apparatur benötigt wurde.

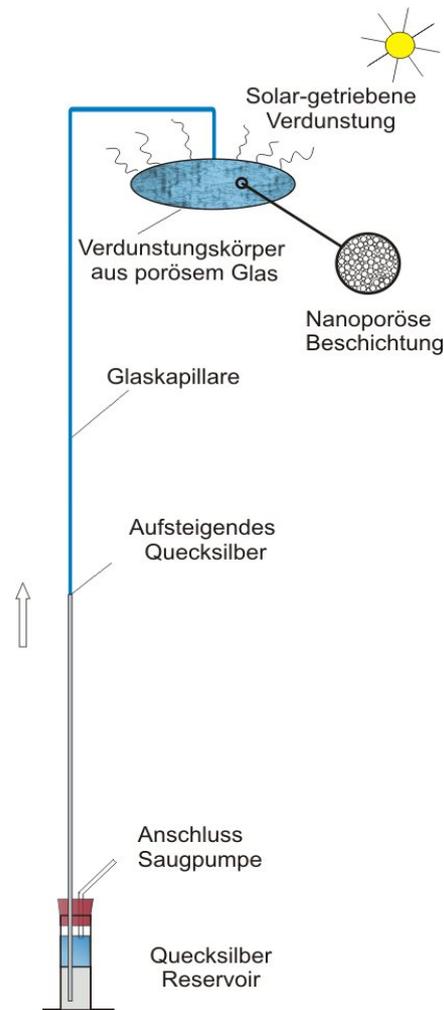


Abbildung 55: Prinzipskizze des Steigversuchs

Ein charakteristisches Merkmal des hydraulischen Systems in Bäumen besteht darin, dass der Wasserferntransport von den Wurzeln zu den Blättern in relativ großlumigen Gefäßen stattfindet, während für die Verdunstung feinste Porenstrukturen genutzt werden. Der Transport findet in vergleichsweise weiten Leitbahnen statt, da mit sinkendem Innenradius der Strömungswiderstand mit der 4. Potenz ansteigt. Dieser Zusammenhang wird durch das Gesetz von Hagen-Poiseuille wiedergeben (Gleichung (1)). Aus demselben Grund ist es sinnvoll den Transportweg für das Wasser durch die nanoporösen Verdunstungsstrukturen so kurz wie möglich zu gestalten. Dies lässt sich mit der Wahl eines grobporigen Verdunstungskörpers, dessen Oberfläche mit einer feinporigen Membran beschichtet ist, konstruktiv umsetzen. So kann das Wasser mit vertretbaren Druckverlusten zu den Verdunstungsplätzen geleitet werden. Die Oberflächen des Verdunstungskörpers müssen hydrophile Eigenschaften aufweisen, damit ein guter adhäsiver Zusammenhalt zwischen

Wasser und Porenwänden garantiert ist. Dies gilt grundsätzlich für alle Oberflächen des Systems, die mit dem Wasser in direkten Kontakt stehen.

Für den Versuchsaufbau wurden eine Reihe verschiedener Verdunstungskörper in Betracht gezogen. So wurden beispielsweise modifizierte Keramikfilter der Firma ItN-Nanovation getestet (siehe Abbildung 56). Diese normalerweise zur Trinkwasseraufbereitung bestimmten Filter bestehen aus einem porösen Keramikkörper aus Zinkoxid, dessen Oberfläche vollständig mit einer keramischen Filtermembran aus Titandioxid, mittlere Porengröße $d = 80\text{nm}$, beschichtet ist. Für den Versuch wurden zwei zylindrische Varianten der Filter gewählt, die sich durch die Anzahl der Strömungskanäle unterscheiden (1 bzw. 7).

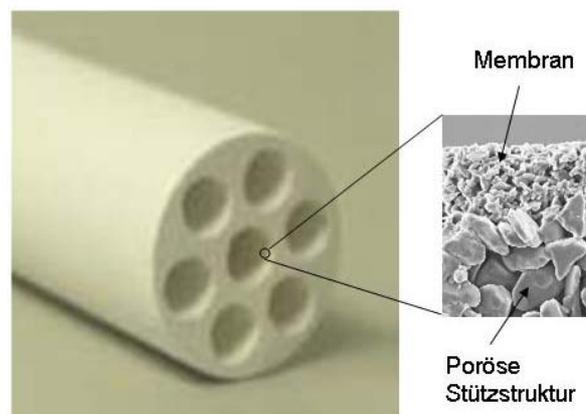


Abbildung 56: Zylindrischer Keramik-Membranfilter (Fa. ItN-Nanovation), die Vergrößerung zeigt den prinzipiellen Aufbau der membranbeschichteten Oberfläche.

Der genannte Filter ist prinzipiell als Verdunstungskörper sehr gut geeignet, jedoch traten Probleme bei der hermetischen Ankopplung an die Glaskapillare auf. Weder durch einfache Gummistopfen, wie in der Literatur vorgeschlagen [135], noch durch Verkleben mit Epoxydharz oder Keramikkleber konnte ein hermetischer Anschluss an die Kapillare realisiert werden. Idealerweise müsste der Filter direkt mit der Kapillare verschmolzen werden. Diese Option ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Keramik und Glas nicht möglich.

Als Alternative zu den Keramikfiltern wurden Flachmembranfilter (Typ Regenerated Cellulose, $D = 0,2\mu\text{m}$, Fa. Satorius) als Verdunstungskörper getestet. Dazu wurde ein Glasröhrchen mit Außengewinde an die Kapillare geschmolzen. In die Öffnung des Röhrchens wurde ein flacher Glasfilter eingepasst und hermetisch mit der Innenwand verschmolzen. Auf diesen Filter konnten Flachmembranen aufgelegt und mit einem Dichtring sowie einer Schraubkappe abgedichtet werden. Dies hat den Vorteil, dass für den Verdunstungskörper anstatt einer permanenten Membranbeschichtung kommerziell

erhältliche Membranfilter verschiedenster Porengröße verwendet und problemlos ausgetauscht werden konnten. Allerdings gelang es nicht das System hermetisch abzudichten, sodass dieser prinzipiell viel versprechende Ansatz aufgegeben werden musste.

Aus diesem Grund wurden alternative Verdunstungskörper aus porösem Glas verwendet. Dies waren Filterkerzen (Glasfritte, Typ VitraPor Kerze, Fa. Robu), die in verschiedenen Porengrößen erhältlich sind (siehe Abbildung 57). Die Filter mit der kleinsten Porengröße (Größe 5: durchschnittlicher Porendurchmesser von 1 - 1,6µm) eigneten sich am besten für den hier beschriebenen Aufbau. Diese Filterkerzen konnten direkt mit der Glaskapillare verschmolzen werden. Ein Nachteil der Glasfritten gegenüber den Keramikfiltern ist jedoch, dass sie keine mikroporöse Beschichtung auf der Oberfläche besitzen.



Abbildung 57: Filterkerze aus porösem Glas (Typ VitraPor Kerze, Fa. Robu)

Die maximale Druckerniedrigung, die durch den Kapillareffekt in den Poren erreicht werden kann, lässt sich über die in Kapitel 2 vorgestellte Beziehung (Gleichung (5)) abschätzen:

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \cos \alpha \cdot \sigma}{R}$$

Hierbei ist α der Kontaktwinkel des Wassers zur Porenwand, der durch die Hydrophilie der Porenoberfläche bestimmt wird. Bei idealer Benetzung beträgt $\alpha = 0^\circ$. Bei der Oberflächenspannung σ handelt es sich um einen tabellierten Stoffwert des nicht tensilen Wassers ($\sigma(20^\circ\text{C}) = 72,75\text{mNm}^{-1}$). R bezeichnet den Radius der Pore. Je kleiner die Pore, desto größer ist die Kapillarwirkung und die dadurch mögliche Druckabsenkung in der Kapillare. Wasser erreicht den tensilen Zustand, wenn sich die Richtung der externen Druckkräfte umkehrt.

Diese Situation ist in Abbildung 58 anhand eines wassergefüllten Gefäßes illustriert. Das Auftreten von Kavitation wird an dieser Stelle ausgeschlossen.

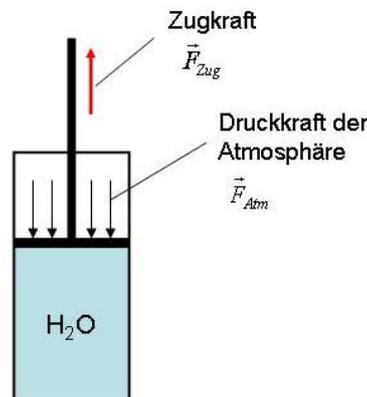


Abbildung 58: Illustration für das Erreichen des tensilen Zustand (Erläuterung siehe Text)

Auf der Wasseroberfläche ruht ein masseloser Kolben. Aufgrund des äußeren Luftdrucks p_{Atm} wird der Kolben mit der Kraft $|\vec{F}_{Atm}| = p_{Atm} \cdot A_o$ auf die Wasseroberfläche A_o gedrückt. Die Wassermoleküle erfahren also eine Druckkraft, aufgrund derer sich an der Flüssigkeitsoberfläche der atmosphärische Druck $p_{Atm}=1,013\text{bar}$ einstellt. Wird nun am Kolben mit ansteigender Kraft \vec{F}_{zug} gezogen (roter Kraftvektor), so verringert sich der Wasserdruck, bis er im Kräftegleichgewicht $\vec{F}_{Atm} = -\vec{F}_{zug}$ an der Wasseroberfläche den Wert $p = 0\text{bar}$ annimmt. Bei weiterer Verstärkung der Zugkraft geht das Wasser in den tensilen Zustand über. Die Wassermoleküle erfahren anstatt Druck- nun Zugkräfte. Die Flüssigkeit steht also unter Zugspannung. Im Experiment werden die Zugkräfte durch die Kapillarkräfte in den Poren des Verdunstungskörpers hervorgerufen.

Der Übergang zum tensilen Zustand findet, wie diskutiert, beim Absolutdruck $p = 0\text{bar}$ statt und wird erreicht, wenn der Unterdruck Δp (der Unterdruck kennzeichnet den Abstand vom Umgebungsdruck, $\Delta p = p_{Atm} - p$) den Umgebungsdruck vollständig kompensiert. In der Kapillare wird dieser Zustand erreicht, wenn die Quecksilbersäule auf die barometrische Höhe $h = 76\text{cm}$ gezogen wird. Bei idealer Benetzung sind Porenradien von $R \leq 1,5\mu\text{m}$ vonnöten, um diesen Druckwert zu erreichen. Hierbei handelt es sich um den oberen Grenzwert aller Poren, denn der Radius der größten Pore entscheidet über die Höhe des Unterdruckes, den der Verdunstungskörper aufbauen kann.

In den Steigversuchen mit der unbeschichteten Glasfritte zeigte sich, dass die Porengröße nicht klein genug war, um Wasser in den tensilen Zustand zu überführen. Die

Quecksilbersäule konnte maximal 49cm hochgezogen werden, was einem Druckabfall von $\Delta p = 0,66\text{bar}$ entspricht. Um höhere Unterdrücke mit dieser Apparatur erzeugen zu können, wurde der Verdunstungskörper mit verschiedenen Beschichtungen versehen, die den folgenden Anforderungen genügen mussten:

- gute Benetzbarkeit mit Wasser (Hydrophilie),
- Ausschluss von Rissbildungen beim Trocknen oder Tempern,
- gute Hafteigenschaften auch im feuchten Zustand,
- moderater Druckverlust, $\Delta p < 1\text{bar}$, um die Befüllung des Systems durch eine Saugpumpe zu ermöglichen (Kavitation),
- Säureresistenz und Wärmebeständigkeit bis 100°C .

Als Materialien für die Beschichtungen wurden unter anderem Titandioxid, verschiedene Levasil-Typen sowie Gelatine (20 Gew.%) getestet.

Die besten Ergebnisse wurden mit Levasil-Beschichtungen erzielt. Levasil ist ein kommerzielles Produkt der Fa. H.C. Stark, bestehend aus einer kolloidalen Dispersion aus Siliziumdioxidpartikeln. Es ist in verschiedenen Partikelgrößen von 15 - 55nm erhältlich. Die Beschichtung wurde realisiert, indem die Filterkerze vollständig in die Dispersion eingetaucht und der resultierende Film für sechs Stunden bei Raumtemperatur ausgehärtet wurde. Die resultierende Filmdicke hängt von der Viskosität der Levasil-Dispersion ab, die sich durch Verdünnung mit destilliertem Wasser steuern lässt.

Für die ersten Beschichtungen wurden die Produkttypen Levasil 50 und Levasil 100 bevorzugt, weil diese die größten Partikeldurchmesser (Levasil 50: $D = 55\text{nm}$ bzw. Levasil 100: $D = 30\text{nm}$) besitzen. Da die Partikel im Vergleich zu den durchschnittlichen Porendurchmessern der Glasfritte (1 - $1,6\mu\text{m}$) sehr klein sind, wurde die Beschichtungsprozedur wiederholt, um sukzessiv die Porengröße der Fritte zu verkleinern. Beim Auftrag der zweiten Schicht wurde auch Levasil 200 (Partikeldurchmesser 15nm) eingesetzt, um die Fehlstellen der ersten Schicht mit kleinen Partikeln auszufüllen. Die Hafteigenschaften der Levasilschicht ließen sich verbessern, indem der Verdunstungskörper nach jedem Beschichtungsschritt bei 400°C getempert wurde. Abbildung 59 und Abbildung 60 zeigen REM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen und vermitteln einen optischen Eindruck von der Struktur der Oberfläche, die in diesem Fall einfach mit Levasil beschichtet und anschließend getempert wurde. Die Grobstruktur wird durch das Granulat der Glasfritte vorgegeben, während die Poren mit Levasil-Partikeln ausgefüllt sind. Die mechanische

Stabilität war ein kritischer Punkt bei der Beschichtung. Wurde eine einzelne Schicht zu dick aufgetragen, so traten Risse beim Aushärten auf. Die Dicke einer einfachen Beschichtung war abhängig von der Viskosität der Levasil-Suspension. Als geeignetes Verdünnungsverhältnis hat sich das Mischen von einem Volumenteil Levasil zu einem Teil Wasser bewährt. Partielle Ablösungen der Beschichtung wurden gelegentlich beim Tauchen der präparierten Glasfritte in Wasser registriert. In Abbildung 59 sind Fehlstellen gekennzeichnet, die das Potenzial des Verdunstungskörpers hohe Unterdrücke in der Kapillare aufzubauen beschränken.

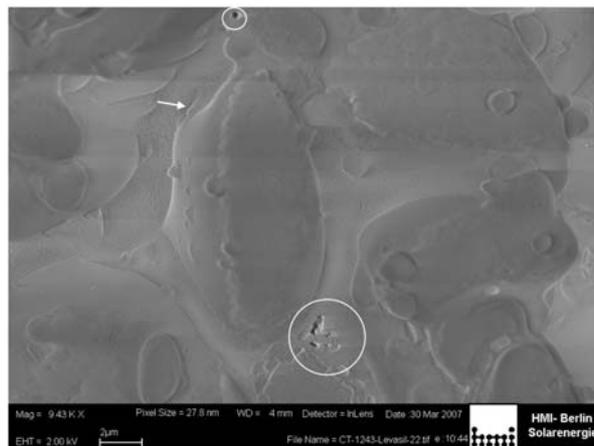


Abbildung 59: REM-Aufnahme (10000fache Vergrößerung) einer beschichteten Glasfritte der Porengröße 5. In den mit Levasil-Partikeln ausgefüllten Poren sind Mikrorisse (Pfeil) und Fehlstellen (Kreise) hervorgehoben.

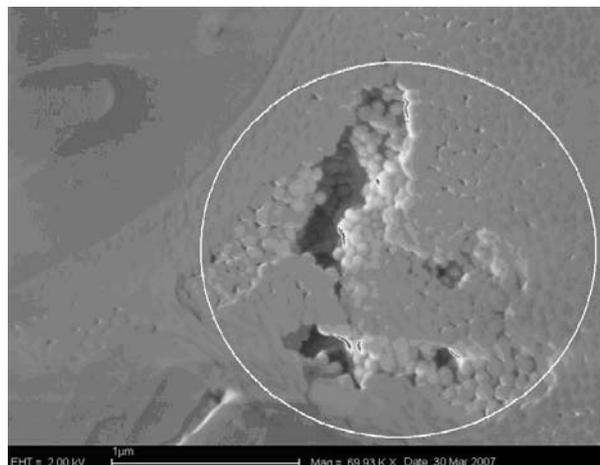


Abbildung 60: Vergrößerte Aufnahme der unteren Fehlstelle in Abbildung 59 mit 70000facher Vergrößerung. Deutlich erkennbar sind hier die einzelnen Levasil Partikeln.

Als Analogon zu den Wasserleitbahnen des Xylems wurde im Modellsystem eine Glaskapillare mit einer Länge von $L = 2,60\text{m}$ und einem Innendurchmesser von $D = 0,6\text{mm}$ verwendet. Dies entspricht der Größenordnung großlumiger Xylemgefäße wie sie beispielsweise bei Lianen zu finden sind.[137, 138] Allerdings stellen die glatte,

unstrukturierte Innenwand der Kapillare sowie der durchgehende zylindrische Strömungskanal eine starke Abstraktion des Xylems dar.

Die Standardlänge für Kapillaren beträgt 1,50m. Längere Kapillaren sind nicht kommerziell erhältlich und müssen deshalb stückweise zusammengesetzt werden. Das Zusammenfügen erfolgt durch trichterförmiges Auftreiben und anschließendes Verschmelzen der Kapillarenden. Es ergibt sich eine Verbindungsstelle mit leicht geweitetem Innendurchmesser, deren Qualität vom handwerklichen Geschick des Glasbläfers abhängt. Die zusammengesetzten Kapillaren sind aufgrund ihrer großen Länge bruchanfällig und müssen vor starken mechanischen Einwirkungen geschützt werden.

Als Quecksilberreservoir diente ein zylindrisches Glasgefäß mit einer Hauptöffnung mit Standardschliff und einem Seitenanschluss, an dem die Saugpumpe angeschlossen war. In die Hauptöffnung wurde die Kapillare eingeführt und mit Hilfe eines perforierten Stopfens abgedichtet.

5.3 Versuchsdurchführung

Der Ablauf eines Steigexperiments kann prinzipiell in Vorbereitungs- und Steigphase gegliedert werden. Dies ist in der Prinzipskizze in Abbildung 61 illustriert.

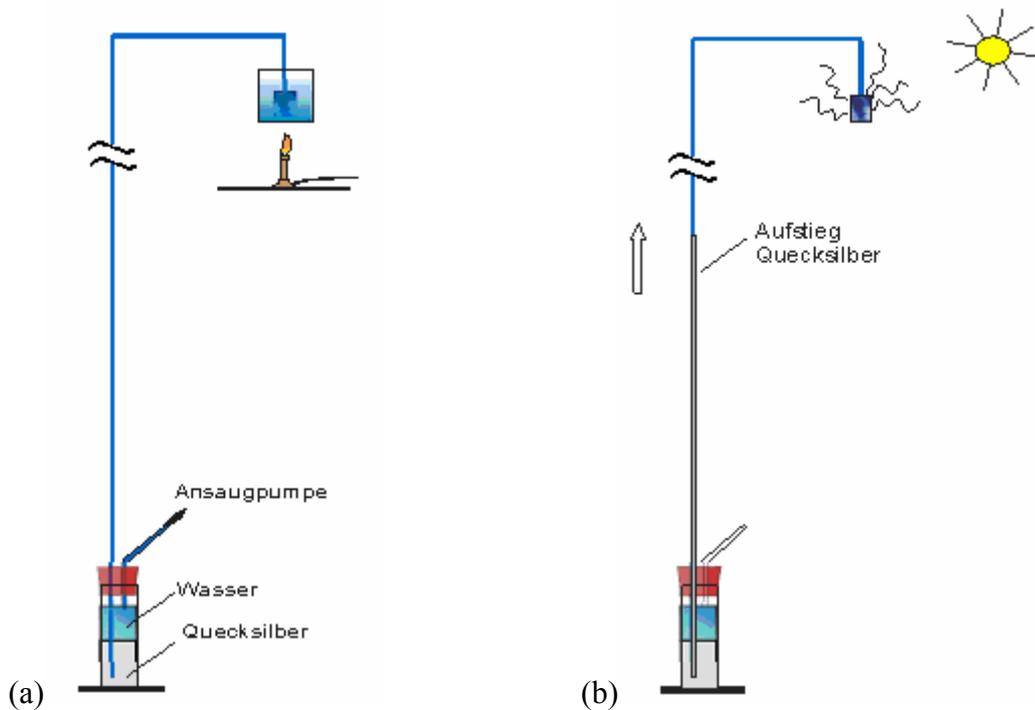


Abbildung 61: Skizze des Versuchsaufbaus eines Steigexperiments: a) Vorbereitungsphase; b) Steigphase

Zur Vorbereitung eines Steigversuches müssen zunächst die Oberflächen des Systems von Kavitationskeimen befreit werden. Das System wird dazu mit Schwefelsäure geflutet und anschließend mehrfach mit destilliertem Wasser bis zum Erreichen des pH-Werts 7 gespült. Zum Fluten bzw. Spülen des Systems wird der Verdunstungskörper in die jeweilige Flüssigkeit getaucht, die mit Hilfe der Vakuumpumpe in den Teststand gesaugt wird. Anschließend erfolgt die Befüllung der Kapillare, bei der der Verdunstungskörper für einen Zeitraum von einer Stunde in ein siedendes Bad mit destilliertem Wasser getaucht wird. Abschließend wird das Wasserbad abgekühlt und die Flüssigkeit mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe in die Kapillare gesaugt. Ist das System vollständig und blasenfrei geflutet, kann das Experiment gestartet werden:

Der Wasserbehälter, in den der Verdunstungskörper getaucht ist, wird entfernt und die Saugpumpe vom System entkoppelt. Nun beginnt die Verdunstung, deren Intensität durch das Zuschalten eines Föns erhöht werden kann. Am Verdunstungskörper entsteht nun ein Transpirationssog, durch den die Wassersäule in der Kapillare nach oben gezogen wird. Da das untere Ende der Kapillare jedoch ins Quecksilberreservoir getaucht ist, wird nun

Quecksilber von der Kapillare angesaugt. Quecksilber hat eine sehr viel höhere Dichte als Wasser, daher ist der Aufstieg des Quecksilbers Ausdruck des zunehmenden Transpirationssogs. Der durch die Verdunstung generierte Unterdruck lässt sich wie bei einem Barometer direkt über die Höhe der Quecksilbersäule bestimmen ($\Delta p = g \cdot \rho_{\text{Hg}} \cdot H$).

Aufgrund der Abwesenheit von Kavitationskeimen ist es möglich, das Wasser unter Dampfdruck bis in den metastabilen, negativen Druckbereich hinein zu dehnen, ohne dass es zur Gasblasenbildung (Kavitation) und damit zum Reißen der Wassersäule kommt. Mit ansteigender Zugspannung im Inneren der Kapillare werden jedoch Kavitationsereignisse immer wahrscheinlicher. In einer kritischen Höhe, die von verschiedenen experimentellen Parametern abhängt, kommt es schließlich zum plötzlichen Abriss der Wasser-Quecksilbersäule. Während des Versuches wird der Aufstieg der Quecksilbersäule beobachtet und der maximale Stand dokumentiert, der unmittelbar vor dem Auftreten der Kavitation beobachtet wird. Anschließend befindet sich das System im Endzustand: die Kapillare enthält nun Wasser, Gas und Quecksilber in getrennten Phasen. Die Quecksilbersäule ist auf ein Niveau gefallen, das dem Dampfdruck des Wassers entspricht.

Um das Experiment erneut durchzuführen, genügt es den Wasserdampf und das Quecksilber mit Hilfe der Saugpumpe aus der Kapillare zurück ins Reservoir zu ziehen. Dabei muss der Verdunstungskörper abermals in präpariertes Wasser getaucht sein. Nachdem das System auf diese Weise wieder vollständig geflutet ist, kann der Verdunstungsvorgang erneut gestartet werden.

5.4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

In den Experimenten mit der vorgestellten Modellapparatur ist es gelungen den Aufbau des Transpirationssogs in Pflanzen zu demonstrieren. Die Verdunstung aus einer mikroporösen, hydrophilen Struktur wurde genutzt, um Kapillarkräfte zu aktivieren, die für den Aufbau der Zugspannung im Wasser verantwortlich sind. Es konnten Unterdrücke von mehr als $\Delta p = 1,013\text{bar}$ erzeugt und somit das Wasser der Kapillare in den tensilen Zustand überführt werden. Der hydrostatische Druckabfall im System wird durch das Hinaufziehen der Quecksilbersäule signalisiert. Die höchsten Unterdrücke wurden erzielt, als beschichtete Glasfilterkerzen als Verdunstungskörper eingesetzt wurden. Die Steighöhen für die Quecksilbersäule in den Versuchen mit verschiedenen Levasil- bzw. Gelatine-Beschichtungen sind in Tabelle 2 dokumentiert.

Tabelle 2: Dokumentation der generierten Unterdrücke bei den Steigversuchen

Datum	H [cm]	Δp [bar]	Beschichtung
25.10.2006	49	0,653	Keine
26.10.2006	54	0,719	Levasil 100 (1x)
27.10.2006	55	0,733	Levasil 100 (2x)
30.10.2006	56	0,746	Levasil 100 (3x)
31.10.2006	57	0,759	Levasil 100 (3x)
31.10.2006	65	0,866	Levasil 100 (3x)
01.11.2006	57	0,759	Levasil 100 (3x)
02.11.2006	70	0,932	Levasil 100 (3x)
03.11.2006	60	0,799	Levasil 100 (3x)
03.11.2006	110	1,465	Levasil 100 (3x)
06.11.2006	128	1,705	Levasil 100 (3x)
11.12.2006	98	1,305	Levasil 100 (1x)
12.12.2006	80	1,066	Levasil 100 (1x)
12.12.2006	88	1,172	Levasil 50(1x)
09.01.2007	120	1,599	Lev. 50 (1x)+ 100 (1x)
10.01.2007	112	1,492	Lev. 50 (1x)+ 100 (1x)
10.01.2007	111	1,479	Lev. 50 (1x)+ 100 (1x)
10.01.2007	129	1,718	Lev. 50 (1x)+ 100 (1x)
11.01.2007	121	1,612	Lev. 50 (1x)+ 100 (1x)
11.01.2007	116	1,545	Lev. 50 (1x)+ 100 (1x)
12.01.2007	66	0,879	Levasil 100 (1x)
15.01.2007	73	0,972	Levasil 100 (1x)
15.01.2007	86	1,146	Levasil 100 (1x)
17.01.2007	89	1,186	Levasil 100 (1x)
17.01.2007	70	0,932	Levasil 100 (1x)
17.01.2007	88	1,172	Levasil 100 (1x)
18.01.2007	105	1,399	L 100+ L200
19.01.2007	112	1,492	L 100+ L200

Datum	H [cm]	Δp [bar]	Beschichtung
19.01.2007	120	1,599	L 100+ L200
19.01.2007	115	1,532	L 100+ L200
22.01.2007	60	0,799	L 100+ L200 (2x)
23.01.2007	98	1,305	L 100+ L200 (2x)
23.01.2007	130	1,732	L 100+ L200 (2x)
23.01.2007	112	1,492	L 100+ L200 (2x)
24.01.2007	60	0,799	L 100+ L200 (3x)
24.01.2007	76	1,012	L 100+ L200 (3x)
24.01.2007	78	1,039	L 100+ L200 (3x)
30.01.2007	93	1,239	L 100+ L200 (3x)
30.01.2007	120	1,599	L 100+ L200 (3x)
13.02.2007	115	1,532	L50 (2x)+ L200
28.02.2007	108	1,439	Gelatine (1x)
01.03.2007	86	1,146	Gelatine (1x)
01.03.2007	109	1,452	Gelatine (2x)

Das beste Ergebnis wurde mit einem Verdunstungskörper erreicht, der zunächst mit Levasil 100 und anschließend zweimal mit Levasil 200 beschichtet wurde. Die maximale Höhe der Quecksilbersäule betrug bei diesem Experiment $h = 1,30\text{m}$. Dies korrespondiert zu einem Druckabfall des Wassers von $\Delta p = 1,73\text{bar}$ am höchsten Punkt der Kapillare. Beim Umgebungsdruck von $p = 1\text{atm} = 1,013\text{bar}$ beträgt der Absolutdruck an dieser Position somit $p = -0,72\text{bar}$. Das negative Vorzeichen signalisiert, dass das Wasser unter Zugspannung steht und somit aus thermodynamischer Sicht in die Domäne einer metastabilen, überhitzten Flüssigkeit eingetreten ist.

Die in den Experimenten erreichte maximale Steighöhe der Quecksilbersäule liegt allerdings noch deutlich unter dem von Thut dokumentierten Spitzenwert von $h = 2,20\text{m}$. [135] Im Vergleich zu typischen Druckverhältnissen im Xylem von Bäumen ($-20\text{bar} \leq p_{\text{Xylem}} \leq -30\text{bar}$ [6, 45, 46, 139]) erscheint jedoch auch dieser Wert noch klein. Die Natur hat offensichtlich im Laufe eines evolutionären Entwicklungsprozesses das hydraulische System der Bäume derartig optimiert, dass der Wassertransport fern vom Phasengleichgewichtszustand des Wassers zuverlässig funktioniert. Der Versuch, ähnliche Transportzustände mit einem einfachen künstlichen Modellsystem im Labor zu erzeugen, stößt schon bei vergleichsweise geringen Systemdrücken an Stabilitätsgrenzen. Vor diesem Hintergrund erscheint der biologische Fördermechanismus als beeindruckende Entwicklungsleistung der Natur. Ein Erklärungsansatz für die erstaunliche Stabilität der Wasserförderung liegt in der Natur des Transportprozesses. Wie bereits für die biologischen Experimente diskutiert, trägt der Wassertransport in Bäumen wesentliche Charakterzüge der Selbstorganisation (siehe Abschnitt 3.4), die ein grundlegendes Prinzip des Lebens darstellt. Der thermodynamische

Zustand eines lebenden Organismus ist weit entfernt vom Gleichgewicht mit der Umwelt. Die im Organismus ablaufenden biochemischen Prozesse sind mit einem permanenten Energiedurchfluss und hohen Entropieproduktionsraten verbunden. Die generierte Entropie wird jedoch exportiert, wodurch der hohe Ordnungszustand und die thermodynamische Distanz des Systems zum Gleichgewicht aufrechterhalten werden kann. Innerhalb eines bestimmten Parameterraumes, dessen Grenzen von der Toleranz des Organismus gegenüber Variationen der Umweltparameter abhängt, können selbstorganisierte Prozesse mit hoher Stabilität fernab vom Gleichgewichtszustand ablaufen.

Die stabilisierenden Mechanismen der Selbstorganisation eröffnen den Bäumen die Möglichkeit, innerhalb bestimmter Grenzen den Wassertransport in einer solchen thermodynamischen Domäne stabil zu realisieren, in der sich Systeme ohne Selbstorganisation hochgradig metastabil verhalten. Werden jedoch die Grenzen für bestimmte Parameter, wie Druck (Trockenstress) und Temperatur (Frost) überschritten, treten auch hier gehäuft Instabilitäten (Kavitation) auf, die den Transport zusammenbrechen lassen.

Auf der Basis dieser Überlegungen lässt sich für die diskutierten Experimente ableiten, dass die Limitierung der Unterdrücke in der Kapillare auf ein sehr viel geringeres Niveau als im Xylem zum großen Teil die Konsequenz fehlender Selbstorganisation ist. Die morphologischen Parameter im Modellsystem sind offenbar nicht geeignet, um selbstorganisierte Systemzustände zuzulassen.

Es gibt jedoch auch einige offensichtliche technische Details, die unabhängig vom Auftreten der Selbstorganisation die Höhe des Transpirationssogs begrenzen. Bei den Versuchen mit dem Verdunstungskörper aus porösem Glas stellte die Qualität der Levasil-Beschichtung einen limitierenden Faktor dar. Das Auftreten mechanischer Fehlstellen in Form von Mikrorissen oder partiellen Absprengungen ist eine Quelle für Gaskeime. Beim Aufbau von Zugspannung kann Luft durch diese Fehlstellen eindringen, woraufhin das System instantan kavitiert. Das Beschichten des Verdunstungskörpers mit einer hochwertigen Membran, die eine strenge Definition der Porengröße garantiert, würde hier Abhilfe schaffen. Dazu müssten jedoch alternative Beschichtungstechnologien, wie z.B. die Chemical Vapour Deposition (CVD), angewendet werden. Solche Technologien standen für die Präparation im Labor jedoch nicht zur Verfügung. Eine weitere Schwachstelle des Systems ist die starke morphologische Abstraktion des Xylems durch eine einzelne Kapillare. Während im Xylem durch die Kompartimentierung der Leitgefäße und durch Absicherung mit Tüpfeln der Einfluss von Embolien lokal begrenzt bleibt, stellt Kavitation im Modellsystem ein katastrophisches Ereignis dar, durch das die Saugspannung augenblicklich zusammenbricht.

Das Fehlen einer ausgefeilten Sicherheitsstrategie macht eine minutiöse Reinigungsprozedur der Kapillare sowie das Entgasen des Wassers erforderlich.

Trotz der genannten Beschränkungen ist die Apparatur sehr gut geeignet, um das Wirkungsprinzip des Wassertransports in Bäumen zu demonstrieren. Da das System mit der Quecksilbersäule ähnlich wie ein Barometer funktioniert, lässt sich der Aufbau der Zugspannung unmittelbar verfolgen und der Systemdruck direkt ablesen.

Die gesammelten konstruktiven Erfahrungen ermöglichen beim Einsatz entsprechender Beschichtungsstrategien eine weitere Optimierung der Apparatur, die noch höhere Zugspannungen in der Kapillare erwarten lässt. Sollte dies gelingen, ergeben sich potenziell neue Möglichkeiten den Aufbau von Zugspannungen spektroskopisch zu untersuchen. Der optische Zugang zum tensilen Wasser in der Kapillare erfordert dann jedoch eine geeignete konstruktive Modifizierung.

Eine weitere interessante Aufgabe für die Zukunft sind Stabilitätsuntersuchungen des tensilen Zustands in der Kapillare in Abhängigkeit diverser morphologischer Parameter sowie von der Höhe der realisierten Zugspannung.

6 Thermogravimetrische Untersuchung der Wasserverdunstung unter Infrarotbestrahlung

6.1 Motivation und Aufgabenstellung

Pflanzen haben sich im Laufe der Evolution an die Temperaturen angepasst, die auf der Erdoberfläche auftreten. Sie können im gesamten atmosphärischen Temperaturbereich von -89°C bis 58°C überleben.[63] Beeindruckende Beispiele für thermische Widerstandsfähigkeit liefern einige Wüstenkakteen, deren Gewebe kurzzeitige Oberflächentemperaturen von bis zu 70°C tolerieren.[65] Der optimale Temperaturbereich für die Photosynthese liegt bei den meisten Pflanzen jedoch zwischen $20 - 30^{\circ}\text{C}$, kritisch wird es bei Blatttemperaturen um die 40°C . Bei noch höheren Temperaturen treten zunehmend Hitzeschäden auf, die sich typischerweise in einer veränderten Proteinsynthese äußern, bei der Hitzeschockproteine gebildet werden. Dies kann schließlich zum Zelltod und zur Ausbildung von nekrotischem Gewebe führen.[63] Aus diesem Grund müssen Pflanzen ihre Blätter vor Überhitzung schützen. Dies wird zum einen durch die optischen Eigenschaften der Blätter realisiert, zum anderen trägt der Verdunstungsstrom zur Kühlung der Blätter bei. Die Temperatur der Blätter hängt sehr wesentlich von deren Strahlungsbilanz ab. Abbildung 62 zeigt das Absorptionsverhalten eines Walnussblattes über den Wellenlängenbereich von 200 bis 2000nm.

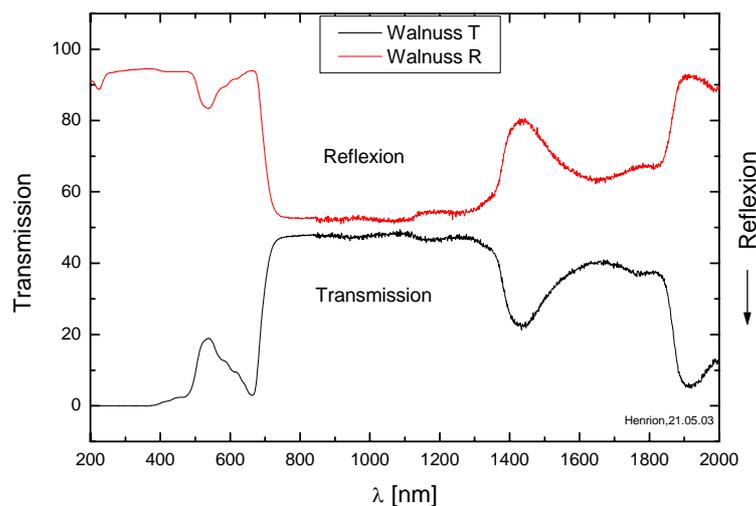


Abbildung 62: Optische Charakterisierung eines Walnussblattes. Der Anteil zwischen den Kurven der Transmission und Reflexion entspricht der wellenlängenabhängigen Absorption (Quelle: [140]).

Für die starke Absorption im sichtbaren Lichtbereich (400 - 700nm) sind hauptsächlich die Photosynthese-Pigmente verantwortlich. Das deutliche Absorptionsminimum bei 550nm

spiegelt die geringe Absorption des Chlorophylls bei dieser Wellenlänge wider, die für die grüne Farbe der Blätter verantwortlich ist. Von 700 bis 1300nm wird nur sehr wenig Strahlungsenergie vom Blatt aufgenommen. Ein großer Teil der solaren Energie wird in diesem Wellenlängenbereich eingestrahlt. Dieses Licht kann jedoch nicht von der Photosynthese verwertet werden. Durch die geringe Absorption in diesem Wellenlängenbereich wird eine starke Aufheizung der Blätter durch die Infrarotstrahlung vermieden.[65]

Infrarotstrahlung mit Wellenlängen $\lambda > 1900\text{nm}$ wird hingegen wieder fast vollständig von den Blättern absorbiert. Dieses Verhalten führt jedoch nicht zu einer Aufheizung, da die solare spektrale Bestrahlungsstärke in diesem Bereich sehr gering ist.[93]

Interessanterweise zeigen die Blätter ein Absorptionsmaximum bei 1450nm, einer Wellenlänge, bei der es noch einen signifikanten solaren Energieeintrag gibt. Dieses Maximum wird durch eine Absorptionsbande des Wassers (1470nm) verursacht, bei der die Wassermoleküle eine kombinierte Streck- und Biegeschwingung ausführen.[8]

In dieser Untersuchung sollte geklärt werden, ob das Absorptionsverhalten der Blätter Ausdruck einer optimierten Wasserverdunstung ist. Es ist denkbar, dass der solare Energieeintrag bei 1470nm einen Verdunstungsvorgang auslöst, welcher nicht rein thermischer Natur ist, sondern die Züge eines Quantenprozesses trägt. Ein solcher Vorgang würde es der Pflanze ermöglichen auch bei niedrigen Temperaturen einen intensiven Wassertransport aufrecht zu erhalten. Diese These soll mit Hilfe der folgenden Betrachtungen über die Temperaturabhängigkeit von thermischen bzw. Quantenprozessen verdeutlicht werden.

Der Wassertransport in den Bäumen ist das Resultat eines Energiewandlungsprozesses, bei dem ein Teil der eingestrahnten Sonnenenergie in mechanische Pumparbeit umgewandelt wird. Wird Arbeit durch einen thermischen Prozess gewonnen, so ergibt sich der maximale Wirkungsgrad η_{th} als Quotient von Nutzen und Aufwand in der Form:

$$\eta_{th} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \cdot I_{net}}{I_s} \quad (19)$$

Hier ist der Nutzen des solargetriebenen thermischen Umwandlungsprozesses als die maximal gewinnbare Arbeit definiert, die durch das Produkt aus absorbierter Nettostrahlung I_{net} und

Carnot-Faktor $\left(1 - \frac{T}{T_0}\right)$ gegeben ist. Die eingestrahlte Solarenergie I_s entspricht dem

Aufwand. Der Carnot-Faktor zeigt an, dass die Effizienz thermischer Prozesse eine Funktion der Temperatur ist. Bei konstanter Temperatur T_0 des unteren Wärmereservoirs erhöht sich

die Effizienz der Energieumwandlung mit steigender Arbeitstemperatur T . Wird Pumparbeit durch einen Quantenprozess gewonnen, so lässt sich der Wirkungsgrad durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\eta_q = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\mu \cdot I_{net}}{I_s} \quad (20)$$

Hier wird die Effizienz des Wandlungsvorgangs nicht durch den Carnot-Faktor bestimmt, sondern durch den Anteil μ der Photonenenergie, welcher in nützliche Anregungsenergie gewandelt wird. Auch μ ist eine Funktion der Temperatur, aber im Unterschied zu den thermischen Prozessen sinkt die Effektivität von Quantenprozessen mit steigender Temperatur.

Durch die Kombination eines thermischen Prozesses mit einem Quantenprozess lässt sich der Wirkungsgrad der Umwandlung erheblich steigern:

$$\eta_q = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \cdot (1 - \mu) \cdot I_{net} + \mu \cdot I_{net}}{I_s} = \frac{\left(\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \cdot (1 - \mu) + \mu\right) \cdot I_{net}}{I_s} \quad (21)$$

Dieser Zusammenhang ist qualitativ in Abbildung 63 aufgezeigt:

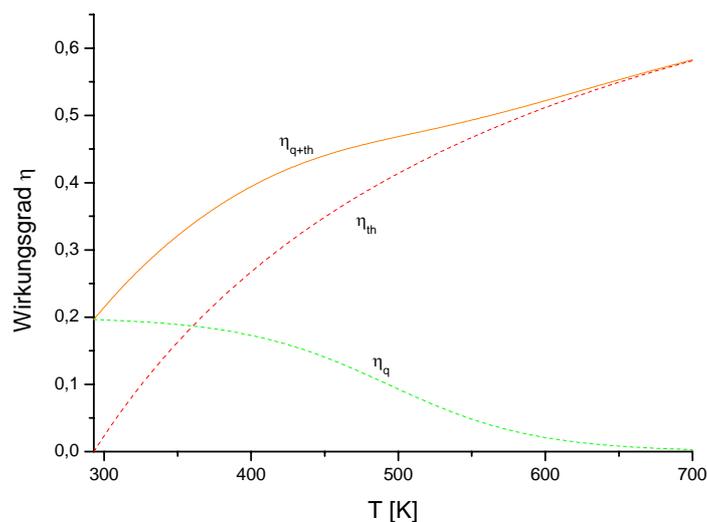


Abbildung 63: Qualitative Effizienzverläufe von thermischen (η_{th}) und Quantenprozessen (η_q) bzw. der Kombination beider Prozesse (η_{q+th})

Es wird deutlich, dass sich besonders bei niedrigen Temperaturen die Kombination der Prozesse aufgrund des unterschiedlichen thermischen Verhaltens effizienzsteigernd auswirkt. Bäume könnten von dieser Effizienzsteigerung profitieren, da sich auf diese Weise auch bei niedrigen Temperaturen ein effizienter Wassertransport aufrechterhalten lässt.

Ein energetischer Überschlag zeigt, dass die Energie eines Photons mit $\lambda = 1470\text{nm}$ theoretisch ausreicht, um ein Wassermolekül zu verdampfen:

Die Energie eines Photons der Wellenlänge 1470nm lässt sich aus dem Planckschen Wirkungsquantum h der Lichtgeschwindigkeit c und der Wellenlänge λ berechnen:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = 13,5132 \cdot 10^{-20} \text{ J} \quad (22)$$

Die Verdampfungsenthalpie für einzelnes Wassermolekül ergibt sich aus dem Quotienten der molaren Verdampfungsenthalpie ΔH_V und der Avogadro-Konstanten N_A und beträgt bei $T = 25^\circ\text{C}$:

$$\frac{\Delta H_V}{N_A} = 7,3 \cdot 10^{-20} \text{ J} \quad (23)$$

Der Vergleich mit der Energie des Photons signalisiert, dass bei der Absorption eines infraroten Lichtquants durch ein einzelnes Wassermolekül ausreichend Energie für den Phasenwechsel dieses Moleküls zur Verfügung steht.

In dieser Arbeit wurde mittels thermogravimetrischer Methoden überprüft, ob sich der diskutierte verdunstungssteigernde Quanteneffekt experimentell belegen lässt.

Die Durchführung und Ergebnisse dieser Experimente werden in den folgenden Abschnitten dargestellt.

6.2 Experimentelle Methode

Die Wasserverdunstung reagiert sensibel auf atmosphärische Parameter wie Luftfeuchte und Temperatur. Um den Einfluss von Infrarotstrahlung auf die Verdunstungsrate zu untersuchen, ist es daher notwendig unter einer definierten Atmosphäre zu arbeiten. Dies wurde in einem Thermogravimetriesystem (Typ STA 409, Fa. Netzsch) realisiert. Abbildung 64 zeigt den Versuchsaufbau der Messung.

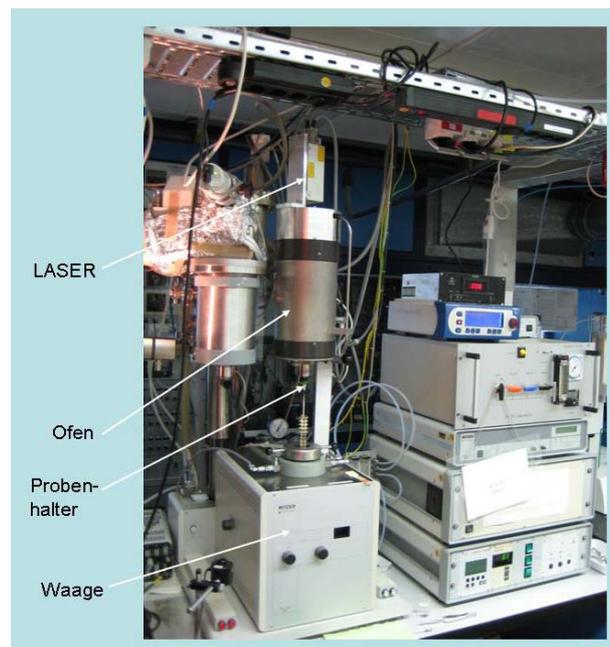


Abbildung 64: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Wasserverdunstung

Das Gerät besitzt einen beheizbaren Probenraum, der mit Gas durchströmt werden kann. Der Probeniegel steht auf einer Präzisionswaage und ist mit einem Sensor ausgestattet, der die Proben temperatur erfasst. In den Experimenten wurden 100mg Wasser in die Probeniegel gefüllt und die Wasseroberfläche mit einem IR-Laser ($\lambda = 1450\text{nm}$, Lynx Laser System, 1470, FA Sacher) optisch angeregt. Der Laser wurde über dem Probenraum fixiert, so dass der Lichtstrahl durch eine Bohrung in den Probenraum eingekoppelt und auf die Oberfläche der Wasserprobe gerichtet werden konnte. Die korrekte Ausrichtung des Lasers wurde mit Hilfe des Temperatursensors im Probenhalters überprüft. Um konstante Bedingungen für den Abtransport des Wasserdampfes zu gewährleisten, wurde der Probenraum mit einem Gasvolumenstrom von $750\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ trockener, synthetischer Luft gespült. Die Probeniegel mit einem Innendurchmesser von 6mm wurden mit 100mg destilliertem Wasser bestückt. Für die Verdunstung ergibt sich somit eine Wasseroberfläche von 28mm^2 . Während des

Verdunstungsvorganges wird der Masseverlust der Probe über die Zeit aufgezeichnet. Aus der ersten zeitlichen Ableitung dieser Massefunktion ergibt sich der Verdunstungsstrom.

Bei den Experimenten wurde folgende Messstrategie angewendet: Zunächst wurden die Verdunstungsraten der Wasserproben bestimmt. Anschließend wurden Referenzversuche durchgeführt, in denen geprüft wurde, ob die Steigerung der Verdunstungsraten durch einen Quanteneffekt hervorgerufen wird. Bei den Referenzversuchen wurde die Verdunstung mit sichtbarem Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 658\text{nm}$ und durch Temperieren des Ofens stimuliert. In abschließenden Referenzversuchen erfolgte wiederum eine Bestrahlung mit dem IR-Laser. Hierbei wurde jedoch die Erwärmung der Probe minimiert, indem die Einstrahlung auf kurze Intervalle reduziert wurde.

6.3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen präsentiert.

6.3.1 Stimulation der Verdunstung mit IR-Licht

Die IR-Laserbestrahlung bei den Verdunstungsexperimenten wurde mit optischen Leistungen von 20 bzw. 30mW durchgeführt. Die Einstellung der Leistung erfolgte über die Regelung des Diodenstroms und wurde mit einem Photometer (Broadband Power Energy Meter, Fa. Melles Griot) überprüft. Die Verdunstung läuft an der 28mm^2 großen Oberfläche der Wasserprobe ab. Bei Umrechnung des optischen Leistungseintrags auf die Oberfläche der Probe ergeben sich durchschnittliche Strahlungsdichten von 0,071 bzw. $0,106\text{Wcm}^{-2}$. Durch die gewählten Leistungen liegen die Strahlungsdichten in der gleichen Größenordnung wie die solare Strahlungsdichte auf der Erdoberfläche ($I = 0,08\text{Wcm}^{-2}$ bei senkrechter Einstrahlung auf Meeresniveau).

Vor jedem Experiment wurde die korrekte Ausrichtung des Laserstrahls mit Hilfe des Temperatursensors überprüft. Anschließend wurden 100mg destilliertes Wasser in den Probeniegel gegeben, der Ofenraum geschlossen und mit synthetischer Luft gespült. Nach der Einstellung stationärer atmosphärischer Bedingungen wurde für 10min die Verdunstung vermessen. Gestartet wurde zunächst ohne Lichtstimulation, der Laser wurde jeweils erst nach 5min zugeschaltet.

Der typische Verlauf eines Verdunstungsversuches bei 30mW Laserleistung ist in Abbildung 65 dokumentiert. Ohne Laserbestrahlung liegen die Verdunstungsraten im Bereich von $1,2\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$. Das Einschalten des Lasers bewirkt eine Intensivierung des Stoffübergangs um 25%, die Verdunstungsraten steigen auf $1,45\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$. Das Einkoppeln des Laserlichts bewirkt innerhalb von 2,5min eine Erwärmung der Probe um $1,7^\circ\text{C}$ auf $28,7^\circ\text{C}$. Der Verlauf der Verdunstungsrate (durchgezogene Linie in Abbildung 65) suggeriert, dass die Verdunstung schon nach $t = 4\text{min}$ - also bereits eine Minute vor Einkoppeln des Laserlichts - intensiviert. Dies ist ein numerisches Artefakt, das sich folgendermaßen erklären lässt: Die Verdunstungsrate wurde durch die Ableitung des Masseverlustes nach der Zeit ermittelt. Ein leichtes Messrauschen der Waage macht ein Glätten der Massekurve notwendig, bevor die zeitliche Ableitung gebildet werden kann. Das Glätten der Kurve bewirkt jedoch auch bei einer realen schnellen Änderung des Anstiegs der Massekurve eine zeitliche Streckung. Dadurch flacht ebenfalls der Anstieg der Verdunstungsraten ab und verschiebt sich auf der

Zeitskala zu kleineren Werten. Trotz der Glättung der Massekurve tritt ein leichtes numerisches Überschwingen der Ableitung zum Zeitpunkt der Lichteinkopplung auf.

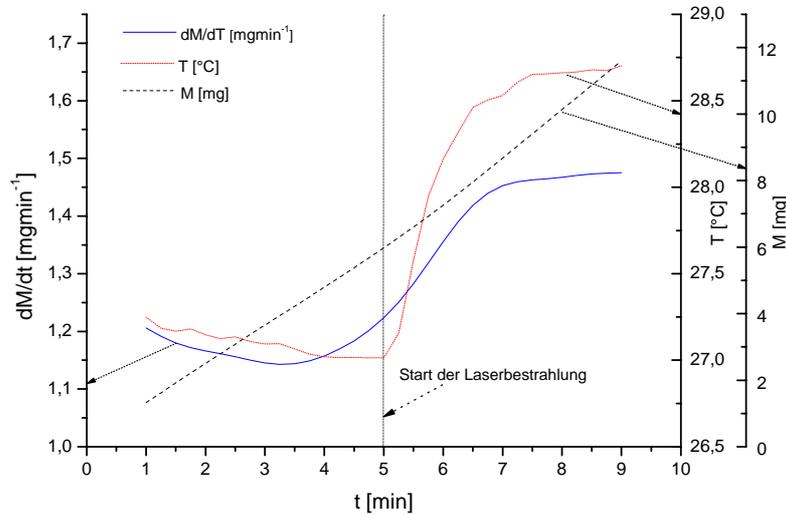


Abbildung 65: Typischer Verlauf der Temperatur, des Masseverlustes und der Verdunstungsrate während des Verdunstungsexperiments mit einem Infrarotlaser ($\lambda = 1450\text{nm}$, $P = 30\text{mW}$)

Abbildung 66 zeigt die Verdunstungsraten in Abhängigkeit von der Temperatur für drei verschiedene Versuchsdurchläufe. Die leichten Unterschiede in der Lage der Kurven werden durch die gegebene Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit der Verdunstungsbedingungen in der Messapparatur verursacht. Durch Erwärmung der Probe steigen bei allen Versuchen die Verdunstungsraten näherungsweise linear an. Die Streuung der Verdunstungsraten innerhalb einer einzelnen Kurve am unteren Ende des Temperaturbereichs ist jedoch nicht Ausdruck un stetiger Verdunstungsbedingungen, sondern dieses Datenmuster wird lediglich durch das bereits diskutierte Überschwingen in der Ableitung der geglätteten Masseverlustkurve hervorgerufen.

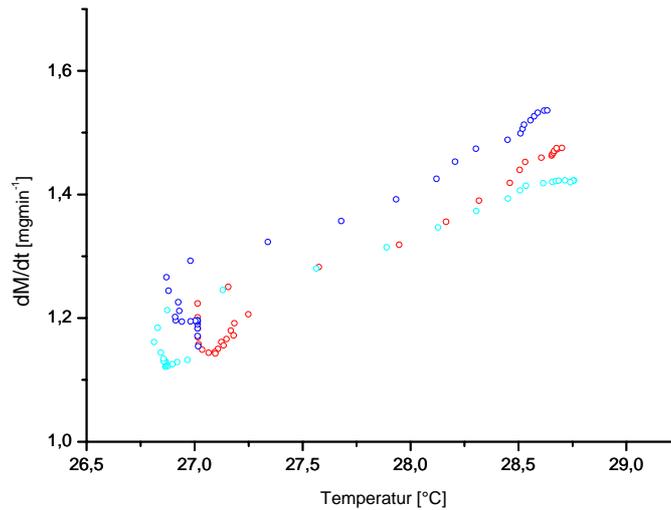


Abbildung 66: Verdunstungsraten in Abhängigkeit von der Temperatur der Wasserproben von drei typischen Versuchsdurchgängen mit IR-Laser ($\lambda = 1450\text{nm}$, $P = 30\text{mW}$).

Die Information aus Abbildung 66 kann genutzt werden, um die Eigenschaften des Verdunstungsvorgangs zu analysieren. Bei der Verdunstung der Wasserprobe im gasdurchspülten Probenraum handelt es sich um einen konvektiven Stoffübergang. Das Gesetz des konvektiven Stoffübergangs lautet in Analogie zum Newtonschen Abkühlungsgesetz:[141]

$$E \equiv \beta A \Delta \rho_{H_2O} = \beta A \frac{M_{H_2O}}{TR} \Delta p_{H_2O} \quad (24)$$

Der Verdunstungsstrom E ergibt sich aus dem Produkt des Stoffübergangskoeffizienten β , der Fläche der Phasengrenze A und dem anliegenden Konzentrationsgefälle $\Delta \rho_{H_2O}$. Das Konzentrationsgefälle wird aus praktischen Gründen in eine Partialdruckdifferenz umgerechnet: $\Delta \rho_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{TR} \Delta p_{H_2O}$. Der Stoffübergangskoeffizient β ist lediglich eine Rechengröße, die den Stoffübergang in Verbindung mit der gewählten Definition für die Konzentrationsdifferenz beschreibt. Da der Proberaum mit trockener Luft gespült wird, entspricht das Konzentrationsgefälle dem Dampfdruck der Wasserprobe. Beruht die Intensivierung der Verdunstung auf einem rein thermischen Effekt, so müsste sich demzufolge bei konstantem Stofftransportkoeffizienten β der Verdunstungsstrom um den Faktor

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{T_1 \cdot p_{H_2O}(T_2)}{T_2 \cdot p_{H_2O}(T_1)} \quad (25)$$

ändern. Beim dargestellten Versuch (Abbildung 65) beträgt die Temperatur der Wasserproben ohne Bestrahlung $T_1 = 300,2K$ und mit Bestrahlung $T_2 = 301,9K$. Damit ergibt sich das theoretische Verhältnis der Verdunstungsraten zu:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{T_1 \cdot p_{H_2O}(T_2)}{T_2 \cdot p_{H_2O}(T_1)} = \frac{300,2K \cdot 39,48mbar}{301,9K \cdot 35,73mbar} = 1,10 \quad (26)$$

Bei den Messungen war das Verhältnis der Verdunstungsraten mit bzw. ohne Laserbestrahlung jedoch im Mittel größer:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1,5mg \text{ min}^{-1}}{1,2mg \text{ min}^{-1}} = 1,25 \quad (27)$$

Dies kann ein Hinweis auf den vermuteten Quanteneffekt sein, der sich im untersuchten Temperaturbereich steigend auf die Verdunstung auswirkt. Allerdings kommen auch andere Erklärungsmöglichkeiten in Frage. Es könnte sich beispielsweise der Stoffübergangskoeffizient aufgrund einer induzierten thermischen Konvektionsströmung vergrößern. Weiterhin könnten Undichtigkeiten im Messsystem einen zusätzlichen Eintrag von feuchter Raumluft ermöglichen, die sich auf die treibende Konzentrationsdifferenz für die Verdunstung auswirkt. Um die tatsächliche Ursache des höheren Verhältnisses festzustellen, wurden Referenzversuche mit sichtbarem Licht durchgeführt. In diesem Fall wurde die Wasserprobe unter sonst identischen Bedingungen mit rotem Licht einer Laserdiode der Wellenlänge 658nm bestrahlt. Aufgrund des geringen Absorptionskoeffizienten von Wasser bei dieser Wellenlänge ($\alpha = 0,0039cm^{-1}$ [142, 143]) dringt das Licht bis zum Boden des geschwärzten Graphittiegels durch. Dort wird es absorbiert und führt zur thermischen Anregung der Wasserprobe. Da die verwendete Laserdiode (Typ DL-6147-040, Fa. Sanyo) nur eine optische Maximalleistung von 20mW erreichte, wurden zum Vergleich ebenfalls Messungen mit dem IR-Laser bei dieser optischen Leistung durchgeführt. Im Unterschied zum IR-Laser, der eine präzise und zeitlich konstante optische Leistung lieferte, blieb die Leistung der roten Laserdiode zeitlich nicht konstant. Beim Einschalten erreichte die

Laserdiode ihren maximalen Leistungswert, durch das Aufwärmen der Diode im Betrieb fällt die Leistung in den folgenden Minuten wieder um etwa 25% ab.

In Abbildung 67 ist der typische Verlauf eines Referenzversuches mit rotem Laserlicht dokumentiert. Wie bei den Versuchen mit IR-Laser erfolgte auch hier das Einkoppeln des Lichts 5min nach Start des Experiments.

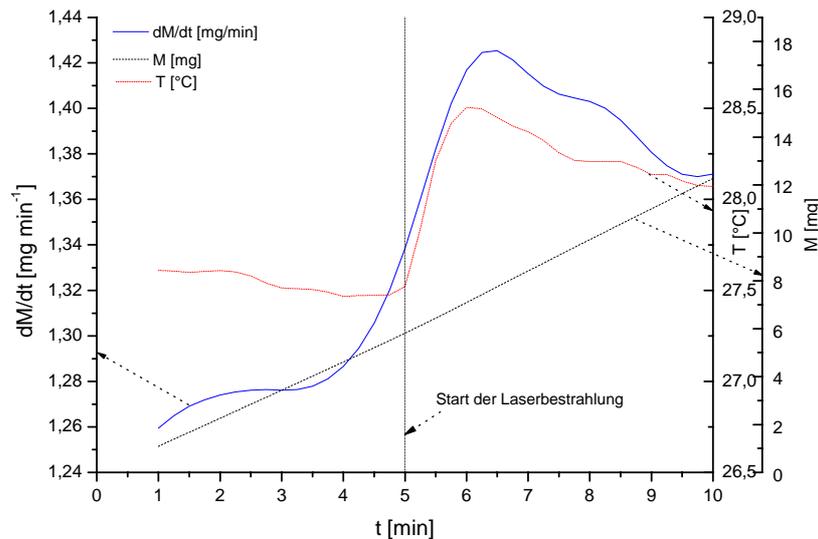


Abbildung 67: Typischer Verlauf der Temperatur, des Masseverlustes und der Verdunstungsrate während eines repräsentativen Experiments mit roter Laserdiode ($\lambda = 658\text{nm}$, $P = 20\text{mW}$)

Die Einstrahlung des Laserlichts bewirkte wiederum eine Erwärmung der Wasserprobe, im abgebildeten Fall von 27,5 auf 28,5°C. Anschließend sank die Temperatur aufgrund des beschriebenen Leistungsabfalls der Laserdiode wieder auf 28,2°C ab. Mit Erwärmung des Wassers stieg die Verdunstungsrate von 1,28mg·min⁻¹ auf maximal 1,42mg·min⁻¹ an. Wie bereits für die Experimente mit IR-Laserlicht diskutiert, vermittelt die zeitliche Ableitung des Masseverlustes den Eindruck, dass sich die Verdunstung schon vor Einschalten des Laserlichts intensiviert. Dies lässt sich jedoch auch an dieser Stelle auf einen numerischen Effekt beim Glätten der Messdaten zurückführen.

In Abbildung 68 sind zum Vergleich die Verdunstungsraten bei Anwendung des roten Laserlichts bzw. der IR-Strahlung mit nur 20mW Leistung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

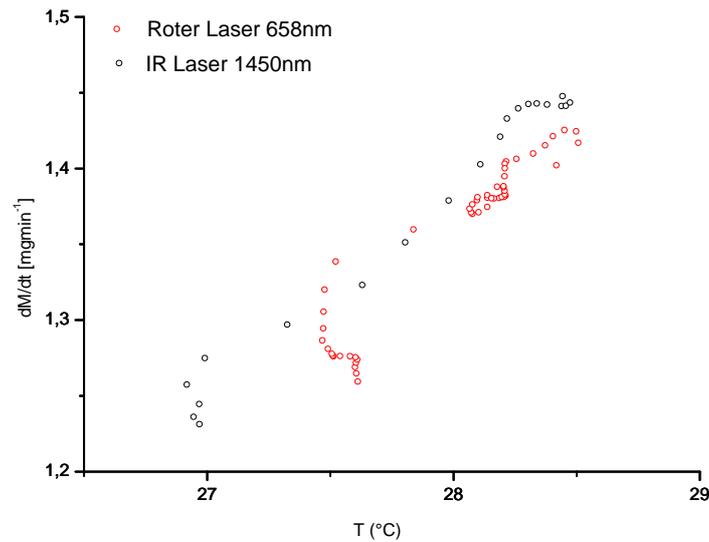


Abbildung 68: Temperaturabhängige Verdunstungsraten bei Bestrahlung der Wasserprobe mit dem roten ($\lambda = 658\text{nm}$, $P = 20\text{mW}$) bzw. dem IR-Laser ($\lambda = 1450\text{nm}$, $P = 20\text{mW}$)

Der Vergleich der Messwerte zeigt, dass bei Bestrahlung durch den IR-Laser die Wasserprobe etwas stärker erwärmt wird als beim Einsatz des roten Lasers. Dies kann eine Folge des unterschiedlichen, von der Wellenlänge abhängigen Absorptionsverhaltens der Wasserprobe sein. Während das sichtbare Licht vorrangig am Boden des Probetiegels absorbiert wird, findet die Absorption des infraroten Lichts in einer sehr dünnen, oberflächennahen Wasserschicht statt. Vermutlich wird ein größerer Teil der eingespeisten Lichtenergie im Fall des roten Lichts an den Probenhalter abgeleitet. Wird lediglich der gemeinsame Temperaturbereich ($27,7^\circ\text{C} \geq T \geq 28,4^\circ\text{C}$) beider Versuche verglichen, so weisen die Verdunstungsraten ein sehr ähnliches, temperaturabhängiges Verhalten auf. Die Messungen für den IR-Laser zeigen zwar tendenziell 1 - 2% höhere Verdunstungsraten, jedoch ist dieser Trend angesichts der auftretenden Messstreuung nicht eindeutig.

Aus diesem Grund wurden weitere Referenzversuche durchgeführt. Bei diesen wird die Erwärmung der Probe nicht durch das Einkoppeln von Laserlicht, sondern durch Beheizen des Probenraumes der Thermowaage realisiert. Die Heizung wurde dabei so programmiert, dass die Probe im Laufe des jeweiligen Versuchs das gleiche Temperaturfenster durchläuft wie bei den Versuchen mit IR-Laser mit 30mW optischer Leistung. Sollte der IR-Laser einen Quanteneffekt in der Wasserprobe ausgelöst haben, der die Verdunstung anregt, so sind für diese Referenzversuche niedrigere Verdunstungsraten bei gleichem Temperaturprofil zu erwarten.

Der typische Verlauf für Temperatur, Masseverlust, und Verdunstungsrate während des Referenzversuchs mit beheiztem Probenraum ist in Abbildung 69 dargestellt.

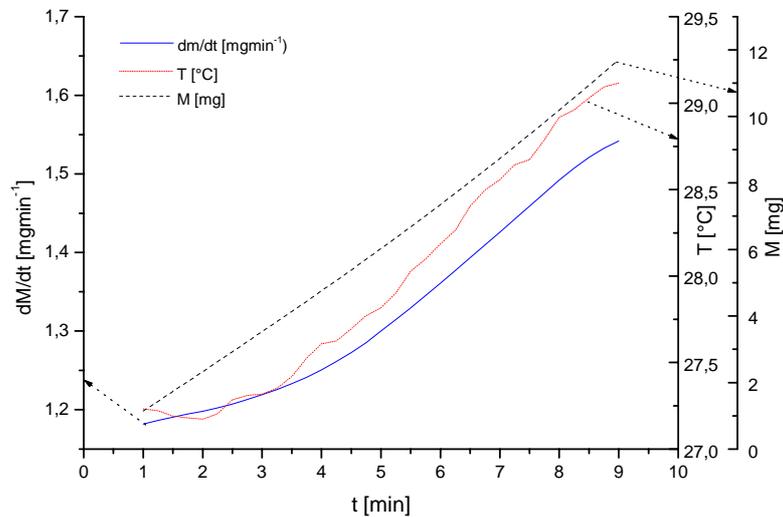


Abbildung 69: Typischer Verlauf der Temperatur, des Masseverlustes und der Verdunstungsrate der Probe während eines Verdunstungsexperiments mit beheiztem Probenraum

Wie in allen vorangegangenen Experimenten wurde der Probenraum mit trockener synthetischer Luft durchströmt. Um ein Überschwingen der Ofentemperatur zu vermeiden, wurde eine geringe Heizrate von $0,2\text{Kmin}^{-1}$ gewählt. Auf diese Weise konnte innerhalb des gezeigten Versuchs ein gleichmäßiger Temperaturanstieg von $27,2$ auf $29,1^\circ\text{C}$ realisiert werden. Die Erwärmung der Probe ist mit einem kontinuierlichem Anstieg der Verdunstungsrate von $1,18$ auf $1,53\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ verbunden.

In Abbildung 70 sind die Verdunstungsraten in Abhängigkeit von der Temperatur für jeweils drei Versuche mit Laserbestrahlung ($\lambda = 1450\text{nm}$, $P = 30\text{mW}$) bzw. mit beheiztem Probenraum aufgetragen:

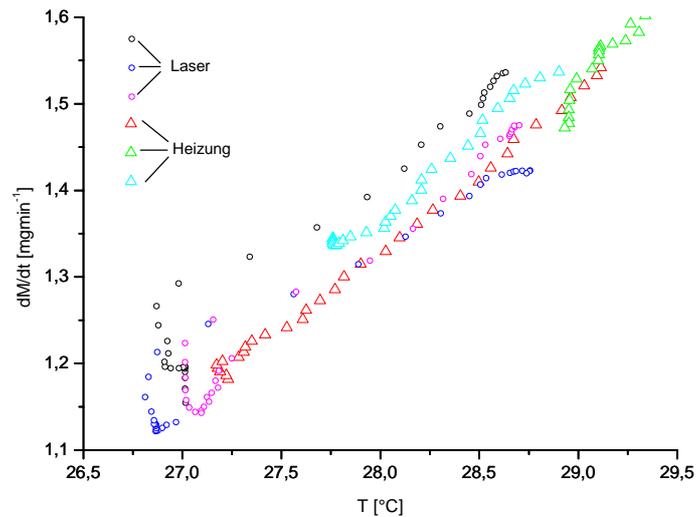


Abbildung 70: Temperaturabhängige Verdunstungsraten bei Beheizung des Probenraums bzw. bei Bestrahlung mit dem IR-Laser ($\lambda = 1450\text{nm}$, $P = 30\text{mW}$)

Beim Vergleich der Werte fällt zunächst auf, dass die Verdunstungsraten bei der Versuchsreihe ohne Laserbestrahlung am jeweils unteren Ende des Temperaturbereichs weniger streuen als es bei den Versuchen mit Laserlicht der Fall ist. Die Streuung wurde bereits bei der Diskussion der Laserversuche als numerisches Artefakt identifiziert. Bei den Versuchen mit beheiztem Probenraum tritt dieser Effekt nicht auf, da sich hier die Masseverluste langsamer und konstant mit der Temperatur ändern, so dass kein Überschwingen der Ableitung auftritt. Für die physikalische Interpretation der Versuche ist es sinnvoll den Temperaturbereich $26,6^\circ\text{C} < T < 27,5^\circ\text{C}$ auszuklammern, in dem die Messwerte durch den diskutierten numerischen Effekt verzerrt werden. Für den verbleibenden Temperaturbereich ($27,5^\circ\text{C} < T < 28,7^\circ\text{C}$) lässt sich für beide Versuchsreihen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Verdunstungsraten bescheinigen. Die Messwerte beider Versuchsreihen weichen nicht signifikant voneinander ab. Abschnittsweise liegen die Verdunstungsraten übereinander. Im Rahmen der Genauigkeit der Messapparatur lässt sich aus diesen Versuchsreihen also kein Hinweis für eine intensivere Verdunstung aufgrund des Quanteneffektes bei der Einspeisung des Laserlichts erkennen.

Da die Messwerte bei den durchgeführten Versuchen mit einer Streuung von ca. 10% behaftet sind, wurde nach einer noch genaueren Methode zum Nachweis des Quanteneffektes gesucht. Wenn die Wasserprobe vom IR-Laserstrahl getroffen wird, so heizt sie sich auf. Dieser Vorgang ist aufgrund der Wärmekapazität des Wassers zeitlich verzögert. Bei der eingesetzten Probenmasse von $100\text{mg H}_2\text{O}$ dauerte es ab dem Einschalten des Lasers etwa 2,5min bis die Maximaltemperatur der Probe erreicht wird. Wird das Laserlicht nicht permanent

sondern nur in kurzen Intervallen eingestrahlt, lässt sich die thermische Aufheizung der Probe verringern. Im Unterschied zur normalen thermischen Verdunstung, die mit jeder Temperaturerhöhung einhergeht, sollte die Verdunstung aufgrund des vermuteten Quanteneffekts unmittelbar nach Einkopplung des Laserlichts auftreten bzw. beim Ausschalten des Lasers sofort verschwinden. Ausgehend von diesen Überlegungen wurden weitere Versuche mit dem Infrarotlaser durchgeführt, bei denen der Laser jeweils für 30s an- bzw. ausgeschaltet wurde. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 5min. Ein typischer Verlauf eines solchen Experiments ist in Abbildung 71 dargestellt.

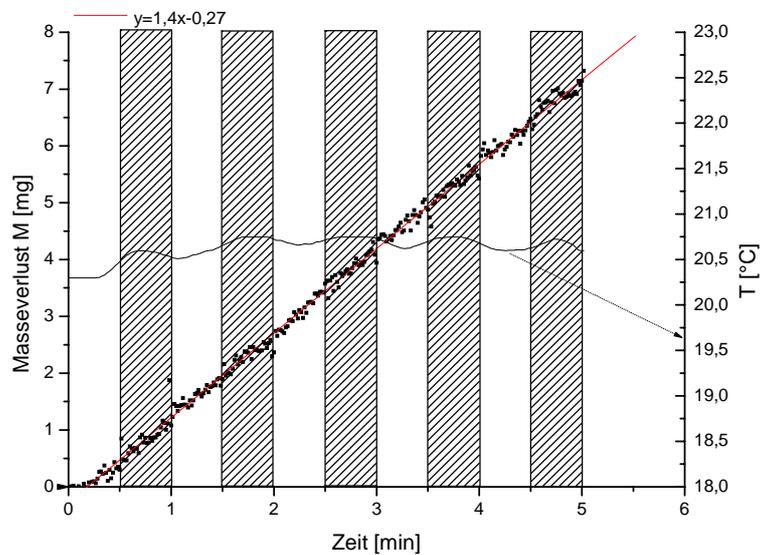


Abbildung 71: Temperatur und Masseverlust einer Wasserprobe, die in Intervallen mit Laserlicht bestrahlt wurde. Die schraffierten Flächen kennzeichnen die Intervalle mit Laserbestrahlung

Im Unterschied zu den vorangegangenen Darstellungen werden die Messpunkte für den Masseverlust der Probe direkt und nicht als geglättete Funktion abgebildet. Auf die explizite Darstellung der Verdunstungsrate wurde verzichtet, da ohne Anwendung von Glättalgorithmen zu starke Schwankungen in der Ableitung auftreten. Um Änderungen in der Steigung der Masseverlustkurve zu jedem Beginn der Lasereinkopplung besser detektieren zu können, wird zusätzlich ein linearer Trend der Messwerte für die gesamte Versuchsdauer eingefügt. Die Zeitabschnitte, in denen das Laserlicht auf die Probe gerichtet war, sind mit einer Schraffierung markiert.

Der Verlauf der Temperatur während des Versuches zeigt nur geringe Schwankungen. Diese Schwankungen scheinen nicht eindeutig mit der Energieeinkopplung durch den Laser korreliert zu sein. Die Entwicklung des Masseverlustes der Wasserprobe wird über die

gesamte Versuchsdauer sehr gut durch die eingetragene Ausgleichsgerade wiedergegeben. Es sind keine systematischen Abweichungen in der Steigung zu Beginn oder am Ende der Bestrahlungsintervalle erkennbar, welche auf eine Steigerung der Verdunstung durch den IR-Laser hinweisen. Der Versuch liefert also keinen Beweis für den vermuteten Quanteneffekt.

Bei einer abschließenden Versuchsreihe mit Intervallbeleuchtung wurden die Wasserproben in hydrophile, mikroporöse Strukturen eingebettet. Dieses Vorgehen beruht auf folgenden Überlegungen: Die Anregung der Moleküle durch das Infrarotlicht findet in einer oberflächennahen Schicht statt. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1470\text{nm}$ beträgt der Absorptionskoeffizient $\alpha = 32,7\text{cm}^{-1}$ und somit die Eindringtiefe in Wasser $z = 300\mu\text{m}$. Dies entspricht etwa einer Dicke von 10^6 Monolagen Wasser. Werden nun bei den Wassermolekülen aufgrund der optischen Anregung die Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen, so ist es nur den grenzschichtnahen Molekülen möglich, in die Gasphase überzutreten. Die Anregung der Moleküle im Innern der Wasserprobe führt lediglich zur Erwärmung der Flüssigkeit. Da der vermutete Quanteneffekt also nur an der Oberfläche wirksam werden kann, wäre es zur Intensivierung der Verdunstung vorteilhaft, wenn die Absorption der IR-Strahlung auf einer möglichst großen Oberfläche stattfindet. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Wassers lässt sich vergrößern, indem man es in die genannten mikroporösen Strukturen einbettet. Im Gegensatz zur eigentlichen Wasserprobe, die als reine Flüssigphase im Probeniegel vorliegt, durchdringt der Lichtstrahl hier eine Vielzahl von Gas-Flüssigkeitsgrenzen. Auf diese Art sind potenziell mehr Moleküle in der Lage den Phasenwechsel aufgrund der optischen Anregung durchzuführen. Hier lässt sich eine Parallele zu den biologischen Verdunstungsstrukturen der Blätter ziehen, bei denen das Licht das Gewebe des Schwammparenchyms durchdringt. Dort wird das vom Xylem antransportierte Wasser auf die nanoporösen Strukturen der Zellwände verteilt und verdunstet.

Als hydrophile, mikroporöse Strukturen wurden Zellulose (Laborreinigungstuch Kimtech Science 7550, Fa. Kimberley Clark) und eine Schicht aggregierter Glaspartikeln (Levasil 50, $m=100\text{mg}$) eingesetzt. Vom Labortuch wurde ein Streifen abgetrennt und zu einem Zylinder aufgerollt und in den Probenhalter eingepasst. Anschließend wurde die Zellulose mit 50mg Wasser gesättigt und in die Messapparatur gegeben.

Die weiteren Versuchsdetails sind identisch zu den Versuchen mit Intervallbeleuchtung. Ein typischer Verlauf für die Verdunstung von Wasser aus Zellulose ist in Abbildung 72 dargestellt. Auf die explizite Darstellung der Verdunstungsraten wurde aus den bereits genannten

Gründen wiederum verzichtet. Die belichteten Zeitabschnitte sind wie in Abb. 10 mit einer Schraffur markiert.

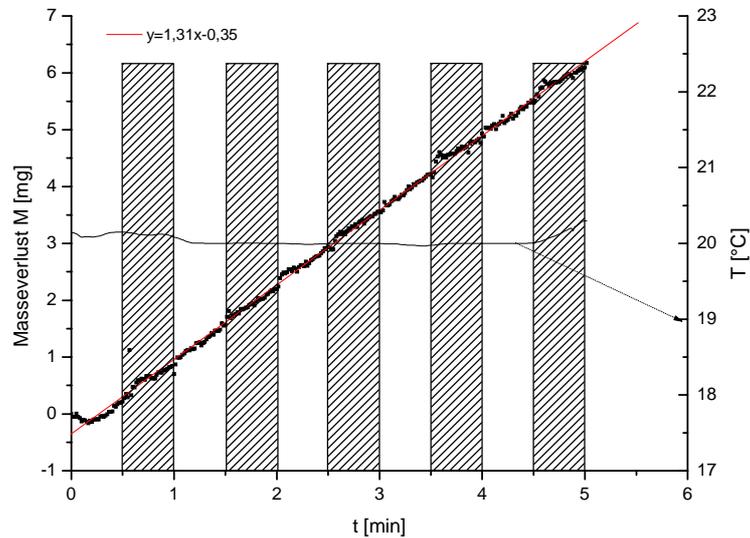


Abbildung 72: Typischer Verlauf für die Verdunstung aus H_2O -gesättigter Zellulose

Während des gesamten Versuchs bleibt die Temperatur nahezu konstant. Für die Werte des Masseverlusts sind keine signifikanten, regelmäßigen Abweichungen zu Beginn oder am Schluss eines Bestrahlungsintervalls feststellbar. Daraus lässt sich ableiten, dass die Verdunstungsrate sich beim Ein- bzw. Ausschalten des Lasers nicht signifikant änderte. Der Versuch wurde mit der wassergesättigten, porösen Glasschicht wiederholt. Das Ergebnis dieses Versuches ist in Abbildung 73 gezeigt. Die Messwerte wurden analog zu den vorangegangenen Experimenten mit Intervallstrahlung aufgenommen. Wie bei den Verdunstungsexperimenten mit Zellulose ist zu Beginn bzw. am Schluss der Bestrahlungsintervalle kein Abweichen der Messpunkte erkennbar, das auf eine signifikante Änderung der Verdunstungsraten hinweisen würde.

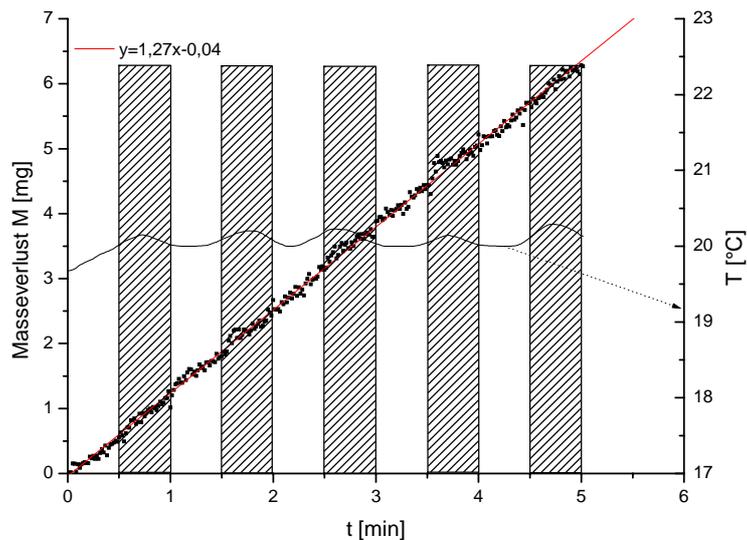


Abbildung 73: Typischer Verlauf für die Verdunstung aus einer H₂O-gesättigten porösen Glasschicht

Der vermutete Quanteneffekt konnte also auch mit dieser geänderten Probenpräparation nicht experimentell nachgewiesen werden.

6.3.2 Steigerung der Verdunstungsrate bei feuchter Luft

Alle Experimente mit dem Infrarotlaser wurden mit trockener synthetischer Luft durchgeführt. Diese Kondition war notwendig, um in der Messapparatur eine konstante Atmosphäre zu schaffen, die reproduzierbare Verdunstungsraten ermöglichte. Die Bestrahlungsdichte lag in der Größenordnung der solaren Strahlungsdichte auf der Erdoberfläche. Durch die Einspeisung des IR-Laserslichts in die Wasserprobe erhöhte sich die Verdunstungsrate um weniger als 25%. Bei Bäumen lässt sich jedoch beobachten, dass sonnenexponierte Blätter mit bis zu sechsfach höherer Rate Wasser verdunsten als verschattete Blätter derselben Pflanze.[65] Es stellt sich die Frage, warum die Sonneneinstrahlung die Transpirationsrate von Blättern scheinbar sehr viel stärker beeinflusst als das IR-Licht die Verdunstungsrate der Wasserprobe. Ein schlüssiger Erklärungsansatz lässt sich aus den unterschiedlichen Konditionen der Atmosphäre ableiten. Während die relative Luftfeuchte der Umgebungsluft bei entsprechender Wetterlage Werte von bis zu 100% annehmen kann, fand die Verdunstung in den genannten Experimenten stets in trockener Luft statt. Hier sind die Verdunstungsraten generell höher, da ein größerer treibender Konzentrationsgradient für Wasserdampf vorliegt. Die durch den Laser bewirkte Steigerung der Verdunstung fällt daher weniger ins Gewicht als

in einer feuchten Umgebung in der ohne externe Energieeinkopplung nur sehr geringe Verdunstungsraten auftreten. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die relative Steigerung der Verdunstung lässt sich anhand der Gleichung (24) für den Stoffübergang demonstrieren:

$$E = \dot{M}_{H_2O} \equiv \beta A \Delta \rho_{H_2O} = \beta A \frac{M_{H_2O}}{TR} \Delta p_{H_2O} \quad (28)$$

Wie bereits diskutiert liegt das Konzentrationsgefälle bzw. das Gefälle des Wasserdampfdruckes zwischen der Wasseroberfläche und der unbeeinflussten Atmosphäre an. Ohne externe Energiezufuhr haben Probe und Atmosphäre dieselbe Temperatur T_1 . Damit beträgt die Verdunstungsrate bei dieser Temperatur:

$$E_1 = \beta A \frac{M_{H_2O}}{T_1 R} (p_{H_2O}^{sat}(T_1) - \varphi \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)) \quad (29)$$

Hierbei ist $p_{H_2O}^{sat}(T_1)$ der Satttdampfdruck, der direkt über der Wasseroberfläche herrscht, und $\varphi \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)$ der Partialdruck von Wasser in der Atmosphäre außerhalb der Grenzschicht. Bei Energiezufuhr erwärmt sich die Wasserprobe auf die Temperatur T_2 . Die Temperatur der Atmosphäre bleibt davon unbeeinflusst. Vereinfachend wird angenommen, dass die Temperatur des Dampfes direkt über der Probe ebenfalls konstant bleibt und dass der Stoffübergangskoeffizient β sich nicht ändert. Bei kleinen Temperaturänderungen ($\Delta T < 5K$), wie sie bei den Verdunstungsexperimenten auftraten, ist die Annahme einer konstanten Temperatur vertretbar (Fehler $< 2\%$):

$$E_2 = \beta A \frac{M_{H_2O}}{R} \left(\frac{p_{H_2O}^{sat}(T_2)}{T_2} - \frac{\varphi \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)}{T_1} \right) \approx \beta A \frac{M_{H_2O}}{T_1 R} (p_{H_2O}^{sat}(T_2) - \varphi \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)) \quad (30)$$

Die relative Steigerung der Verdunstungsrate ergibt sich somit zu:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{p_{H_2O}^{sat}(T_2) - \varphi \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)}{p_{H_2O}^{sat}(T_1) - \varphi \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)} \quad (31)$$

Bei trockener Atmosphäre ($\varphi = 0$) beträgt die Steigerung der Verdunstungsrate:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{p_{H_2O}^{sat}(T_2)}{p_{H_2O}^{sat}(T_1)} \quad (32)$$

Der Dampfdruck bei erhöhter Temperatur $p_{H_2O}^{sat}(T_2)$ lässt sich auch als Summe des Dampfdrucks $p_{H_2O}^{sat}(T_1)$ und der temperaturbedingten Änderung $\Delta p_{(T_1 \rightarrow T_2)}^{sat}$ ausdrücken:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{p_{H_2O}^{sat}(T_1) + \Delta p_{(T_1 \rightarrow T_2)}^{sat}}{p_{H_2O}^{sat}(T_1)} = 1 + \frac{\Delta p_{(T_1 \rightarrow T_2)}^{sat}}{p_{H_2O}^{sat}(T_1)} \quad (33)$$

Findet die Verdunstung nicht in einer trockenen Atmosphäre, sondern bei einer relativen Feuchte von $\varphi = 0,5$ statt, so steigern sich die Verdunstungsraten gemäß Gleichung (31):

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{p_{H_2O}^{sat}(T_2) - 0,5 \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)}{p_{H_2O}^{sat}(T_1) - 0,5 \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)} = \frac{2 \cdot (p_{H_2O}^{sat}(T_1) + \Delta p_{(T_1 \rightarrow T_2)}^{sat}) - p_{H_2O}^{sat}(T_1)}{p_{H_2O}^{sat}(T_1)} = 1 + \frac{2 \Delta p_{(T_1 \rightarrow T_2)}^{sat}}{p_{H_2O}^{sat}(T_1)} \quad (34)$$

Die relative Steigerung ist somit deutlich ausgeprägter als in der trockenen Atmosphäre. Dieser Trend setzt sich bei einer weiteren Erhöhung der relativen Luftfeuchte auf z.B. $\varphi = 0,9$ fort:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{p_{H_2O}^{sat}(T_2) - 0,9 \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)}{p_{H_2O}^{sat}(T_1) - 0,9 \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)} = \frac{10 \cdot (p_{H_2O}^{sat}(T_1) + \Delta p_{(T_1 \rightarrow T_2)}^{sat}) - 9 p_{H_2O}^{sat}(T_1)}{p_{H_2O}^{sat}(T_1)} = 1 + \frac{10 \Delta p_{(T_1 \rightarrow T_2)}^{sat}}{p_{H_2O}^{sat}(T_1)} \quad (35)$$

Die Grenzwertbetrachtung für den wassergesättigten Zustand der Atmosphäre ($\varphi \rightarrow 0$) liefert:

$$\lim_{\varphi \rightarrow 1} \frac{E_2}{E_1} = \frac{\overbrace{p_{H_2O}^{sat}(T_2) - \varphi \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)}^{\rightarrow p_{H_2O}^{sat}(T_2) - p_{H_2O}^{sat}(T_1) > 0}}{\underbrace{p_{H_2O}^{sat}(T_1) - \varphi \cdot p_{H_2O}^{sat}(T_1)}_{\rightarrow 0}} = \infty \quad (36)$$

Gleichungen (29)-(36) zeigen, dass die relative Steigerung der Verdunstungsrate in feuchter Atmosphäre deutlicher ausfällt als in trockener. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 74 für einen Temperaturanstieg von 28 auf 34°C dargestellt.

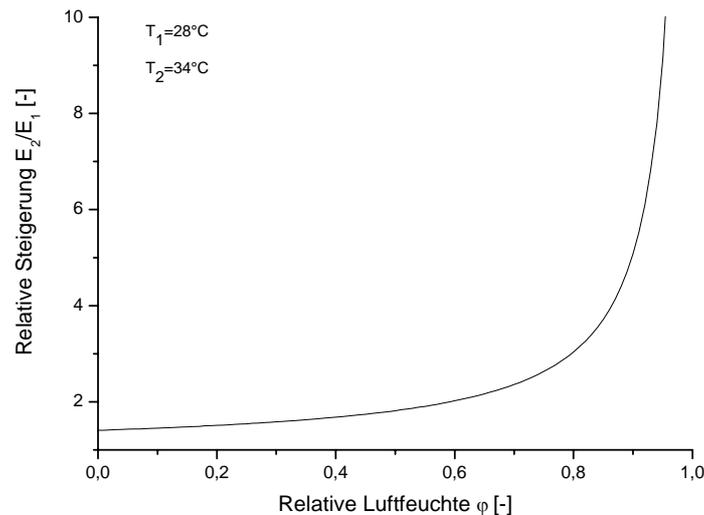


Abbildung 74: Relative Steigerung der Verdunstungsrate bei Erwärmung der Wasserprobe von 28 auf 34°C in Abhängigkeit von der Luftfeuchte der Atmosphäre

Die diskutierte Abhängigkeit der Verdunstung von der Luftfeuchte wurde in einem zusätzlichen Experiment mit modifizierter Gasversorgung demonstriert. Zwei Befeuchtungsflaschen erhöhten die relative Luftfeuchte der synthetischen Luft auf 80%, bevor diese in den Proberaum geleitet wurde. Der typische Verlauf eines Verdunstungsexperiments in befeuchteter Luft ist in Abbildung 75 dargestellt. Die Verdunstung wurde hier über einen Zeitraum von einer Stunde aufgenommen. Da sich der stationäre Zustand im Proberaum etwas später als bei Versuchen mit trockener Luft einstellte, wurde der Laser erst nach 15min zugeschaltet. Die Einspeisung des Laserlichts führt zu einer Temperatursteigerung von mehr als 4°C. Dies ist weit mehr als beim vergleichbaren Versuch in trockener Luft-Atmosphäre. Der größere Temperaturanstieg ist möglich, da aufgrund der geringeren Verdunstungsrate ein geringerer Kühleffekt bei der Probe wirksam wird.

Die Verdunstung reagiert auf das Zuschalten des IR-Lasers mit einer Erhöhung der Rate von 0,07 auf 0,25mg·min⁻¹.

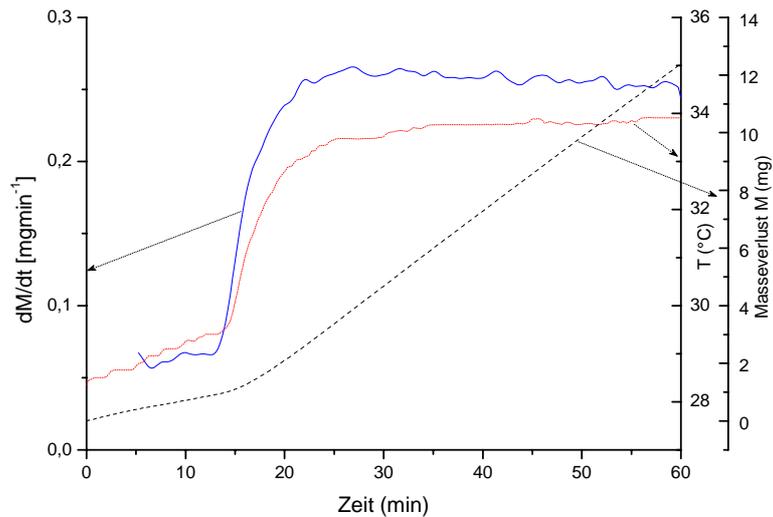


Abbildung 75: Typischer Verlauf der Temperatur, des Masseverlusts und der Verdunstungsrate während des Experiments in feuchter Luft durchgeführt mit dem Infrarotlaser ($\lambda = 1450nm$, $P = 30mW$)

Obwohl die absolute Steigerung der Verdunstungsrate geringer ausfällt als bei den Experimenten mit trockener Luft (dort z.B. $1,2 \rightarrow 1,45mg\cdot min^{-1}$), ist der relative Anstieg der Verdunstungsrate um 257% wesentlich ausgeprägter als in trockener Luftatmosphäre (21%). Abbildung 76 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Verdunstungsrate für einen Versuchsdurchlauf bei trockener bzw. befeuchteter Luft.

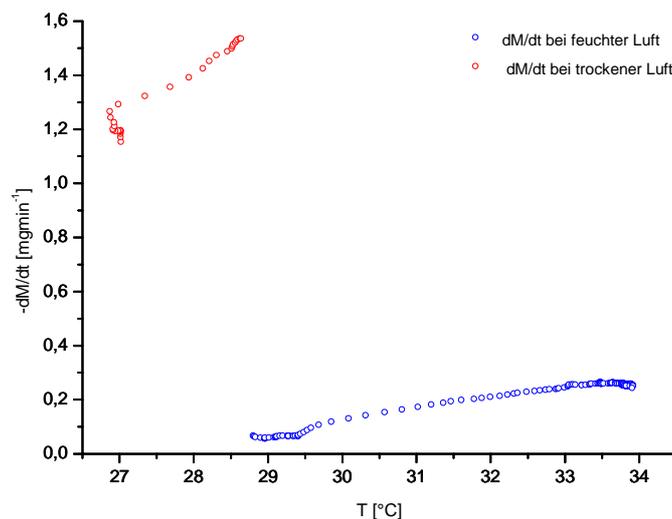


Abbildung 76: Verdunstungsraten unter trockener und feuchter Luft in Abhängigkeit von der Temperatur der Wasserprobe

6.4 *Schlussfolgerungen*

In diesem Kapitel wurden Hinweise auf einen evolutionsbedingten, optimierten Verdunstungsmechanismus der Blätter gesucht, der einen effektiven Wassertransport in Bäumen schon bei niedrigen Temperaturen ermöglicht. Die Überlegungen basierten auf den optischen Eigenschaften von Blättern, welche eine hohe selektive Absorptionsbereitschaft für das IR-Licht der Wellenlänge 1450nm aufweisen (siehe Abbildung 62). In den vorgestellten Untersuchungen wurde geprüft, in wieweit die Absorption des IR-Lichts Ausdruck eines Quanteneffekts ist, der Schwingungen zwischen den Wassermolekülen so stark anregt, dass sich diese Moleküle aus der Flüssigkeit lösen und in die Gasphase übertreten. Dies würde bei noch niedrigen Temperaturen erhöhte Verdunstungsraten ermöglichen. Monochromatisches Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 1450\text{nm}$ wurde auf Wasserproben gerichtet und die Verdunstung gravimetrisch beobachtet.

Als Ergebnis des Energieeintrags durch den Laser stieg sowohl die Temperatur als auch die Verdunstungsrate der Proben an. In Referenzversuchen wurde überprüft, ob der Anstieg der Verdunstung lediglich durch die ansteigende Temperatur oder auch durch den vermuteten Quanteneffekt verursacht wurde. Dazu wurde die Probe entweder mit einem roten Laser oder mit der Heizung der Thermowaage erwärmt. Es konnten dabei keine signifikanten Unterschiede bei den resultierenden temperaturabhängigen Verdunstungsverhalten der Proben detektiert werden. Auch eine weitere Versuchsreihe, bei der die Wasserprobe intervallweise mit dem IR-Laser bestrahlt wurde, brachte keinen eindeutigen Hinweis auf den vermuteten Quanteneffekt. Im Rahmen der Genauigkeit der Versuchsanordnung kann aus diesen Gründen ein verdunstungssteigernder Quanteneffekt als signifikanter Prozess bei der Wasserverdunstung unter Belichtung ausgeschlossen werden.

Die genannten Versuche wurden in trockener Luft-Atmosphäre durchgeführt. Auffällig war, dass die durch die Lichteinstrahlung verursachte Steigerung der Verdunstungsraten weniger als 25% betrug, obwohl die Bestrahlungsdichte der Probeoberfläche in der gleichen Größenordnung lag wie die solare Strahlungsdichte zur Mittagszeit auf der Erdoberfläche.

Wie bereits diskutiert ist jedoch bekannt, dass sonnenexponierte Blätter ein Vielfaches der Transpirationsraten verschatteter Blätter aufweisen können.[65] Dieser scheinbare Widerspruch liegt teilweise in den unterschiedlichen Konditionen der Verdunstungsumgebung begründet und wurde durch ein weiteres Experiment mit feuchter Luft aufgelöst. Unter einer Luftatmosphäre mit einer relativen Feuchte von $\varphi = 75\%$ konnte bei dem Einsatz des IR-Lasers die Verdunstungsrate auf mehr als das dreifache gesteigert werden.

7 Zusammenfassung

Der Wasseraufstieg in Bäumen ist ein bedeutender solartriebener Transportmechanismus, über den weit mehr Solarenergie gewandelt wird als über die Photosynthese. Dieser Wassertransport wird über die Verdunstung aus nanoporösen Zellstrukturen der Blätter angetrieben. Durch die Aktivierung starker Kapillarkräfte wird dort der so genannte Transpirationssog, ein Potenzialgradient im Wasserleitsystem (Xylem) des Baumes, aufgebaut. Der Wasseraufstieg erfolgt passiv entlang dieses Gradienten und benötigt deshalb keine metabolische Pumpenergie. Das Wasser gerät dabei unter Zugspannung (tensiler Zustand), daher ist der Transport mit dem Risiko von Kavitation und der Embolie betroffener Leitbahnen behaftet. Mit dem Langstreckentransport des Wassers hat die Natur eine tensile Wasserstrategie entwickelt, die bislang vom Menschen nicht beherrscht wird. Noch immer wird nach Erklärungsansätzen für die hohe Stabilität des Transportprozesses gesucht, der im Licht der klassischen Thermodynamik betrachtet hochgradig metastabil erscheint. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, einen Beitrag auf dem Weg zum detaillierteren Verständnis der tensilen Wasserstrategie der Bäume zu leisten.

In der Arbeit wurde vor allem geprüft, inwieweit sich die Phänomene dieses Wassertransports mit den Prinzipien der reversiblen Thermodynamik beschreiben lassen oder ob neue Erklärungsansätze auf der Basis der irreversiblen Thermodynamik notwendig sind. Der gewählte Forschungsansatz beinhaltet sowohl Grundlagenuntersuchungen zur Struktur des tensilen Wassers als auch angewandte Experimente am Baum. Es wurde weiterhin ein Modell zur Simulation des Wasseraufstiegs entworfen und in thermogravimetrischen Versuchen die Natur des Verdunstungsvorgangs hinterfragt.

Die Empfindlichkeit des thermodynamisch metastabilen Zustands von tensilem Wasser erschwert den experimentellen Zugang zur Struktur der gedehnten Flüssigkeit. Aus diesem Grund ist noch immer vergleichsweise wenig gesichertes Wissen über die Bindungsstruktur und Bildungskinetik des tensilen Wassers verfügbar. Vor diesem Hintergrund wurde eine ATR-IR-Studie durchgeführt, um den Übergang von gewöhnlichem zu tensilem Wasser spektroskopisch zu verfolgen. Durch den Entwurf einer nanoporösen, hydrophilen Modellstruktur aus TiO_2 konnte die biologische Verdunstungsumgebung in den Blättern nachgebildet werden. Wasser wurde in diese Strukturen eingebettet und während der Verdunstung spektroskopisch erfasst. Es wurde beobachtet, dass Wasser sich wie eine Mischung aus unterschiedlich stark gebundenen Wassermolekülen verhält. Während sich das Wasser als Folge der Verdunstung in die Poren der Modellstruktur zurückzog, wurden Kapillarkräfte

aktiviert, durch die das Wasser unter Zugspannung geriet. Auf molekularer Ebene löste dies die Aktivierung zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen aus. Als Folge kam es zu einer strukturellen Wandlung mittelstark gebundener Moleküle in stark gebundenes (höher koordiniertes) Netzwerkwasser. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes signalisierte dabei einen Phasenwechsel von schwächer zu stärker gebundenem Wasser. Diese Umwandlung ist vergleichbar mit dem Wechsel von Wasser zu Eis, tritt allerdings bei höheren Temperaturen auf. Der beobachtete Anstieg des Netzwerkwassers folgt einer sigmoidalen Wachstumsfunktion. Solche Funktionen bilden typischerweise biologische Populationsdynamiken oder die Kinetik selbstorganisierter (autokatalytischer) Reaktionen ab.

Es sind weitere experimentelle Anstrengungen vonnöten, um die Struktur und die Bildungsmechanismen von tensilen Wasser detailliert aufzuklären. Anzustreben sind hierbei kontaktfreie Methoden, mit denen die Bildung und Struktur von tensilem Wasser direkt im Xylem verfolgt werden kann.

In einem mehrtägigen biologischen Experiment wurde der Wassertransport in einer Linde untersucht. In der Nacht wurde die Verdunstung aus den Blättern des Baumes durch Bestrahlung mit künstlicher Beleuchtung gezielt stimuliert. Tagsüber wurde eine enge Kopplung des Saftflusses an den solaren Strahlungseintrag festgestellt und wichtige Indizien für einen selbstorganisierten Transportmechanismus gesammelt, der fern vom Gleichgewicht im nichtlinearen Bereich der irreversiblen Thermodynamik abläuft. Zu diesen Indizien zählt, dass der Tagesgang des Saftflusses in Abhängigkeit von der treibenden Konzentrationsdifferenz ein starkes Hystereseverhalten aufwies. Die von der Hystereseschleife umschlossene Fläche stellt ein Maß für die erhöhte Entropieproduktionsrate dar, die mit irreversiblen Transport- und Wandlungsprozessen verbunden ist. Während der nächtlichen Beleuchtungsexperimente zeigte der Baum trotz lokaler Beleuchtung mit solarer Intensität nur geringe Transportaktivitäten. Die vermessenen Saftflüsse zeigten zudem nur schwache Reaktionen auf Lichtwechsel und Änderungen der treibenden Konzentrationsdifferenz. Aus der irreversiblen Thermodynamik ist bekannt, dass selbstorganisierte Systeme alternative thermodynamische Zustände einnehmen können, in denen verschiedene Transport- und Umsatzraten möglich sind. Das abweichende Verhalten bei Tag und Nacht zeigt, dass der Baum am Tag durch einen selbstorganisierten Transportmechanismus in der Lage war hohe Umsatzraten zu erzielen. Während der Nacht waren hingegen die Parameter für die Selbstorganisation offensichtlich ungünstig, sodass der Baum keinen effektiven Arbeitszustand einnahm. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für das Transportverhalten der Linde eine stark nichtlineare Abhängigkeit von der treibenden Konzentrationsdifferenz beobachtet wurde. Die

Bildung und Verdunstung von tensilem Wasser läuft offenbar über irreversible Transport- und Wandlungsprozesse ab, mit denen ein hoher Anteil der eingestrahnten Solarstrahlung umgesetzt wird.

In der Pflanzenphysiologie wird der Verdunstungsvorgang über eine lineare Transportgleichung abgebildet. Abweichungen vom linearen Transportverhalten werden durch einen variablen Transportkoeffizienten angepasst und durch das Auftreten von Regelmechanismen über die Spaltöffnungen der Blätter gerechtfertigt. Da die Stomata tatsächlich stark regulierend in den Wassertransport eingreifen können, erscheint diese Argumentation in vielen Fällen plausibel, jedoch werden andere Möglichkeiten für das Auftreten unterschiedlicher Transportcharakteristiken dadurch nicht ausreichend berücksichtigt. Höhere Umsatzraten, die sich aufgrund eines selbstorganisierten Transportmechanismus ergeben, werden automatisch als Ausdruck einer stomatären Öffnungsreaktion interpretiert und gehen als scheinbar höhere Leitfähigkeit in die Berechnungen ein. Auf diese Art und Weise gehen jedoch wertvolle physikalische Informationen über die thermodynamische Natur des Wandlungsprozesses verloren. Die Komplexität des Transportsystems und der Eingriff biologischer Regelmechanismen machen die mathematische Beschreibung des Wassertransports außerordentlich anspruchsvoll. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, die Grundprinzipien des Wassertransports anhand einfacher Modellsysteme zu studieren.

Mit dem Entwurf einer Modellapparatur wurden in dieser Arbeit Schlüsselaspekte für das Design künstlicher Strukturen identifiziert, in denen der Transport von tensilem Wasser analog zum biologischen Vorbild des Baumes möglich ist. Das Modell bildete die Blätter und das Xylem durch einen porösen Verdunstungskörper bzw. eine Glaskapillare ab. Dieses Design erlaubte die Adaption zweier Grundprinzipien des Wassertransports: die Generierung des Transpirationssogs in einer nanoporösen Verdunstungsumgebung sowie die Leitung des unter Zugspannung stehenden Wassers. Der generierte Unterdruck konnte anhand einer hochgezogenen Quecksilbersäule direkt abgelesen werden. Mit dieser Konstruktion war es möglich Wasser in den tensilen Zustand zu überführen. Der Unterdruck, der mit dem Modell erzeugt werden konnte, war jedoch weit geringer als der maximale Transpirationssog von Bäumen. Neben einigen nicht optimalen Konstruktionsdetails wurde diese Diskrepanz dem Fehlen stabilisierender Selbstorganisationsmechanismen in der Modellapparatur zugeschrieben, welche die Transport- und Wandlungsprozesse fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht unterstützen würden. Durch die starke Abstraktion des Xylems durch eine einzelne Kapillare konnten die verschiedenen Sicherheitsmechanismen des biologischen Transports nicht ins Modell übernommen und die morphologischen Voraussetzungen für

einen selbstorganisierten Transport nicht realisiert werden. Bei Ausschöpfung der konstruktiven Verbesserungspotenziale ergeben sich durch das Modell allerdings interessante Möglichkeiten für spektroskopische Untersuchungen von tensilem Wasser.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit bestand in der Analyse des Verdunstungsvorgangs. Ein Absorptionsmaximum der Blätter bei der Wellenlänge $\lambda = 1450\text{nm}$ legte die Vermutung nahe, dass ein Quantenprozess zur Optimierung des Wassertransports beitragen könnte. Diese Arbeitshypothese basierte auf der Vorstellung, dass durch die gezielte oberflächennahe Anregung der intermolekularen Schwingungen zusätzlich Wassermoleküle aus der Flüssigphase freigesetzt werden, die somit zur Intensivierung des Verdunstungsvorgangs beitragen. Diese These wurde mit Hilfe thermogravimetrischen Experimente überprüft. Durch die Anregung einer Wasserprobe mit Laserlicht der genannten Wellenlänge wurde die Verdunstung intensiviert. Allerdings zeigten Referenzversuche mit Licht anderer Wellenlänge, dass die Steigerung der Verdunstungsraten lediglich ein thermischer Effekt ist, der aus der Aufheizung der Wasserprobe resultiert. Der experimentelle Befund belegte somit, dass der vermutete Quanteneffekt keine praktische Rolle bei der Verdunstung in den Blättern spielt. Stattdessen konnte demonstriert werden, dass die Energieeinkopplung unter feuchter Atmosphäre eine höhere relative Steigerung der Verdunstung bewirkt als die Einkopplung derselben Energiemenge unter trockener Atmosphäre. Dieses Phänomen ist relevant für die Beurteilung unterschiedlichen Transpirationsverhaltens von Blättern bei wechselnden Lichtverhältnissen. Tritt der Lichtwechsel bei feuchterem Wetter auf, so fällt die relative Verdunstungssteigerung deutlicher aus als unter trockenen Bedingungen.

In dieser Arbeit wurden neue Erklärungsansätze vorgeschlagen, welche den Wassertransport in Bäumen als ein Selbstorganisationsphänomen behandeln. Die Weiterentwicklung dieser Ansätze auf Grundlage der irreversiblen Thermodynamik erscheint als Erfolg versprechender Weg, um die noch ungeklärten Details der tensilen Wasserstrategie zu verstehen. Dabei stellt insbesondere auch die mathematische Modellierung der Transportvorgänge eine große Herausforderung dar. Der Wassertransport in Bäumen besitzt eine überragende Bedeutung für die Natur. Dies rechtfertigt die weiterhin notwendigen Anstrengungen, um eine Verständnisbasis für diesen Mechanismus zu schaffen, welche die Entwicklung bioanaloger Technologien ermöglicht.

8 Literaturverzeichnis

1. Guenther, R., *Zum Verhältnis von Strahlungsenergie und Verdunstung*, in *11. Gumpensteiner Lysimetertagung*. 2005, Höhere Bundeslehr und Forschungsanstalt für Landwirtschaft Irnding: Raumberg/Gumpenstein. p. 37-40.
2. Kravčik, M., et al., eds. *Water for the Recovery of the Climate - A New Water Paradigm*. 2007, Municipalia.
3. Fraedrich, K., A. Kleidon, and F. Lunkeit, *A Green Planet versus a Desert World: Estimating the Effect of Vegetation Extremes on the Atmosphere*. *Journal of Climate*, 1999. **12**: p. 3156-3163.
4. Nobre, C.A., J.S. Sellers, and J. Shukla, *Amazonian Deforestation and Regional Climate Change*. *Journal of Climate*, 1991. **4**: p. 957-988.
5. Zhang, H., A. Henderson-Sellers, and K. McGuffie, *Impacts of Tropical Deforestation. Part I: Process Analysis of Local Climatic Change*. *Journal of Climate*, 1996. **9**: p. 1497-1517.
6. Tyree, M.T. and M.H. Zimmermann, eds. *Xylem Structure and the Ascent of Sap*. 2nd ed. Springer Series in Wood Science, ed. T.E. Timell. 2002, Springer. 278.
7. Cabane, B. and R. Vuilleumier, *The physics of liquid water*. C. R. Geoscience, 2005. **337**(1-2): p. 159–171.
8. Chaplin, M. *Water Structure and Science*. 2008 [cited 20.08.2008]; Available from: <http://lsbu.ac.uk/water/hbond.html#577>.
9. Hoppe, W., et al., eds. *Biophysik*. 2 ed. 1982, Springer: Berlin. 980.
10. Fletcher, G.L., C.L. Hew, and P.L. Davies, *Antifreeze Proteins of Teleost Fishes*. *Annu. Rev. Physiol.*, 2001. **63**: p. 359-390.
11. Wikipedia. *Phasendiagramm*. 2008 [cited 20.08.2008].
12. swr. 2008 [cited 20.08.2008]; Available from: www.wissen.swr.de/warum_chemie/eisblumen/themenseiten/t4/s3.html.
13. Wikipedia. *Wassermolekül*. 2008 [cited 20.08.2008]; Available from: <http://de.wikipedia.org/wiki/Wassermolekül>.
14. Jeffrey, G.A., ed. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. 1997, Oxford University Press: Oxford.
15. Sciortino, F., et al., *Lifetime of the bond network and gel-like anomalies in supercooled water*. *Phys. Rev. Lett*, 1990. **64**(14): p. 1686-1689.
16. Szabó, N., C. Tötze, and H. Tributsch, *Total Internal Reflectance-Infrared Structural Studies on Tensile Water Formation during Evaporation from Nanopores*. *J. Phys. Chem. C*, 2008. **112**(16): p. 6313-6318.
17. Bellissent-Funel, M.-C., *Structure and dynamics of water near hydrophilic surfaces*. *Journal of Molecular Liquids*, 1998. **78**: p. 19-28.
18. Bellissent-Funel, M.-C., *Hydrophilic–hydrophobic interplay: from model systems to living systems*. C. R. Geoscience, 2005. **337**: p. 173–179.
19. Drost-Hansen, W. and J. Singleton, *Our Aqueous Heritage: Evidence for Vicinal Water in Cells*, in *Cell Chemistry and Physiology*, E.E. Bittar and N. Bittar, Editors. 1996, Elsevier. p. 322
20. Herbert, E. and F. Caupin, *The limit of metastability of water under tension: theories and experiments*. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005. **17**: p. S3597–S3602.
21. Trevena, D.H., *Cavitation and the generation of tension in liquids*. *J. Phys. D: Appl. Phys*, 1984. **17**: p. 2139-2164.
22. Donny, F.M., *Sur la cohesion des les fluides, et sur leur adherence aux corps soliders*. *Ann. Chim. Phys.*, 1846.

23. Berthelot, M., *Sur quelques phénomènes de dilatation force des liquides*. Ann. Chim. Phys., 1850 **30** p. 232-7.
24. Henderson, S.J. and R.J. Speedy, *Temperature of Maximum Density in Water at Negative Pressure*. J. Phys. Chem., 1987. **91**(11): p. 3062-3068.
25. Jones, W.M., G.D.N. Overton, and D.H. Trevena, *Tensile strength experiments with water using a new type of Berthelot tube*. J. Phys. D: Appl. Phys. , 1981. **14** p. 1283.
26. Hayward, A.T.J., *Negative Pressure in Liquids: Can It Be Harnessed to Serve Man?* American Scientist, 1971. **59**(4): p. 434-443.
27. Briggs, L.J., *Limiting Negative Pressure of Water*. Journal of Applied Physics, 1950. **21**: p. 721-722.
28. Briggs, L.J., *Maximum Superheating of Water as a Measure of Negative Pressure*. Journal of Applied Physics, 1955. **26**(8): p. 1001-1003.
29. Speedy, R.J., *Limiting forms of the thermodynamic divergences at the conjectured stability limits in superheated and supercooled water*. The Journal of Physical Chemistry, 1982 **86** p. 3002.
30. Askenasy, E., *Über das Saftsteigen*. Verhandl. d. Heidelb. Naturhist.-Med. Vereins N., 1895. **Serie V** p. 325-345.
31. Boehm, J., *Capillarität und Saftsteigen*. Berichte Deutsche Botanische Gesellschaft, 1893. **11**: p. 203-212.
32. Dixon, H.H. and J. Joly, *On the ascent of sap* Philosophical Transactions of the Royal Society London, Series B, 1894. **186**: p. 563-76.
33. Stiller, V. and J.S. Sperry, *Canny's compensating pressure theory fails a test*. American Journal of Botany, 1999. **86**(8): p. 1082-1086.
34. Strasburger, E., ed. *Histologische Beiträge III*. 1881, Fischer: Jena.
35. Scholander, P.F., H.T. Hammel, and E.A. Hemmingsen, *Sap pressure in vascular plants*. Science, 1965. **148**: p. 339-346.
36. Sevanto, S., et al., *Time lags for xylem and stem diameter variations in a Scots pine tree*. Plant, Cell & Environment, 2002. **25**(8): p. 1071-1077.
37. Zweifel, R. and R. Häsler, *Dynamics of water storage in mature subalpine Picea abies: temporal and spatial patterns of change in stem radius*. 2001. **21**: p. 561-569.
38. Tributsch, H., J. Cermak, and N. Nadezhdina, *Kinetic Studies on the Tensile State of Water in Trees*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**(37): p. 17693-17707.
39. Cochard, H., S. Forestier, and T. Améglio, *A new validation of the Scholander pressure chamber technique based on stem diameter variations*. Journal of Experimental Botany, 2001. **52**(359): p. 1361-1365.
40. Cochard, H., et al., *Xylem Wall Collapse in Water-Stressed Pine Needles*. Plant Physiol., 2004. **134**: p. 401-408.
41. Comstock, J.P., *Why Canny's theory doesn't hold water*. American Journal of Botany, 1999. **86**: p. 1077-1081.
42. Hacke, U.G., et al., *Trends in wood density and structure are linked to prevention of xylem implosion by negative pressure*. Oecologia, 2001. **126**: p. 457-461.
43. Holbrook, N.M., M.J. Burns, and C.B. Field, *Negative xylem pressures in plants: a test of the balancing pressure technique*. Science, 1995. **270**(1193-1194).
44. Milburn, J.A., *Sap ascent in vascular plants: Challengers to the Cohesion Theory ignore the significance of immature xylem and the recycling of Munch water*. Annals of Botany, 1996. **78**: p. 399-407.
45. Pockman, W.T. and J.S. Sperry, *Vulnerability to xylem cavitation and the distribution of sonoran desert vegetation*. American Journal of Botany, 2000. **87**(9): p. 1287-1299.
46. Pockman, W.T., J.S. Sperry, and J.W. O'Leary, *Sustained and significant negative water pressure in xylem*. Nature, 1995. **378**: p. 715-716.

47. Sperry, J.S., et al., *New evidence for large negative xylem pressures and their measurement by the pressure chamber method.* . Plant, Cell & Environment 1996. **19**(427-436).
48. Steudle, E., *Water uptake by roots: effects of water deficit.* Journal of Experimental Botany, 2000. **51**(350): p. 1531-1542.
49. Steudle, E., *The Cohesion-Tension Mechanism and the Acquisition of Water by Plant Roots.* Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol., 2001. **52**: p. 847-875.
50. Steudle, E. and T. Henzler, *Water channels in plants: do basic concepts of water transport change?* Journal of Experimental Botany, 1995. **46**(290): p. 1067-1076.
51. Tyree, M., *The ascent of water.* Nature, 2003. **423**: p. 923.
52. Tyree, M.T., *The Cohesion–Tension theory of sap ascent: current controversies.* Journal of Experimental Botany, 1997. **48**(315): p. 1753–1765.
53. Tyree, M.T. and H. Cochard, *Vessel contents of leaves after excision: a test of the Scholander assumption.* Journal of Experimental Botany, 2003. **54**(390): p. 2133-2139.
54. Tyree, M.T., H. Cochard, and P. Cruiziat, *The water-filled versus air-filled status of vessels cut open in air: The 'Scholander assumption' revisited.* Plant, Cell & Environment 2003. **26**: p. 613-621.
55. Wei, C., E. Steudle, and M.T. Tyree, *Water ascent in plants: do ongoing controversies have a sound basis?* Trends in plant science, 1999. **4**(9): p. 372-375.
56. Wei, C., E. Steudle, and M.T. Tyree, *Reply... Water ascent in plants.* Trends in plant science, 2000. **5**(4): p. 146-147.
57. Wei, C., M.T. Tyree, and E. Steudle, *Direct Measurement of Xylem Pressure in Leaves of Intact Maize Plants. A Test of the Cohesion-Tension Theory Taking Hydraulic Architecture into Consideration.* Plant Physiol., 1999. **121**: p. 1191–1205.
58. Canny, M.J., *A New Theory for the Ascent of Sap–Cohesion Supported by Tissue Pressure.* Annals of Botany, 1995. **75**: p. 343-357.
59. *The Cohesion-Tension Theory.* New Phytologist, 2004. **163**(3): p. 451-452.
60. Cruiziat, P., H. Cochard, and T. Améglio, *Hydraulic architecture of trees: main concepts and results.* Ann. For. Sci., 2002. **59**: p. 723–752.
61. Tyree, M.T. and F.W. Ewers, *The hydraulic architecture of trees and other woody plants.* New Phytologist, 1991. **119**: p. 345-360.
62. Ehlers, W., ed. *Wasser in Boden und Pflanze: Dynamik des Wasserhaushalts als Grundlage von Pflanzenwachstum und Ertrag.* 1 ed. 1996, Ulmer: Stuttgart.
63. Jones, G.H., ed. *Plants and microclimate.* 2 ed. 1992, Cambridge University press: Cambridge. 425.
64. Steudle, E., *Aufnahme und Transport des Wassers in Pflanzen.* Nova Acta Leopoldina NF, 2002. **85**(323): p. 251-278.
65. Nobel, P.S., ed. *Physiochemical & Environmental Plant Physiology.* 2nd ed. 1999, Academic Press. 474.
66. Hamburg, U. *Botanik online.* 2008 [cited 10.08.2008]; Available from: www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/.
67. Wanner, G., ed. *Mikroskopisch-Botanisches Praktikum.* 2004, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York. 242.
68. Diebold, *Structure and properties of TiO₂ surfaces: a brief review.* Applied Physics A, 2003. **76**: p. 681-687.
69. Henderson, A.M., *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited.* Surface Science Reports, 2002. **46**(1-8): p. 1-308.
70. Wang, R., et al., *Light-induced amphiphilic surfaces.* Nature, 1997. **388**: p. 431-432.
71. Lindstrom, H., et al., *A new method for manufacturing nanostructured electrodes on glass substrates.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002. **73**: p. 91-101.

72. Szabó, N., *Infrarot spektroskopische Untersuchung von Wasser in Nanoporen*, in *Fachbereich Chemie*. 2006, Freie Universität Berlin: Berlin. p. 72.
73. Raichlin, Y., A. Millo, and A. Katzir, *Investigations of the Structure of Water Using Mid-IR Fiberoptic Evanescent Wave Spectroscopy*. *Physical Review Letters*, 2004. **93**(18): p. 185703 1-4.
74. Mirabella, F.M., ed. *Internal Reflection Spectroscopy (Practical Spectroscopy)*. 1992. 384.
75. Brubach, J.-B., et al., *Signatures of the bonding in the infrared bands of water*. *J. Chem. Phys.*, 2005. **122**: p. 184509 1-6.
76. Gremlich, H.-U. and H. Günzler, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. 4 ed. 2003: Wiley-VCH.
77. Klocek, P., ed. *Handbook of infrared optical materials*. 1991, Marcel Dekker, inc.: New York.
78. Asay, D.B. and S.H. Kim, *Evolution of the Absorbed Water layer structure on Silicon Oxide at Room Temperature*. *J. Phys. Chem. B*, 2005. **109**: p. 16760-16763.
79. Yalamanchili, M.R., *Analysis of Interfacial Water*. *Langmuir*, 1996. **12**: p. 4176-4184.
80. Chaplin, M. *Water Structure and Science*. 2007 [cited 2007 November 6th 2007]; Available from: <http://lsbu.ac.uk/water/hbond.html#577>.
81. Bernath, P.F., *The spectroscopy of water vapour: Experiment, Theory, and Applications*. *Physical chemistry Chemical Physics*, 2002. **4**: p. 1501-1509.
82. Eisenberg, D. and W. Kauzmann, *The structure and properties of water*. 1969, London: Oxford University Press.
83. S. Yu. Venyaminov and F. G. Prendergast, *Anal. Biochem.* 248 (1997) 234-245, *Water (H₂O and D₂O) molar absorptivity in the 1000-4000cm⁻¹ range and quantitative infrared spectroscopy of aqueous solutions*. *Analytic Biochemistry*, 1997. **248**: p. 234-245.
84. Gaiduk, V.I. and J.K. Vij, *The concept of two stochastic processes in liquid water and analytical theory of the complex permittivity in the range 0 - 1000 cm⁻¹*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001. **3**: p. 5173-5181.
85. Brubach, J.-B., et al., *Dependence of Water Dynamics upon Confinement Size*. *J. Chem. Phys. B*, 2001. **105**: p. 430-435.
86. Boissière, C., et al., *Water Confined in Lamellar Structures of AOT Surfactants: An Infrared Investigation*. *J. Phys. Chem. B*, 2002. **106**: p. 1032-1035.
87. Ludwig, R. and D. Paschek, *Wasser - Anomalien und Rätsel*. *Chemie in unserer Zeit*, 2005. **39**: p. 164 – 175.
88. Ewing, G., *Thin Film Water*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2004. **108**(41): p. 15953-15961.
89. Murray, J.D., ed. *Mathematical Biology I: An Introduction*. 3th ed. 2002, Springer. 541.
90. Atkins, P.W., ed. *Physikalische Chemie*. 1996, VCH: Weinheim.
91. Bartha, F., et al., *Analysis of weakly bound structures: hydrogen bond and the electron density in a water dimer*. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 2003. **666-667**: p. 117–122.
92. Meleshchenko, S.N., *Water-Transport System and Its Components in Higher Plants: 5. Dynamic Model of the Water-Transport System in Transpiring Plants*. *Russian Journal of Plant Physiology*, 2000. **47**(6): p. 826-834.
93. Baehr, H.D. and K. Stephan, eds. *Wärme- und Stoffübertragung*. 3 ed. 1998, Springer: Berlin. 697.
94. Toetzke, C., H. Tributsch, and N. Szabo, *Tensile water technology -- An effort to learn from trees*. *Comparative Biochemistry and Physiology - Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 2007. **146**(4, Supplement 1): p. S133-S133.

95. Oguntunde, P.G. and N.v.d. Giesen, *Water flux measurement and prediction in young cashew trees using sap flow data*. Hydrological Processes, 2005. **19**(16): p. 3235-3248.
96. Stephan, K. and F. Mayinger, eds. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. 15 ed. Vol. 1 Einstoffsysteme. 1998, Springer: Berlin.
97. Osram. *HMI Lampen 2008* [cited 2008 13.08.2008]; Available from: http://www.osram.de/osram_de/Tools_%26_Services/Training_%26_Wissen/lichtlexikon_popups/pop_1_Absorption24070.jsp.
98. Cermák, J., J. Kucera, and N. Nadezhkina, *Sap flow measurements with some thermodynamic methods, flow integration within trees and scaling up from sample trees to entire forest stands*. Trees-Structure and Function, (2004). **18**: p. 529-546.
99. Nadezhkina, N. and J. Cermak, *Instrumental methods for studies of structure and function of root systems of large trees*. Journal of Experimental Botany 2003. **54**: p. 1511-1521.
100. Nadezhkina, N., J. Čermák, and V. Nadezhdin. *Heat field deformation method for sap flow measurements*. in *Measuring Sap Flow in Intact Plants, 4th. Int. Workshop*. 1998. Zidlochovice, Czech Republic: IUFRO Publications. Brno, Czech Republic, Publishing House of Mendel University.
101. Nadezhkina, N., H. Tributsch, and J. Cermak, *Infra-red images of heat field around a linear heater and sap flow in stems of lime trees under natural and experimental conditions*. Annals of Forest Science, 2004. **61**: p. 203-213.
102. Parkinson, K.J., *Porometry in S.E.B.*, in *Symposium of Instrumentation for Environmental Physiology*. 1983, Cambridge University Press.
103. Parkinson, K.J., W. Day, and J.E. Leach, *A Portable System for Measuring the Photosynthesis and Transpiration of Gramineous Leaves*. Journal of Experimental Botany 1980. **31**: p. 1441-1453.
104. von Caemmerer, S. and G.D. Farquhar, *Some relationships between the biochemistry of photosynthesis and the gas exchange of leaves*. PLANTA, 1981. **153**: p. 376-387.
105. Schulze, E.-D., et al., *Canopy transpiration and water fluxes in the xylem of the trunk of Larix and Picea trees — a comparison of xylem flow, porometer and cuvette measurements* Oecologia, 2004. **66**(4): p. 475-483.
106. S. Sevanto, T.V.M.P.E.N., *Time lags for xylem and stem diameter variations in a Scots pine tree*. Plant, Cell & Environment, 2002. **25**(8): p. 1071-1077.
107. Milne, R., E.D. Ford, and J.D. Deans, *Time lags in the water relations of Sitka spruce*. Forest Ecology and Management, 1983: p. 1-25.
108. E. B. Wronski, J.W.H.N.C.T., *Phase and amplitude relations between transpiration, water potential and stem shrinkage*. Plant, Cell and Environment, 1985. **8**(8): p. 613-622.
109. Hering, E., R. Martin, and M. Stohrer, eds. *Physik für Ingenieure*. 9 ed. 2004, Springer: Berlin. 745.
110. Nicolis, G. and I. Prigogine, eds. *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*. Wiley-Interscience publication. 1977: New York. 488.
111. Webb, A.A.R., *Stomatal rhythms*, in *Biological Rhythms and Photoperiodism in Plants*, P.J. Lumsden and A.J. Miller, Editors. 1998, Oxford: Bios scientific: Oxford.
112. Webb, A.A.R., *The physiology of circadian rhythms in plants*. New Phytologist, 2003. **160**(2): p. 281-303.
113. Kaiser, H., *Die stomatäre Reaktion von Sambucus nigra und Aegopodium podagraria in Abhängigkeit von Licht und Luftfeuchte*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 1999, Christian-Albrechts-Universität Kiel: Kiel.
114. Kostner, B., A. Granier, and J. Cermak, *Sapflow measurements in forest stands: methods and uncertainties*. Annales Des Sciences Forestieres 1998. **55**: p. 13-27.

115. Pickard, W.F. and *A heat pulse method of measuring water flux in woody plant stems*. Math. BioSci., 1973. **16**: p. 247-262.
116. Pickard, W.F. and P.C. J., *A theory of the steady state heat step method of measuring water flux in woody plant stems*. Math. BioSci., 1972. **14**: p. 1-15.
117. Smith, D.M. and S.J. Allen, *Measurement of sap flow in plant stems*. Journal of Experimental Botany 1996. **47**: p. 1833-1844.
118. Swanson, R.H., *Significant historical development in thermal methods for measuring sap flow in trees*. Agriculture and Forest Meteorology, 1994 **72**: p. 113-132.
119. Swanson, R.H. and W. D.W.A., *A numerical analysis of heat-pulse velocity theory and practice*. Journal of Experimental Botany 1981. **32**: p. 221-239.
120. Jones, H.G., P.J.C. Hamer, and K.H. Higgs, *Evaluation of various heat-pulse methods for estimation of sap flow in orchard trees: comparison with micrometeorological estimates of evaporation* Trees 1988 **9**: p. 250-260.
121. Fensom, D.S., *The bioelectrical potentials of plants and their functional significance: V. Some daily and seasonal changes in the electrical potential and resistance of living trees*. Canadian Journal of Botany, 1963. **41**: p. 831-851.
122. Gibert, D., et al., *Sap flow and daily electrical potential variations in a tree trunk*. Plant Science, 2006. **2006**: p. 572-584.
123. Koppán, A., et al., *Measurement of electrical potential difference on trees*. Acta Biologica Szegediensis, 2002. **46**: p. 37-38.
124. Koppán, A., L. Szarka, and V. Wetsztergom, *Annual fluctuations in amplitudes of daily variations of electrical signals measured in the tree trunk of a standing tree*. Comptes rendus de l'Académie des Sciences Paris, 2000. **323**: p. 559-563.
125. Morat, P., J.-L. Le Mouél, and G. A., *Electrical potential on a tree. A measurement of the sapflow?* Comptes rendus de l'Académie des Sciences Paris, 1994. **317**: p. 98-101.
126. Toriyama, H., *Individuality in the anomalous bioelectrical potential of silk tees prior to earth quakes*. Science Reports of Tokyo Woman's Christian University, 1991. **90-94**: p. 1067-1077.
127. Hamann and Vielstich, eds. *Elektrochemie II*. 1981, Verlag Chemie Weinheim.
128. Burgdorf, M., *Xylem-Saftfluss und Sauerstoffversorgung im Stamm von Betula pendula*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät*. 2006, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. p. 205.
129. Gansert, D., *Xylem sap flow as a major pathway for oxygen supply to the sapwood of birch (Betula pubescens Ehr.)*. Plant, Cell and Environment 2003. **26**: p. 1803 – 1814.
130. Sortz, J. and P. Hietz, *Gas diffusion through wood: implication for oxygen supply*. Trees, 2006 **20**: p. 34 – 41.
131. Roth-Nebelsick, A., *Die Prinzipien der pflanzlichen Wasserleitung. Nach oben gezogen*. Biologie in unserer Zeit, 2006. **36(2)**: p. 110-118.
132. Ursprung, A., *Zur Demonstration der Flüssigkeitskohäsion*. . Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft 1913. **31**: p. 388-400.
133. Ursprung, A., *Zweiter Beitrag zur Demonstration der Flüssigkeitskohäsion*. Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft, 1915. **33**: p. 253-265.
134. Ursprung, A., *Dritter Beitrag zur Demonstration der Flüssigkeitskohäsion*. Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft, 1916. **34**: p. 475-488.
135. Thut, H.P., *Demonstration of the Lifting Power of Evaporation*. The Ohio Journal of Science, 1928. **28(6)**: p. 292-298.
136. Thut, H.F., *Demonstrating the Lifting Power of Transpiration*. American Journal of Botany, 1932. **19 No. 4**: p. S. 358-364.
137. Ewers, F.W., J.B. Fisher, and S.-T. Chiu, *A survey of vessel dimensions in stems of tropical lianas and other growth forms*. Oecologia, 1990. **84**: p. 544-552.

138. Ewers, F.W. and J.B. Fisher, *Variation in vessel length and diameter in stems of six tropical and subtropical lianas*. *American Journal of Botany*, 1989. **76**: p. 1452–1459.
139. Bauerle, W.L., et al., *The canopy water relations of old-growth Douglas-fir trees*. *Trees*, 1999. **13**: p. 211–217.
140. Henrion, W. and H. Tributsch, *Optical Solar Energy Adaptations and Radiative Temperature Control of Green Leaves and Tree Barks*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, submitted 2008.
141. Kraume, M., ed. *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*. 1 ed. 2004, Springer: Berlin. 613.
142. Pope, R.M. and E.S. Fry, *Absorption spectrum (380 -700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements*. *Appl. Opt.* , 1997. **36**: p. 8710-8723.
143. Jonasz, M. *Absorption coefficient of water: Data sources* *Topics in Particle and Dispersion Science* 2006 24.03.2008 [cited 2008 20.08.2008]; Available from: www.tpdsci.com/Tpc/AbsCfOfWaterDat.php.

Danksagung

Bei der Erstellung dieser Arbeit habe ich von vielen Seiten sehr großzügige Unterstützung erfahren.

Prof. Helmut Tributsch danke ich für das interessante, anspruchsvolle Thema, die intensive Betreuung und die vielen kreativen Ideen, mit denen er die Arbeit befruchtete und vorantrieb.

Prof. Dr. Eckart Rühl danke ich für die Übernahme der Zweitbegutachtung.

Bei meiner Arbeitsgruppe SE 5 bedanke ich mich für die stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt bin ich dankbar für die finanzielle Unterstützung während der Promotionszeit sowie die vielen wertvolle Kontakte und interessanten Seminare.

Nadine Szabó danke ich für die hervorragende und intensive Zusammenarbeit bei den infrarotspektroskopischen Untersuchungen und die angenehme Gesellschaft im Büro.

Besonderen Dank schulde ich Prof. Jan Čermák und Dr. Nadja Nadezhdina von der Mendel Universität in Brunn, Dr. Miloslav Sir von Akademie der Wissenschaften in Prag und Dr. Simone Mereu Universität zu Rom "La Sapienza". Ohne ihre wertvolle Zusammenarbeit wären die biologischen Experimente am Baum nicht möglich gewesen.

Ich stehe in der Schuld von Dr. Peter Bogdanoff, dessen Tür mir stets einladend offen stand. Im Besonderen danke ich ihm für die intensive Diskussionen und Hilfe bei der Auswertung der elektrochemischen Messungen im Xylem.

Dr. hab. Sebastian Fiechter, Dr. Gerald Zehl und Dietmar Hennig danke ich für die Unterstützung bei den thermogravimetrischen Untersuchungen, Mirjam Guerra und Dipl. Phys. Benjamin Johnson für die Hilfe beim Abstract, Verena Kobitzsch für die Konvertierung zahlreicher Daten und Glasbläser Reiko Müller für die Herstellung der Kapillaren.

Großer und herzlicher Dank geht an meine Korrekturfeen Dr. Iris Herrmann und Dipl.-Ing. Ulrike Kramm, die mit kritischer Hand die Stilblüten aus dem Manuskript pflückten. Für die sorgfältige Korrektur der Arbeit danke ich außerdem meinem Vater, Dipl.-Ing. Klaus Tötze, und Bruder, Dr. Mathias Tötze. Dem Lord Sascha Knappe danke ich für eine robuste Freundschaft und die vielen gehaltvollen Suppen, mit denen er mich durch die Winter brachte. Tiefe Dankbarkeit empfinde ich gegenüber meiner Familie: gegenüber meinen Großeltern, die mich jahrzehntelang in so vieler Hinsicht unterstützen und natürlich gegenüber meinen Eltern, die sich in langjähriger Brutpflege aufopferten und mir stets sicheren und bedingungslosen Rückhalt boten.