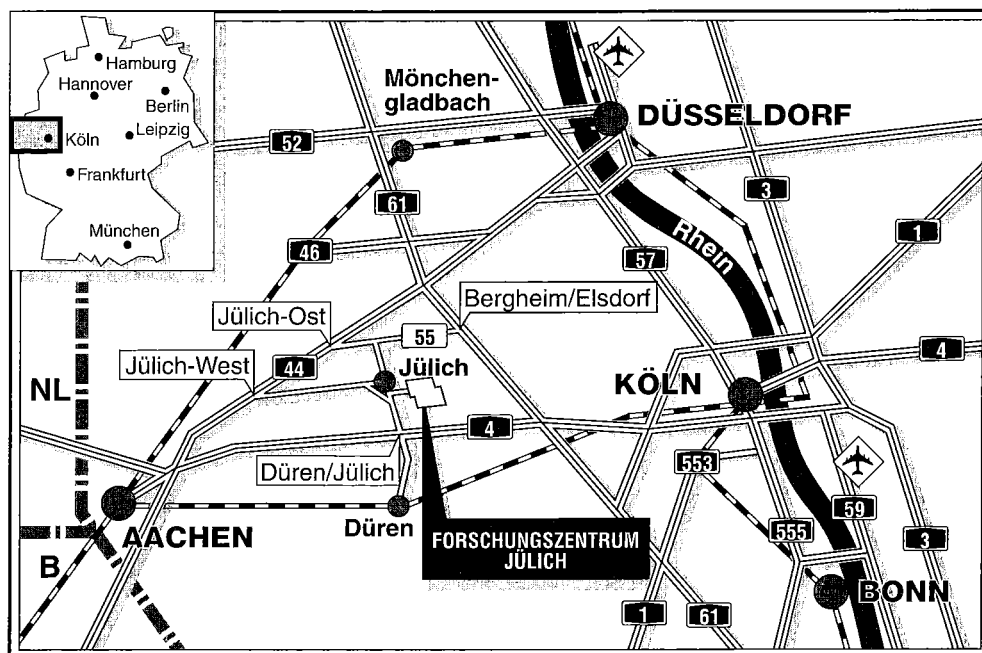


*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:
Chemie der Belasteten Atmosphäre*

**Bestimmung von Emissionsraten pflanzlicher
Kohlenwasserstoffe bei Sonnenblumen in
Abhängigkeit von Temperatur, Lichtintensität
und Streß, insbesondere von der Belastung
mit Ozon**

G. Schuh J. Wildt D. Kley



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3261

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:

Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-3261

D468 (Diss. BUGH Wuppertal)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

**Bestimmung von Emissionsraten pflanzlicher
Kohlenwasserstoffe bei Sonnenblumen in
Abhängigkeit von Temperatur, Lichtintensität
und Streß, insbesondere von der Belastung
mit Ozon**

Gabriele Schuh* Jürgen Wildt Dieter Kley

*Dissertation

Abstract

The emissionrates of isoprene, mono- and sesquiterpenes from sunflower (*Helianthus annuus* L. cv. *giganteus*) were determined in an environmental chamber, a continuously stirred tank reactor. α -pinene, β -caryophyllene and two oxygenated compounds (BOVOCs = Biogenic oxygenated volatile organic compounds; not yet identified) were emitted with rates in the range from $2 \cdot 10^{-16}$ to $4 \cdot 10^{-15}$ mol $\cdot$ cm $^{-2}$ $\cdot$ s $^{-1}$ (cm 2 one sided leaf area) resp. 30 to 600 ng-per g dryweight and hour (ng $\cdot$ g(dr) $^{-1}$ $\cdot$ h $^{-1}$). The emissionrates of isoprene, sabinene, β -pinene and limonene were about 1 to $8 \cdot 10^{-16}$ mol $\cdot$ cm $^{-2}$ $\cdot$ s $^{-1}$ (15 - 120 ng $\cdot$ g(dr) $^{-1}$ $\cdot$ h $^{-1}$). The composition of the emitted VOCs showed a characteristic shape for this plant species.

The emissionrates of all terpenes increased exponentially with temperature. The rate of increase in emission was about 5 to 40 % $\cdot$ K $^{-1}$ and was more rapid than the increase of vapor pressure of the terpenes. Substance specific differences of the rate of increase of the emissionrates were observed. For all substances the dependence of their emissionrates on temperature increased with increasing light intensity.

Increasing lightflux resulted in an increase of the emissionrates for all substances. The correlation between VOC-emissionrates and lightintensity yielded increases of emissionrates between 1 and $50 \cdot 10^{-9}$ mol/Einstein. The raise of emissionrates with lightflux was dependent on temperature and increased with increasing temperature.

During periods without plant stress the emissionrates exhibited a good correlation with the rate of transpiration ($\Phi(\text{H}_2\text{O})$) as well as with the rate of net photosynthesis ($\Phi(\text{CO}_2)$). Ratios of emitted carbon per assimilated CO $_2$ were in the range of 0,002-0,01 % molC(VOC)/molC(CO $_2$).

Sunflowers emitted higher amounts of terpenes when they were stressed by mechanical, wounding and Ozone treatment as well as nutrient- or waterdeficiency. The emissionrates increased by a factor of 5 - 300.

Exposure with Ozone had an effect on hydrocarbon emissionrates with a delay-time. 3 - 4 h after exposure with 25 - 120 ppb Ozone the emissionrates increased by a factor of 5 - 100. This increase was only observed on the first day of exposure.

Nutrient deficiency resulted in an increase of emissionrates by a factor of 10 - 30 during the whole period when stress was hold on over several days.

In situations of mechanical, wounding and Ozone stress, substance specific changes in the emissionspectrum were observed. The stress induced increased emissionrates often declined with time in an exponential manner. Values as before stress were reached after 3 - 10 h.

A model was developed to explain the observed phenomena. It seems to be necessary to include biosynthesis of terpenes into models explaining biogenic emissions of hydrocarbons.

In addition deposition rates of Ozone were measured. The main pathway of Ozone loss in the chamber is caused by the uptake through the stomata of the plants. However, up to 50 % of the Ozone loss must be explained by other processes indirectly caused by the plants. Reactions of Ozone with the measured VOCs can not explain these high loss rates for Ozone.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung	3
2.1 Austausch von Spurenstoffen zwischen Pflanzen und Atmosphäre	3
2.2 Aufnahme von Ozon durch Pflanzen	7
2.3 Biogene Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre	10
2.3.1 Photochemie biogener Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre	12
2.3.1.1 Reaktionen von Alkenen mit OH-Radikalen	12
2.3.1.2 Ozonolyse von Alkenen in der Gasphase	16
2.3.1.3 Nachtchemie der Terpene	21
2.4 Konzentrationen biogen emittierter Kohlenwasserstoffe im freien Feld	22
2.5 Bestimmungen von Emissionsraten biogener Kohlenwasserstoffe	24
2.5.1 Identifizierte biogene Kohlenwasserstoffe und absolute Emissionsraten	25
2.5.2 Biosynthese von Isopren, Mono- und Sesquiterpenen	29
2.5.3 Temperaturabhängigkeit biogener VOC-Emissionsraten	31
2.5.4 Lichtabhängigkeit biogener VOC-Emissionsraten	32
2.5.5 Abhängigkeit der VOC-Emission von der Feuchte	33
2.5.6 Einfluß von Streß auf Kohlenwasserstoffemissionsraten	34
2.5.7 Einfluß von Photooxidantien auf VOC-Emissionsraten	34
3 Experiment	37
3.1 Versuchsansatz	37
3.2 Expositions-kammer	37
3.2.1 Aufbau der Versuchskammer	37
3.2.2 Gas- und Luftführung, Luftaufbereitung und Klimatisierung	38
3.3 Meßeinrichtungen	41
3.3.1 Gasphasenanalytik	41
3.3.2 Versorgung der Pflanze über den Wurzelraum	41
3.3.3 Pflanzenmaterial und Anzucht	42
3.3.4 Versuchsdurchführung	43
3.4 Meßverfahren zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen	44
3.4.1 Messungen mit einem kommerziellen GC/MS-System (<i>Fisons MD 800</i>)	44
3.4.1.1 Probenahme und Probenaufbereitung	45
3.4.1.2 Injektion und chromatographische Analyse	45
3.4.1.3 Signalidentifizierung	46
3.4.1.4 Kalibration und Quantifizierung	48
3.4.1.5 Fehlerbetrachtung der GC/MS-Messungen	50

3.4.1.6 Interkalibration mit einem zweiten GC/MS-System	53
3.4.2 Messungen mit einem kommerziellen GC/FID-System (<i>AIRMOTEC</i>).....	55
3.4.2.1 Probenahme	55
3.4.2.2 Desorption, Injektion und chromatographische Analyse	56
3.4.2.3 Signalidentifizierung	57
3.4.2.4 Kalibration und Quantifizierung	58
3.4.2.5 Fehlerbetrachtung für die Messungen mit dem GC/FID-System.....	62
3.4.3 Bestimmung der Wandverluste von Terpenen in der Pflanzenkammer	63
3.5 Auswertung der Gasphasendaten und Berechnung von Emissionsraten	65
3.6 Bestimmung der Blattemperatur in Abhängigkeit von Kammertemperatur und der Relativen Feuchte	68
4 Ergebnisse	73
4.1 VOC-Emissionsraten von Sonnenblumen unter streßfreien Bedingungen	75
4.1.1 VOC-Emissionsraten, die mittels GC/MS-Analysen bestimmt wurden	77
4.1.2 VOC-Emissionsraten, die mittels GC/FID-Analyse bestimmt wurden	78
4.2 Vergleich der Gesamtdaten	81
4.3 VOC-Emissionsraten der Sonnenblume in Abhängigkeit von äußeren Parametern	83
4.3.1 Temperaturabhängigkeit der VOC-Emissionsraten	83
4.3.2 Lichtabhängigkeit der VOC-Emissionsraten.....	88
4.4 Auswirkung von Streß auf die VOC-Emissionsraten der Sonnenblume	92
4.4.1 Mechanische Beanspruchung	92
4.4.2 Verletzungsstreß	95
4.4.3 Wassermangel als Streß	97
4.4.4 Nährstoffmangel als Streßfaktor	99
4.5 Ozonexpositionsexperimente.....	102
4.5.1 Ozon als Streßfaktor	102
4.5.2 Betrachtung der Gasphasenverluste der BOVOCs	110
4.6 Abschätzung der OH-Radikalkonzentration in der Versuchskammer	111
4.6.1 Gasphasenverluste der VOC bei Ozonzugabe in die Versuchskammer	114
5 Diskussion	121
5.1 Vergleich der Emissionsraten von Sonnenblumen unter streßfreien Bedingungen mit Literaturdaten	121
5.2 Modell für die Emission von Monoterpenen bei Koniferen nach TINGEY et al. (1991)	124
5.3 Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Sonnenblumen-Emissionsraten mit TINGEY et al. (1991) und anderen Labormessungen	128
5.4 Lichtabhängigkeit der VOC-Emissionsraten	131
5.5 Gekoppelter Einfluß von Temperatur und Licht auf VOC-Emissionsraten	133
5.6 Zusammenhänge zwischen Terpenemissions- und Transpirationsrate	136
5.6.1 Variation von $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ durch Temperaturvariation	137

5.6.2 Variation von $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ durch Lichtintensitätsvariation	140
5.7 Abhängigkeit der VOC-Emission von der Nettophotosyntheserate ($\Phi(\text{CO}_2)$)	142
5.8 Einfluß von Streß auf Nettophotosynthese- und Transpirationsrate.....	148
5.8.1 Einwirkung von Ozonstreß auf $\Phi(\text{CO}_2)$ und $\Phi(\text{H}_2\text{O})$	148
5.9 Vergleich der unterschiedlichen Streßauswirkungen auf die VOC-Emissionsraten von Sonnenblumen	150
5.9.1 Verletzungsstreß	150
5.9.1.1 Induktionszeit der erhöhten Terpen-Emissionsraten bei Verletzung.....	150
5.9.1.2 Dauer und zeitlicher Abfall der erhöhten Emissionsraten bei Verletzung	152
5.9.2 Mechanischer Streß	154
5.9.2.1 Induktionszeit und Dauer der erhöhten VOC-Emissionsraten bei mechanischer Beanspruchung	154
5.9.3 Wasserstreß.....	155
5.9.3.1 Induktionszeit.....	155
5.9.3.2 Dauer und zeitlicher Abfall der erhöhten Emissionsraten bei Wassermangel	155
5.9.4 Stickstoffmangel	156
5.9.4.1 Induktionszeit erhöhter VOC-Emissionsraten bei Nährstoffmangel.....	156
5.9.4.2 Dauer und zeitlicher Abfall der erhöhten VOC-Emissionsraten bei Nährstoffmangel.....	157
5.9.5 Ozonstreß	158
5.9.5.1 Induktionszeit bis zur Erhöhung der VOC-Emissionsraten	158
5.9.5.2 Dauer und wiederholte VOC-Emissionsratenerhöhung bei Ozonstreß	160
5.9.6 Relative VOC-Emissionsraten bei kurzfristigen Streßauswirkungen (Verletzung, mechanische Belastung, Ozon und Wassermangel).....	161
5.9.7 Absolute und relative VOC-Emissionsratenerhöhungen bei Stickstoffmangel	164
5.9.8 Absolute VOC-Emissionsratenerhöhung bei Ozonstreß.....	165
5.10 Vergleich des Einflusses aller Streßarten auf die VOC-Emissionsraten.....	167
5.11 Bilanzierung der Ozonverluste in der Gasphase	172
5.12 Bilanzierung der Peroxy-Radikalkonzentration in der Versuchskammer während eines Ozonexpositionsexperimentes.....	179
5.13 Abschätzung atmosphärischer Konzentrationen von Terpenen aus den Ergebnissen der Laborexperimente	183
5.14 Globale Abschätzung biogener VOC-Emissionen	185
6 Zusammenfassung	187
7 Literaturverzeichnis	190
8 Anhang	

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Abschätzungen globaler Kohlenwasserstoffemissionen aus biogenen und anthropogenen Quellen	11
Tab. 2.2:	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i^{OH} ($T = 298 \text{ K}$) für Alkane, Alkene und verschiedene Monoterpene und ihre Lebensdauern τ_{OH} bezüglich OH.....	13
Tab. 2.3:	Relative Ausbeuten von Carbonylverbindungen bei der OH-Oxidation biogener Kohlenwasserstoffe aus verschiedenen Smogkammerexperimenten.....	16
Tab. 2.4:	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Alkenen gegenüber Ozon k^{O_3} und Lebensdauer τ_{O_3}	17
Tab. 2.5:	Relative Anteile von OH und O_3 am Abbau von Kohlenwasserstoffen	17
Tab. 2.6:	Relative Ausbeuten von OH aus der Gasphasen-Ozonolyse von Alkenen	20
Tab. 2.7:	Produkte und ihre relativen Ausbeuten aus der Gasphasen-Ozonolyse von Isopren und verschiedenen Monoterpenen.....	21
Tab. 2.8:	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Ethen, Propen, Buten, Isopren und Monoterpene bezüglich NO_3 und Lebensdauern τ_{NO_3}	22
Tab. 2.9:	Durchschnittliche Konzentrationen von Isopren und Monoterpenen aus Freilandmessungen.	23
Tab. 2.10:	Übersicht über Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ von Isopren, Monoterpenen und oxygenierten Substanzen aus ausgewählten Feld- und Labormessungen.....	25
Tab. 3.1:	Keim- und Anzuchtbedingungen für die Anzucht der in den Experimenten verwendeten Sonnenblumen (<i>Helianthus annuus</i> L. cv. Giganteus).....	42
Tab. 3.2:	Zusammensetzung und Konzentration der Nährlösung (Makro- und Spurenelemente) für die Anzucht und das Experiment	43
Tab. 3.3:	Retentionszeiten der identifizierten Kohlenwasserstoffe aus Luftproben einer Sonnenblume.....	48
Tab. 3.4:	Nachweisgrenzen (NWG) der einzelnen Substanzen für die Messungen mit dem GC/MS-System.....	52
Tab. 3.5:	Retentionszeiten der Kohlenwasserstoffe bei den Messungen mit dem Airmotec-System.....	58
Tab. 3.6:	Permeationsraten [$\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$] und Mischungsverhältnisse μ_i der Substanzen in der Probenluft am Ausgang der Terpenquelle	60
Tab. 3.7:	Nachweisgrenzen (NWG) der einzelnen Substanzen für die Messungen mit dem GC/FID-System.....	63
Tab. 3.8:	Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ (Mittelwerte und Standardabweichungen 1σ) der identifizierten Substanzen einer Sonnenblume mit und ohne Ozonscrubber.....	63
Tab. 3.9:	Peakflächen einzelner Terpene, die abwechselnd am Kammereingang bzw. -ausgang gemessen wurden, zur Bestimmung der Wandverluste.....	64
Tab. 4.1:	Übersicht über alle Sonnenblumen-Experimente.....	73
Tab. 4.2:	Mittelwerte und Standardabweichungen (1σ) der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ einzelner Sonnenblumen ($T=25\pm0,5 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{LI}=820 \text{ } \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) (Daten aus GC/MS-Messungen); Angabe des Bereiches der Mischungsverhältnisse.	78
Tab. 4.3:	Mittelwerte und Standardabweichungen (1σ) der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ ($T=25\pm0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ / $\text{LI} = 820 \text{ } \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) einzelner Sonnenblumen. (Daten aus GC/FID-Messungen), Angabe der Mittelwerte der Mischungsverhältnisse	79

Tab. 4.4:	Mittelwerte von Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ verschiedener Sonnenblumen bei $T=(25\pm1)^\circ\text{C}$ und einer Lichtintensität $LI = 820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	80
Tab. 4.5:	Steigungen ($\Delta H_E/R$) und daraus berechnete prozentuale Steigerungsraten $\Delta\Phi(\text{VOC})/\Delta T$ in $[\%\cdot\text{K}^{-1}]$ aus der Auftragung von $\ln\Phi(\text{VOC})$ gegen die inverse absolute Temperatur	85
Tab. 4.6:	Literaturbekannte Verdampfungsenthalpien ΔH_V von Monoterpenen und daraus erhaltene prozentuale Steigerungsraten sowie Mittelwerte der aus den in Tab. 4.5 aufgelisteten ΔH_E (für Korrelationen mit $R^2\geq 0,5$) und die daraus erhaltenen mittleren prozentualen Steigerungsraten.	87
Tab. 4.7:	Lichtabhängigkeiten der Emissionsraten $d\Phi(\text{VOC})/d(LI)$ aus der linearen Regression, Achsenabschnitte und Korrelationskoeffizienten R^2 (GC/MS).	88
Tab. 4.8:	Lichtabhängigkeiten der Emissionsraten $d\Phi(\text{VOC})/d(LI)$ aus der linearen Regression, Achsenabschnitte und Korrelationskoeffizienten R^2 . (GC/FID)	90
Tab. 4.9:	Maximale Emissionsraten einzelner VOC beim Einbau einer Pflanze in die Expositions-kammer (V4.3), sowie Verstärkungsfaktoren f_V und Zeitkonstanten k	93
Tab. 4.10:	Maximale Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})_{\text{max}}$ und Verstärkungsfaktoren der VOC einer Sonnenblume unter mechanischem Streß (V7.3).	95
Tab. 4.11:	Maximale Emissionsraten und Verstärkungsfaktoren während Verletzungsstreß	96
Tab. 4.12:	Aus den exponentiellen Regressionen erhaltene Konstanten k für den Verlauf der Emissionsraten während der Abklingphase als Funktion der Zeit nach Streßinduktion durch Verletzung (V6.3, V8.3A, V8.3B)	97
Tab. 4.13:	Maximale Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})_{\text{max}}$ bei Wassermangel und Verstärkungsfaktoren f_V VOC-Emissionsraten.....	99
Tab. 4.14:	Über gleiche Zeiträume (8,5 h) aufsummierte Flußdichten $\Phi(\text{VOC})$ einer Sonnenblume unter streßfreien und unter Nahrungsmangelbedingungen. Verstärkungsfaktoren der Emissionen $f_i = \frac{\Sigma\Phi(\text{VOC})_{\text{Streß}} \cdot t}{\Sigma\Phi(\text{VOC})_0 \cdot t}$	101
Tab. 4.15:	Maximale Emissionsraten induziert durch Ozonstreß, Verstärkungsfaktoren, f_V , und Zeitkonstanten, k (V4.4)	103
Tab. 4.16:	Maximale Emissionsraten induziert durch Ozonstreß, Verstärkungsfaktoren f_V und Zeitkonstanten, k (V5.4)	104
Tab. 4.17:	Maximale Emissionsraten induziert durch Ozonstreß und Verstärkungsfaktoren f_V (V6.4).....	106
Tab. 4.18:	Maximale Emissionsraten (Dunkelwerte) der Monoterpene aufgrund von Ozonstreß und Verstärkungsfaktoren (V7.4).....	107
Tab. 4.19:	Nach Ozonzugabe beobachteter relativer Anteil der BOVOC442 und BOVOC460 Konzentrationen in der Versuchskammer.	110
Tab. 4.20:	Versuchsbedingungen und gemessene Spurenstoffkonzentrationen während eines Ozonexpositionsversuches (V6.5).	111
Tab. 4.21:	Berechneter relativer Abbau der Kohlenwasserstoffe durch Ozon entsprechend einer Reaktion pseudo-1.-Ordnung (s. G 4.8) für verschiedene Ozonexpositionsexperimente.	115

Tab. 4.22:	Beobachtete VOC-Konzentrationen (Mittelwerte ($\pm 1\sigma$) aus jeweils 3 Messungen vor und während der Ozonbelastung); Produktionsraten P_i^{OH} für einzelne Substanzen, sowie die Gesamtproduktionsrate der gemessenen VOC (inc. BOVOCs und Caryophyllen), ΣP_{OH} , die sich aus der Ozonolyse ergibt. OH-Konzentrationen ($[\text{OH}]_{\text{O}_3}$), die durch Ozonolyse erzeugt werden müßten.	116
Tab. 5.1:	Nach TUCKER und NELKEN (1982) berechnete Diffusionskoeffizienten einiger durch Sonnenblumen emittierten Terpene bei unterschiedlichen Temperaturen.	127
Tab. 5.2:	Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}$ aus linearer Regression von $\Phi(\text{VOC})$ gegen $\Phi(\text{H}_2\text{O})$	138
Tab. 5.3:	Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{T}}$ aus linearer Regression von $\Phi(\text{VOC})$ gegen $\Phi(\text{H}_2\text{O})$	141
Tab. 5.4:	Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d\Phi(\text{CO}_2)$ aus den Korrelationen der VOC-Emissionsraten gegenüber der Nettophotosyntheserate $-\Phi(\text{CO}_2)$ (V5.1 und V11.1A, B, C).	145
Tab. 5.5:	Relative Emissionsraten vor und während Streßepisoden, wobei die maximalen Emissionsraten während der Streßsituation betrachtet wurden. Mit 100 % wurde jeweils die Summe der Emissionsraten von Isopren, α -Pinen, Sabinen, β -Pinen, Limonen, BOVOC442 und BOVOC460 angenommen.	162
Tab. 5.6:	Steigungen und Achsenabschnitte aus der linearen Regression der Auftragung der Konstanten k gegen Verstärkungsfaktoren f_v	168
Tab. 5.7:	Für einzelne Terpene bestimmte Summen $\Sigma \Delta\Phi(\text{VOC}) - \Phi(\text{VOC})_{0,i} \cdot \Delta t$ aus verschiedenen Streßversuchen; Verhältnisse f_v/k	169
Tab. 5.8:	Gasphasenverluste von Ozon in der Kammer angegeben als Gasphasen ozonflußdichte ($\Phi(\text{O}_3)_{\text{gas}}$ und Konzentration $\Delta x_{\text{gas}}(\text{O}_3)$. Gesamt-VOC-Flußdichte als $\Sigma \Phi(\text{VOC})$ Steigungen und Achsenabschnitte aus den Auftraggungen $g(\text{O}_3)$ gegen $g_s(\text{O}_3)$ Jeweils berechneter Ozonverlust aus der Ozonolyse der VOC, $\Sigma k_i[\text{VOC}]_i[\text{O}_3]$	176
Tab. 5.9:	Aus Modellrechnungen bestimmte Konzentrationen von Peroxy- und OH-Radikalen, Hydroperoxiden sowie Ozon und NO unter verschiedenen Anfangsbedingungen.	180

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Widerstandsmodell für die Aufnahme eines Spurenstoffes durch ein Blatt	4
Abb. 2.2:	Reaktionsschema für die Ozonolyse von α -Pinen	18
Abb. 2.3:	Schema der Biosynthese von Terpenen	29
Abb. 3.1:	Lichtdurchlässigkeit für DURAN-Borosilicat-Klarglas; Photosynthetisches Aktions- spektrum und spektrale Strahlenverteilung der eingesetzten Lampen in Abhängig- keit von der Wellenlänge.....	37
Abb. 3.2:	Schemazeichnung der Versuchskammer (Gasführung- und Meßeinrichtungen).	40
Abb. 3.3:	Massenspektrum von α -Pinen aufgenommen mit FISIONS MD800	47
Abb. 3.4:	Chromatogramm einer Luftprobe einer Sonnenblume, aufgenommen mit dem Fisons-GC/MS (TIC und Basispeakchromatogramm, $m/z = 93$).....	48
Abb. 3.5:	Daten aus der Interkalibration zwischen zwei GC/MS-Systemen MD800 (Fisons) und GC/MSD 5970 (HP).....	53
Abb. 3.6:	Schema des Airmotec-GC/FID-Systems	55
Abb. 3.7:	Chromatogramm der Luftprobe einer Sonnenblume gemessen mit dem Airmotec HC1010 (Anreicherungs-volumen 3 l).....	57
Abb. 3.8:	Schema der Permeationsquelle zur Herstellung von Gasgemischen.	59
Abb. 3.9:	Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen, dargestellt als Peakflächen, ausgewählter Terpene in der Permeationsquelle, gemessen mit dem Airmotecsystem HC1010.....	61
Abb. 3.10:	Transpirationsrate in Abhängigkeit von Lichtintensität und Kammertemperatur (aus Versuch V5.2B und V5.1)	69
Abb. 3.11:	Mittlere Blattemperaturdifferenz $\Delta T = (T_{Ka} - T_{Blatt})$ in Abhängigkeit von der Relativen Feuchte bei einer Kammertemperatur von $26 \pm 1^\circ\text{C}$	69
Abb. 3.12:	Mittlere Blattemperaturdifferenz $\Delta T = (T_{Ka} - T_{Blatt})$ in Abhängigkeit von der Lufttemperatur der Versuchskammer bei einer Relativen Feuchte von $40 \pm 10\%$	70
Abb. 4.1:	Tagesvariation der Emissionsraten des Isoprens und α -Pins einer Sonnenblume unter konstanten Bedingungen (V8.0).....	76
Abb. 4.2:	Mittelwerte und Standardabweichungen (1σ) der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ ($T=25^\circ\text{C}$; $LI = 820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) einzelner Sonnenblumen (GC/MS).....	77
Abb. 4.3:	Mittelwerte und Standardabweichungen (1σ) der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ einzelner Sonnenblumen jeweils über einen Tag gemittelt ($T=25^\circ\text{C}$; $LI=820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) (GC/FID).	80
Abb. 4.4:	Emissionsraten (Mittelwerte und 1σ -Standardabweichung) von Terpenen für drei unterschiedliche Rapspflanzen ($T=25 \pm 1^\circ\text{C}$ und Lichtintensität = $1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) ...	80
Abb. 4.5:	Auftragung von $\ln\Phi(\text{VOC})$ gegen $1/T$ für die Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 (V5.2A).	84
Abb. 4.6:	Auftragung von $\ln\Phi(\text{VOC})$ gegen $1/T$ für die Emissionsraten von Sabinen und β -Pinen (V5.2B).	84
Abb. 4.7:	Lichtabhängigkeit der Emissionsraten von β -Caryophyllen bei einer Kammer- temperatur von 30°C (V2.1).	89
Abb. 4.8:	Lichtabhängigkeit der Emissionsraten von Sabinen ($T_{Ka}=32^\circ\text{C}$; V5.1).....	91
Abb. 4.9:	Lichtabhängigkeit der Emissionsraten von BOVOC460 ($T_{Ka}=32^\circ\text{C}$; V5.1)	91

Abb. 4.10:	Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen und Limonen bei einer Sonnenblume, die mechanischer Beanspruchung durch den Einbau in die Expositions-kammer unterlag (V4.3).....	92
Abb. 4.11:	Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen, Limonen und BOVOC442 während einer mechanischen Streßsituation einer Sonnenblume, die durch Berührung der Blätter mit einem rotierenden Ventilator verursacht wurde (V7.3).....	94
Abb. 4.12:	Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen, β -Pinen und BOVOC460 bei der Verletzung einer Sonnenblume durch Abschneiden eines Blattes (V6.3).....	95
Abb. 4.13:	Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen, β -Pinen und BOVOC460 bei der Verletzung einer Sonnenblume durch aufeinanderfolgendes Abschneiden zweier Blätter mit anschließender Versiegelung der Wundfläche durch Siliconfett (V8.3A und V8.3B).....	96
Abb. 4.14:	Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 einer Sonnenblume unter Wasserstreß (V5.3). Ebenfalls mit angegeben sind die Transpirationsrate, $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ und die negative Nettophotosyntheserate $-\Phi(\text{CO}_2)$	98
Abb. 4.15:	wie Abb. 4.14 für die Emissionsraten von Isopren, Sabinen und BOVOC460.	98
Abb. 4.16:	Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen unter Stickstoffmangelbedingungen (V11.3).....	100
Abb. 4.17:	Zeitverlauf der Emissionsraten von BOVOC442 unter Stickstoffmangelbedingungen (V11.3).....	100
Abb. 4.18:	Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen, Limonen und der BOVOCs während einer Ozonbelastung einer Sonnenblume mit 114 ppb Ozon (V4.4).....	102
Abb. 4.19:	Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen, BOVOC442 und BOVOC460 während einer Ozonbelastung einer Sonnenblume mit 63 ppb Ozon (V5.4).....	104
Abb. 4.20:	Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen und β -Pinen während einer Ozonbelastung mit 25 ppb Ozon (V6.4).....	105
Abb. 4.21:	Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 während einer Ozonbelastung mit 74 ppb Ozon (V7.4).....	106
Abb. 4.22:	Langzeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 einer Sonnenblume, die vor der Ozonexposition unter Verletzungsstreß stand	108
Abb. 4.23:	Langzeitverlauf der Emissionsraten von Isopren und den BOVOCs einer Pflanze unter ständiger Ozonbelastung ($\text{LI} = 820 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) (V6)	109
Abb. 4.24:	wie Abb. 4.23 für α -Pinen, β -Pinen und Limonen.....	109
Abb. 4.25:	Berechnete zusätzliche OH-Konzentration in der Versuchskammer, die vorliegen müßte, um einen zusätzlichen außer durch Ozon verursachten Abbau der VOCs zu erklären, als Funktion der Ozonkonzentration.....	118
Abb. 5.1:	Schemazeichnung der Modellvorstellung für die Emission von Terpenen in Nadelbäumen nach TINGEY et al. (1991).	125
Abb. 5.2:	Prozentuale Steigerungsraten $[\% \cdot \text{K}^{-1}]$ aus den Auftragungen $\ln \Phi(\text{VOC}) = f(T)$ aus vier vergleichbaren Versuchen bei Lichtintensitäten von 820 (V11.2B) und $1090 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (V5.2A, B und V11.2A)	129
Abb. 5.3:	Auftragungen der Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d(\text{LI})$ als Funktion der Temperatur und als Funktion der inversen absoluten Temperatur.	133
Abb. 5.4:	Auftragung der prozentualen Steigerungsraten $d\Phi(\text{VOC})/dT [\% \cdot \text{K}^{-1}]$ als Funktion der Lichtintensität (Daten aus Versuchsreihe 11.2A-E).	135
Abb. 5.5:	Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ als Funktion der Temperatur aus den Versuchen V5.2A und V5.2B.....	137

Abb. 5.6	Auftragung der Emissionsraten $\Phi_{\alpha\text{-Pinen}}$ und Φ_{Limonen} gegenüber der Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{Li}}$ (V5.2B).	137
Abb. 5.7:	Emissionsraten von α -Pinen als Funktion der Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{Li}}$, die über eine Blattertemperaturerhöhung von 19 - 27 °C variiert wurde.	139
Abb. 5.8:	Emissionsraten von BOVOC460 als Funktion der Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{Li}}$, die über eine Blattertemperaturerhöhung von 19 - 27 °C variiert wurde.	139
Abb. 5.9:	Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{T}}$ als Funktion der Lichtintensität für die Versuche V5.1 und V11.1A, B, C.	140
Abb. 5.10:	Auftragung der Emissionsraten von BOVOC460 gegenüber der Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{T}}$ aus den Versuchen V11.1A, V11.1B und V11.1C.	141
Abb 5.11:	Korrelation der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 mit der stomatären Öffnungsweite $g(\text{H}_2\text{O})$.	143
Abb. 5.12:	Nettophotosyntheserate $-\Phi(\text{CO}_2)$ als Funktion der Lichtintensität bei drei verschiedenen konstanten Kammertemperaturen.	144
Abb. 5.13:	Auftragung der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ von Limonen und BOVOC442 gegenüber der Nettophotosyntheserate $-\Phi(\text{CO}_2)$ (V5.1).	144
Abb. 5.14:	Skizzierter Modellansatz für die Erklärung des Zusammenhangs zwischen $\Phi(\text{VOC})$ und $\Phi(\text{CO}_2)$.	147
Abb. 5.15:	Modell zur Erklärung der kurzfristigen Erhöhung der Emissionsraten bei Sonnenblumen unter Verletzungsstreß.	152
Abb.5.16:	Verlauf der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 einer Sonnenblume unter Stickstoffmangelbedingungen von. Parallel dazu ist die NO-Emissionsrate $\Phi(\text{NO})$ und die Nettophotosyntheserate $-\Phi(\text{CO}_2)$ dargestellt.	157
Abb.5.17:	Auftragung der Induktionszeit für die Erhöhung der VOC-Emissionsraten unter Ozonbelastung als Funktion der Ozonkonzentration.	159
Abb. 5.18:	Korrelation zwischen der absoluten Emissionsratenerhöhung (angegeben als Verstärkungsfaktor f_v) und der Ozonkonzentration für verschiedene Expositionsversuche (V4.4; 5.4; 6.4 und 7.4).	166
Abb. 5.19:	Zeitl. Abfallkonstanten k als Funktion des Verstärkungsfaktors $f_v = \Phi(\text{VOC})_{\text{max}}/\Phi(\text{VOC})_0$ für die Emissionsraten von α -Pinen.	167
Abb. 5.20	Zeitl. Abfallkonstanten k als Funktion des Verstärkungsfaktors $f_v = \Phi(\text{VOC})_{\text{max}}/\Phi(\text{VOC})_0$ für die Emissionsraten von Sabinen.	168
Abb. 5.21:	Während verschiedener Streßeinflüsse über die spezifische Zeit integrierten bzw. aufsummierten VOC-Emissionsraten von Sonnenblumen $\Sigma(\Phi(\text{VOC})-\Phi(\text{VOC})_0)$ in $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Diese stellen die Summe von Isopren, α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen sowie BOVOC442 und BOVOC460 dar.	170
Abb.5.22:	Ozongesamtleitwert $g(\text{O}_3)$ als Funktion des stomatären Ozonleitwertes $g_s(\text{O}_3)$ mit Angabe der Steigung der Regressionsgeraden und des Achsenabschnittes. (V7.4)	172
Abb.5.23:	wie Abb. 5.22.	172
Abb. 5.24:	Auftragung der Gasphasenozonflußdichte $\Phi(\text{O}_3)_{\text{gas}}$ gegenüber der Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ (V6.4).	178

1 Einleitung

Ozon wirkt toxisch bei Menschen, Tieren und Pflanzen. Die Konzentrationen des troposphärischen Ozons sind, verursacht durch menschliche Aktivitäten, innerhalb des letzten Jahrhunderts stark gestiegen (VOLZ und KLEY, 1988). Der zulässige Grenzwert für gesundheitliche Unbedenklichkeit wurde in den „National Ambient Air Quality Standards“ auf 120 ppb (=parts per billion; entspricht 120 Volumenanteilen Ozon auf 10^9 Volumenanteile Luft¹ festgelegt (NRC, 1991), einen Wert, der während sommerlicher Smogepisoden durchaus überschritten werden kann. In vielen Fällen kommt es aber schon bei Konzentrationen von weniger als 100 ppb zu Schädigungen der Biosphäre, insbesondere der Vegetation.

Es gibt zahlreiche Untersuchungen zur Bestimmung der schädlichen Wirkung von Ozon auf die Vegetation, wobei es sich meistens um Arbeiten zur quantitativen Erfassung sichtbarer Schäden, wie die Beeinträchtigung der Photosynthese, d. h. des Pflanzenwachstums bis hin zu deutlichen Blattnekrosen bei empfindlichen Pflanzen handelt (z. B. LEFOHN, 1992 und dort zit. Lit.). In solchen Untersuchungen wird versucht, Ozon-Dosis-Wirkungsverhältnisse zu bestimmen. Mit Hilfe der erhaltenen Daten sollen dann Luftqualitätsstandards definiert werden, um Schädigungen der Vegetation vorzubeugen.

Umgekehrt ist der Einfluß der Vegetation auf die Ozonbilanz in der Troposphäre weniger gut bekannt. Für troposphärisches Ozon selbst ist die Vegetation eine der Hauptsenken. Nach Abschätzungen von GALBALLY und ROY (1980) werden von Grasland und Waldbeständen pro Jahr etwa 600 Tg Ozon aufgenommen, was mehr als 50 % der globalen Deposition ausmacht. Zusätzlich wird auch NO₂ als direkter Ozonvorläufer von Pflanzen aufgenommen. Diese NO₂-Aufnahme verringert die Konzentrationen von NO_x (=NO + NO₂) in der planetaren Grenzschicht und beeinflusst somit auch die photochemische Ozonproduktion.

Die Vegetation ist weiterhin eine bedeutende Quelle für flüchtige organische Verbindungen, sogenannte **Volatile Organic Compounds (VOC)**, die ebenfalls Vorläufersubstanzen für die photochemische Ozonbildung sind. Auch hier liegen Abschätzungen für die globale Emission durch die Vegetation vor, die sich zwischen 350 (ZIMMERMAN, 1979) und 1150 TgC pro Jahr bewegen (GUENTHER et al., 1995). Global gesehen ist die Vegetation daher wohl die bedeutendste Quelle für diese Substanzen. Trotzdem ist der Einfluß dieser Emissionen auf regionale Ozonbilanzen bisher nicht quantitativ zu erfassen. Hauptgrund dafür ist, daß die Mechanismen dieser Emissionen durch

¹ Im folgenden werden Mischungsverhältnisse, die normalerweise ein Verhältnis der Anzahl der Teilchen einer Substanz bezogen auf die Anzahl von Luftteilchen (ppb, parts per billion = 10^{-9} , ppm, parts per million = 10^{-6} etc) bezeichnen, anstelle von Konzentrationsangaben [Masse/Volumen] verwendet. Dabei handelt es sich hier immer um Verhältnisse von Volumenanteilen. Es wird auf die Bezeichnung ppbV oder ppmV verzichtet.

die Vegetation nur ungenügend charakterisiert sind. Algorithmen, mit denen die Emissionen durch die Vegetation quantitativ beschrieben werden könnten, sind nicht bekannt. Oft wird versucht, die pflanzlichen Emissionen mit der Temperatur als einzigem Parameter zu beschreiben (FEHSENFELD et al., 1992). Eine solche Vorgehensweise ist aber sicherlich unzureichend. Neben möglichen anderen abiotischen Faktoren wie Lichtintensität oder Luftfeuchte oder die Auswirkung von Streß kann möglicherweise die Aufnahme toxischer Spurengase die Emissionsraten der VOC stark beeinflussen. Zu diesen Streßfaktoren könnte auch die Belastung der Pflanzen mit Ozon gehören. Die Bestimmung des Einflusses von Umweltparametern wie Temperatur, Lichtintensität und Ozon auf das Emissionsverhalten von Pflanzen war das Hauptziel der vorliegenden Arbeit.

2 Stand der Forschung

2.1 Austausch von Spurenstoffen zwischen Pflanzen und Atmosphäre

Pflanzen sind in der Lage, Spurenstoffe aufzunehmen oder zu emittieren. Dabei wird ein freier Austausch von Gasen durch die für die meisten Substanzen undurchlässige oberste Schicht der Blätter, der Cuticula, behindert. Spaltöffnungen in der unter der Cuticula liegenden Epidermis, sogenannte Stomata, stellen die Verbindung zwischen dem Innenraum des Blattes und der Atmosphäre her. Über sie wird z. B. CO_2 aufgenommen und bei den Reaktionen der Photosynthese weiterverarbeitet; Wasser wird über die Stomata abgegeben. Die Öffnungsweite der Stomata wird je nach Temperatur, Lichtintensität und Wasserversorgung reguliert und spielt für die Aufnahmemengen eines Spurenstoffes eine wichtige Rolle (MOHR und SCHOPFER, 1985).

Der Innenraum eines Blattes besteht aus verschiedenen Zellen, dem Mesophyll. Der Zwischenraum zwischen den Zellen, als interzellulärer Raum oder Apoplast bezeichnet, ist in der Gasphase mit Wasser gesättigt, da er direkt mit dem Zellwandwasser in Kontakt steht. Der Raum unmittelbar unterhalb der Stomata wird als substomatärer Hohlraum bezeichnet und ist der von der Atmosphäre direkt zugängliche Bereich. Dort findet vorwiegend der Austausch des Spurenstoffs zwischen Gasphase und apoplastischem Wasser statt.

Erste Messungen der Spurenstoffaufnahme durch Pflanzen zeigten eine Korrelation zwischen der Wasserlöslichkeit und der Aufnahmegeschwindigkeit mancher Spurenstoffe (HILL, 1971). Hieraus wurde oft geschlossen, daß die Wasserlöslichkeit einer Substanz als Maß für deren Aufnahme steht. Doch trifft dies nicht immer zu: Eine Abschätzung für die Aufnahme bestimmter Spurengase, die den Henry-Koeffizienten, K_H [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$], und die Menge des apoplastischen Wassers berücksichtigt, zeigt, daß die Löslichkeit einer Substanz die Aufnahmerate nicht immer erklären kann. So nehmen Sonnenblumen das Spurengas NO beispielsweise mit einer Rate von ca. $10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ auf (bezogen auf 1 cm^2 Blattfläche) (SEGSCHNEIDER, 1994). Bei einer Außenkonzentration von 50 ppb NO könnte für ein Blatt mit einer Blattfläche von 50 cm^2 , das eine Wassermenge von ca. 1 g enthält, eine solche Flußdichte nur ca. eine Sekunde lang aufrechterhalten werden, wenn die Substanz nur im Wasser gelöst würde ($K_H(\text{NO}) = 1,9\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$; LOOMIS, 1928).

Entscheidend dafür, ob und welche Mengen einer Substanz über längere Zeit von einer Pflanze aufgenommen werden, ist die Möglichkeit zur Weiterverarbeitung in der Pflanze, d. h. der Abbau im apoplastischen Wasser bzw. im Mesophyll, beispielsweise durch chemische Reaktionen.

Eine Beschreibung der Aufnahme eines Spurenstoffes in ein Pflanzenblatt kann mit Hilfe von Widerstandsmodellen geschehen, die die Diffusion durch die Stomata wie auch eine mögliche Weiterverarbeitung der Substanz im Blattinneren berücksichtigen. Abb. 2.1 zeigt ein solches Widerstandsmodell, das drei Widerstände, den stomatären Widerstand R_s , den Mesophyllwiderstand R_M und den cuticulären Widerstand R_c beinhaltet (GAASTRA, 1959).

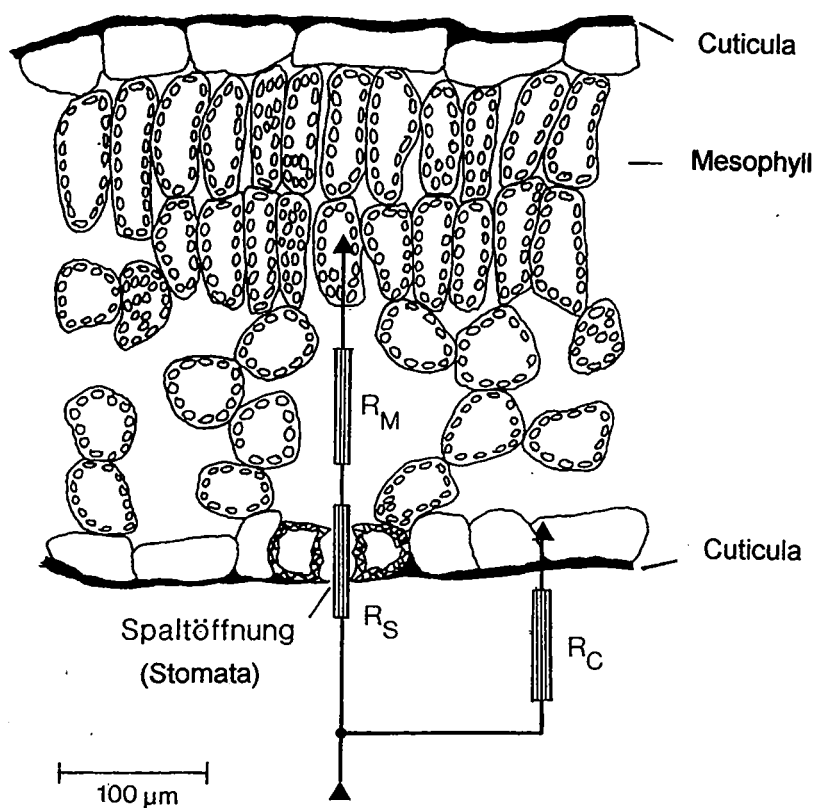


Abb. 2.1: Widerstandsmodell für die Aufnahme eines Spurenstoffes durch ein Blatt (R_S = stomatärer Widerstand, R_C = cuticulärer Widerstand, R_M = Mesophyllwiderstand)

Dabei beschreibt R_S den Widerstand, der dem Massenfluß durch die Stomata entgegengesetzt ist. R_M beinhaltet alle Prozesse, die im Inneren der Pflanze ablaufen, auch den biochemischen Abbau der Substanz. Parallel zu diesen beiden Widerständen steht der cuticuläre Widerstand, der alle Prozesse an der Blattoberfläche beinhaltet, d. h. sowohl die Diffusion durch diese, als auch Reaktionen an der Cuticula oder Ablagerungen darauf.

In schlecht durchmischten Luftmassen bildet sich zudem eine Luftgrenzschicht (boundary layer) an der Blattoberfläche aus, die ebenfalls den Austausch einer Substanz zwischen Pflanze und Atmosphäre behindern kann. Ihr kann durch die Zuordnung eines weiteren Widerstandes (R_B) Rechnung getragen werden. Bei großen Windgeschwindigkeiten ($v_{\text{Luft}} \geq 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), wie sie in Laborversuchen unter Benutzung von Durchflußküvetten, sogenannten CSTR-Kammern (**C**ontinuously **S**tirred **T**ank **R**actor) vorherrschen, wird solch ein Widerstand allerdings vernachlässigbar klein (UNSWORTH, 1982).

In Durchflußkammern, in denen sich die Pflanzen für solche Untersuchungen befinden, wird die Konzentration des jeweiligen Spurenstoffes am Ein- und Ausgang der Kammer gemessen. Die Flußdichte Φ als Maß für den Austausch einer Substanz zwischen Pflanze und Atmosphäre kann

entsprechend Gleichung G 2.1 berechnet werden, sofern dieser der einzige Prozeß ist, der die Konzentration in der Kammer beeinflusst.

$$\Phi = \frac{F_{Ka}}{A} \cdot (x_a - x_e) \quad \text{G 2.1}$$

Φ = Flußdichte der Substanz, die zwischen Pflanze und Atmosphäre ausgetauscht wird

F_{Ka} = Durchfluß von Luft durch die Versuchskammer

A = Blattfläche

x_a, x_e = Mischungsverhältnis am Kammereingang (e) bzw. -ausgang (a)

Der Widerstand, der dem Substanzfluß in die Pflanze entgegengesetzt wird, kann nach Gleichung G 2.2 bestimmt werden:

$$R = \frac{x_a - x_o}{\Phi} \quad \text{G 2.2}$$

R = Gesamtwiderstand

Φ = Flußdichte des Spurenstoffes

x_a = Mischungsverhältnis in der Atmosphäre

x_o = Mischungsverhältnis am Ort der Aufnahme bzw. im Pflanzeninneren

Für Φ gilt unter der Voraussetzung, daß x_o gegenüber x_a vernachlässigbar klein ist:

$$\Phi = \frac{x_a}{R} \quad \text{G 2.3}$$

In der Physiologie werden statt der Widerstände oft die Leitwerte, d. h. die Kehrwerte der Widerstände, als Maß für den Austausch eines Spurenstoffes in die Pflanze betrachtet. Der Gesamtleitwert g ist daher gegeben durch:

$$g = \frac{\Phi}{x_a - x_o} \quad \text{bzw.} \quad g = \frac{\Phi}{x_a} \quad \text{wenn } x_o \approx 0 \quad \text{G 2.4}$$

Mit Hilfe der experimentell bestimmbaren Flußdichte Φ aus den Meßgrößen x_a , kann demnach der Leitwert berechnet werden.

Dem Widerstandsmodell (s. Abb. 2.1) entsprechend setzt sich der Gesamtwiderstand analog dem Kirchhoffschen Gesetz zusammen aus:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_C} + \frac{1}{R_S + R_M} \quad \text{G 2.5}$$

Analog gilt dann für den Gesamtleitwert:

$$g = g_C + \frac{g_S \cdot g_M}{g_S + g_M} \quad \text{G 2.6}$$

g = Gesamtleitwert

g_C = cuticulärer Leitwert

g_S = stomatärer Leitwert

g_M = Mesophylleleitwert

wobei gilt $g_x = 1/R_x$

Nach Gleichung G 2.4 kann z. B. aus der Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ der Wasserleitwert $g(\text{H}_2\text{O})$ errechnet werden. In diesem Fall wird vorausgesetzt, daß die Wasserdampfkonzentration im Blattinneren, d. h. dem substomatären Hohlraum, einer mit Wasser gesättigten Dampfphase entspricht (CAEMMERER und FARQUHAR, 1981), d. h. $x_0 > 0$.

Bei den meisten Pflanzen wird das transpierte Wasser zu 95 % über die Stomata ausgeschieden. Auch bei Sonnenblumen gehen maximal 5 % des Wasserdampfes über die Cuticula verloren (MOHR und SCHOPFER, 1985). Daher kann der Gesamtleitwert des Wassers dem stomatären Leitwert näherungsweise gleichgesetzt und als Maß für die stomatäre Öffnungsweite benutzt werden. Für andere Substanzen kann der substanzspezifische stomatäre Leitwert nach Gleichung G 2.7 errechnet werden.

$$g_{Si} = g_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{D_i}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \approx g_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\sqrt{M_{\text{H}_2\text{O}}}}{\sqrt{M_i}} \quad \text{G 2.7}$$

g_{Si} = substanzspezifischer stomatärer Leitwert für den Spurenstoff i

$g_{\text{H}_2\text{O}}$ = Wasserleitwert

$D_{\text{H}_2\text{O}}$ = Diffusionskoeffizient für Wasser in Luft ($0,25 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

D_i = Diffusionskoeffizient des Stoffes i in Luft [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

M_i = Molmasse des Stoffes i

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ = Molmasse von Wasser

Dabei wird die Diffusionsgeschwindigkeit der Substanz i jeweils im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserdampf in Luft als Korrekturfaktor eingesetzt.

Eine gute Näherung für Substanzen, deren Diffusionskonstanten in Luft nicht bekannt sind, liefern die Verhältnisse der Kehrwerte der Wurzel der Molmasse, da sich Diffusionsgeschwindigkeit und Molekulargewicht oft umgekehrt proportional verhalten (z. B. NEUBERT et al., 1993).

Nach Gleichung G 2.6 ist der Gesamtleitwert g eines beliebigen Spurenstoffes eine Funktion des stomatären Leitwertes g_S , der sich nach G 2.7 aus dem Wasserleitwert $g(\text{H}_2\text{O})$ errechnen läßt. Aus Auftragungen des Gesamtleitwertes g bestimmter Spurenstoffe, gegenüber g_S des jeweiligen Spurenstoffes, werden oft Geraden erhalten (NEUBERT et al., 1993; SEGSCHNEIDER, 1994; LAISK et al.,

1989). Für diesen Fall kann der Achsenabschnitt als cuticulärer Leitwert g_c interpretiert werden (s. G 2.6), der unabhängig von g_s sein sollte.

Die erste Ableitung der Funktion in Gleichung G 2.6 nach g_s liefert als Steigung:

$$\frac{dg}{dg_s} = \frac{(g_M)^2}{(g_s + g_M)^2} \quad \text{G 2.8}$$

Die Interpretation der Größe der Steigung kann mit Hilfe der beiden dargestellten Grenzwertbetrachtungen erfolgen:

$$\lim_{g_M \gg g_s} \left[\frac{dg}{dg_s} \right] = 1 \quad (a)$$

bzw.

$$\lim_{g_s \gg g_M} \left[\frac{dg}{dg_s} \right] = 0 \quad (b)$$

G 2.9

Die Diffusion eines Spurenstoffes durch die Stomata ist dann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wenn die Konzentration im substomatären Hohlraum der Pflanze annähernd 0 wird, d. h. ein maximaler Konzentrationsgradient vorliegt. In diesem Fall muß die Weiterverarbeitung in der Pflanze sehr schnell stattfinden, d. h. g_M ist sehr groß, bzw. $g_M \gg g_s$. Der limitierende Faktor für den Austausch ist dann die Öffnungsweite der Stomata. Entsprechend Gleichung G 2.9(a) sollten sich für diesen Fall die Steigungen der Geraden dem Wert 1 nähern.

Wird dagegen der eingetragene Stoff nur langsam im Mesophyll verarbeitet, d. h. g_M wird sehr klein gegenüber g_s , so stellt der innere Widerstand den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Aufnahme dar. Die Steigungen sollten dann unterhalb von 1 liegen (Gleichung G 2.9(b)). Anhand der Steigung (Gleichung G 2.8) und der Kenntnis von g_s kann der innere Leitwert g_M berechnet werden.

2.2 Aufnahme von Ozon durch Pflanzen

Auch Ozon dringt durch die Stomata in die Pflanze ein. Trotz seiner geringen Wasserlöslichkeit ($[K_H(O_3) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}]$, BRINER UND PERROTTET, 1939) wird es von Pflanzen in hohem Maß aufgenommen.

CHAMEIDES (1989) zeigte, daß Reaktionen des Ozons mit den von der Pflanze abgegebenen Alkenen im substomatären Hohlraum nicht ausreichen, die in der Regel beobachteten Ozonflußdichten zu erklären. Alternativ hierzu führte er Reaktionen des Ozons im apoplastischen Wasser mit den dort vorhandenen Antioxidantien, insbesondere mit Ascorbat, an. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Ozons mit Antioxidantien reicht aus, um das Ozon während der Diffusion durch die nur wenige μm dicke extrazelluläre Wasserschicht weitgehend abzubauen. Daher ist der Mesophyllwiderstand nur sehr gering ($g_M \rightarrow \infty$). Die Bestätigung hierfür lieferten auch LAISK et al. (1989), die trotz hoher Ozonkonzentrationen von 1,5 ppm kein Ozon im interzellulären Hohlraum

der exponierten Sonnenblumen nachweisen konnten. Außerdem konnten die Autoren eine Proportionalität des Gesamtleitwertes für Ozon $g(O_3)$ gegenüber dem Wasserleitwert $g(H_2O)$ feststellen, wobei eine Steigung von 1,67 erhalten wurde. Dieser Faktor entspricht dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von Wasser und Ozon in Luft, d. h. eine Auftragung des Gesamtleitwertes für Ozon $g(O_3)$ gegenüber $g_s(O_3)$ resultierte in einer Steigung von 1, die für die diffusionskontrollierte Aufnahme des Ozons über die Stomata spricht.

Einen linearen Zusammenhang konnten auch NEUBERT et al. (1993) bei Sonnenblumen und Tabakpflanzen beobachten, die bei verschiedenen Lichtintensitäten Ozon in Konzentrationsbereichen ≤ 100 ppb ausgesetzt waren. Die Steigungen $dg(O_3)/dg_s(O_3)$ streuten um einen Wert von 1. Dies deutet, unter der Voraussetzung, das oben beschriebene Widerstandsmodell besitzt Gültigkeit, auf die rein diffusionslimitierte Kontrolle der Aufnahme des Ozons. Auch bei Maispflanzen konnte UNSWORTH (1981) einen linearen Zusammenhang zwischen $g(O_3)$ und $g_s(O_3)$ beobachten. RONDON et al. (1993) führten Feldmessungen zur Ozondeposition in Nadelwaldbeständen durch. Auch hier war der Ozoneintrag gut korreliert mit der stomatären Öffnungsweite.

Dem in Kap. 2.1 beschriebenen Widerstandsmodell entsprechend gibt es eine maximale Aufnahme rate für Spurenstoffe, die durch die Öffnungsweite der Stomata gegeben ist. Bei einer linearen Abhängigkeit des Gesamtleitwertes von der stomatären Öffnungsweite, sollte die Steigung dieser Geraden nicht größer als 1 werden (s. G 2.9).

Bei Sonnenblumen und Tabakpflanzen konnten jedoch oft Steigungen festgestellt werden, die auch größer als 1 waren (J. WILDT; pers. Mitteilung). Solche Werte müssen durch zusätzliche Ozonverluste außerhalb der Pflanze zustande kommen. Das oben beschriebene Widerstandsmodell berücksichtigt außerpflanzliche Verluste, die indirekt von der Pflanze verursacht werden, nicht. Da auch die Korrelationen von $g(O_3)$ und $g_s(O_3)$ mit Steigungen > 1 sehr gute Linearität aufweisen ($R^2 \geq 0,9$) (J. WILDT; pers. Mitteilung), sollte die beobachtete zusätzliche Ozonzerstörung mit der stomatären Öffnungsweite zusammenhängen. Möglicherweise könnten Gasphasenreaktionen in der Umgebung der Pflanzen z. B. mit emittierten biogenen Kohlenwasserstoffen die Ursache hierfür sein. Aus den Steigungen, die z. T. um einen Faktor 1,5 bis 2 höher liegen als die maximalen Steigungen, muß geschlossen werden, daß bis zu 50 % des in der Kammer verlorenen Ozons in der Gasphase abgebaut werden.

Dem stomatären Leitwert für Ozon gegenüber erhöhte Ozondepositionsraten fanden auch RONDON et al. (1993) in den Waldbeständen von Fichten und Kiefern, die in Open-top-Kammern Ozonkonzentrationen von 2 - 22 ppb ausgesetzt waren. Die Gesamtdpositionsraten des Ozons lagen dort um einen Faktor von 2 bis 6 über dem stomatären Leitwert des Ozons. Die „überschüssige“ Deposition wurde dabei als Funktion von Temperatur, Licht und stomatärem Wasserleitwert charakterisiert. Hieraus folgerten die Autoren ebenfalls zusätzliche photochemische Abbaureaktionen in der Gasphase oder eine starke Zerstörung des Ozons auf der Cuticula oder anderen Oberflächen.

Eine Reaktion von Ozon auf der Cuticula kann bei den Sonnenblumenexperimenten von NEUBERT et al. (1993) ausgeschlossen werden, da die Achsenabschnitte (g_c) der Auftragungen $g(O_3)$ gegen

$g_s(O_3)$ um z. T. 2 Größenordnungen niedriger liegen als die stomatären Leitwerte. Doch geben Untersuchungen an Ahorn- und Pappelblättern von FUENTES und GILLESPIE (1992) bei Ozonkonzentrationen von 30 - 88 ppb Anlaß, einen möglichen starken Verlust von Ozon besonders auf nassen Blattoberflächen anzunehmen, der durch Reaktionen auf der Oberfläche selbst bzw. in der auf den Blättern befindlichen Wasserschicht stattfinden könnte.

Die Löslichkeit des Ozons in dieser auf den Blättern aufgetragenen Wasserschicht konnte die beobachtete stark erhöhte Ozonflußdichte $\Phi(O_3)$ alleine nicht erklären. Die Autoren sammelten nach der Befeuchtung der Blätter das aufgetragene Wasser wieder ein und bestimmten mit diesem auf einer neutralen Glasoberfläche aufgetragenen Wasserschicht Ozondepositionsraten. Diese waren vergleichbar mit Ozondepositionsraten wie sie z. B. bei Sonnenblumen gefunden wurden (NEUBERT et al., 1993, diese Arbeit). Möglicherweise waren in diesem Wasser stark ozonabbauende Substanzen gelöst, die auch in die Gasphase gelangen können. Daß LAISK et al. (1989) keine überschüssigen Ozondepositionsraten feststellen konnten, liegt wahrscheinlich an der sehr hohen Ozonkonzentration von 1,5 ppm, bei der Gasphasenverluste des Ozons kaum meßbar sein sollten.

In den bisher beschriebenen Versuchen wurde immer eine diffusionskontrollierte Aufnahme des Ozons in die Pflanzen beobachtet, so daß für diese Untersuchungen feststand, daß kein innerer Widerstand, R_M , vorlag. TAYLOR et al. (1982) stellten dagegen bei Sojabohnen fest, daß in Abhängigkeit von Konzentration und Dauer einer Oxidantienexposition ein solcher Widerstand entwickelt werden kann. Eine Abnahme der Ozonaufnahme nach ca. 6 h konnten auch ELKIEY und ORMROD (1981) bei Petunien (*Petunia hybrida*) beobachten, die trotz sehr hoher Ozonkonzentrationen von 12 ppm aber nicht auf eine Reduktion der stomatären Leitfähigkeit zurückzuführen war. Auch hier sollte ein induzierter innerer Widerstand der Grund für die verlangsamte Aufnahme sein. In Abhängigkeit von der Baumart fand TOWNSEND (1974) das gleiche Phänomen. Er konnte nur noch 40 % der anfänglichen Ozondepositionsrate nach 3 h Expositionsdauer mit 200 ppb Ozon bei Eichen (*Quercus alba*), Birken (*Betula papyrifera*) und Ahorn (*Acer cappadocicum*) feststellen. Bei Ozonexpositionsexperimenten mit Tabakpflanzen wurde mit zunehmender Expositionsdauer eine Abnahme der oben beschriebenen erhöhten Steigungen beobachtet (J. WILDT, pers. Mitteilung). D. h. der Gesamtleitwert nahm allmählich ab und erreichte die durch das Widerstandsmodell definierte maximale Aufnahmerate. Die Weiterverfolgung der aufgestellten Hypothese von Gasphasenreaktionen im Mikroklima der Pflanze würde die Abnahme der Emission von ozonabbauenden Substanzen implizieren. Andererseits wäre aber auch die Bildung eines inneren Widerstandes R_M denkbar, der dann die Aufnahme des Spurenstoffes begrenzen würde, so wie es TAYLOR et al. (1982) bei Sojabohnen (*Glycine max*) nach einer 2-stündigen Exposition mit 300 - 600 ppb O_3 beobachten konnten.

Im Gegensatz zu den Laboruntersuchungen wurden während Feldmessungen an Mais (*Zea mays* L.) (WESLEY und HICKS, 1977) und Luzernen (HEATH, 1980) Hinweise auf innere Widerstände schon zu Beginn der Messungen gefunden. Auch dieses Phänomen deutet darauf hin, daß länger

exponierte Pflanzen mit zunehmender Belastung durch Ozon einen inneren Widerstand ausbilden könnten, der eventuell bestehen bleibt.

2.3 Biogene Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Pflanzen geben flüchtige Kohlenwasserstoffe an die Atmosphäre ab. Dabei handelt es sich meistens um sekundäre Stoffwechselprodukte, deren Synthesewege weitgehend bekannt sind (CROTEAU, 1987; s. Kap. 2.4.2). Außer Ethylen, das eine besondere Stellung bei Streßwirkungen auf die Vegetation hat, sind terpenoide Verbindungen die bekanntesten Vertreter dieser Stoffklasse. Diese sind meist reine Kohlenwasserstoffe, die aus C_5 -Bausteinen zusammengesetzt sind. Man unterscheidet zwischen Isopren (C_5H_8) und den höheren Kohlenwasserstoffen, Mono- ($C_{10}H_{16}$) oder Sesquiterpenen ($C_{15}H_{24}$). Alkohole, Ether und Ester, also oxygenierte Verbindungen, sogenannte „biogenic oxygenated volatile organic compounds“, (BOVOCs), werden ebenfalls von Pflanzen emittiert (z. B. FEHSENFELD et al., 1992, AREY et al., 1991; KÖNIG et al., 1995a). Alle erwähnten Verbindungen könnten möglicherweise für die geforderten Gasphasenreaktionen mit Ozon verantwortlich sein, mit dem sie relativ schnell reagieren können. Umgekehrt sind solche Kohlenwasserstoffe auch indirekt an der troposphärischen Ozonbildung beteiligt (s. Kap. 2.3.2).

Die Relevanz biogener Kohlenwasserstoffe für die Atmosphärenchemie wird klar, wenn man globale Abschätzungen biogener VOC-Emissionen mit denen anthropogener Einträge vergleicht. In Tab. 2.1 sind Emissionen für biogene und anthropogene Kohlenwasserstoffe aus unterschiedlichen globalen Abschätzungen angegeben.

Tab. 2.1: Abschätzungen globaler Kohlenstoffemissionen aus biogenen und anthropogenen Quellen, wobei die Summe aller biogenen VOC (Σ_{total}) auch andere z. B. oxygenierte Substanzen enthalten kann, die nicht zu der Klasse der Monoterpene zählen.

Emissionen NMHC ¹ [TgC ² /Jahr] (biogen)			Emissionen NMHC [TgC/Jahr] (anthropogen)
Isopren	Monoterpene	Σ_{total}	
350 ^{a)}	480 ^{a)}	830 ^{a)}	
		858 ^{b)}	56 ^{b)}
			81 ^{c)}
452 ^{d)}			
		491 ^{e)}	
		827 ^{f)}	98 ^{g)}
285 ^{g)}			
503 ^{h)}	127 ^{h)}	1150 ^{h)}	

a) ZIMMERMAN, 1979; b) EHHAULT und RUDOLPH, 1984; c) LOGAN ET AL., 1981; d) RASMUSSEN und KHALIL, 1988, e) MÜLLER, 1992; f) ALLWINE et al., 1992; g) TURNER et al., 1991; h) GUENTHER et al., 1995.

WENT (1960) hat als erster die Emissionen biogener Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (im folgenden abgekürzt als NMHC = **N**on **M**ethane **H**ydrocarbon; s. Fußnote 1) aus der Vegetation auf global 175 TgC pro Jahr abgeschätzt. ZIMMERMAN (1979) schloß aus Messungen an verschiedenen Bäumen, daß Isopren und die Monoterpene einen Anteil von 60 % an der Gesamtkohlenwasserstoffemission von Pflanzen inne haben. Da die Photosynthese den Haupteintrag des Kohlenstoffs für den Stoffwechsel bei den Pflanzen darstellt, kann mit Hilfe eines Vergleiches zwischen Nettophotosyntheserate, d. h. dem Einbau bzw. der Aufnahme von CO₂ aus der Atmosphäre, und der Emission des Kohlenstoffes über Kohlenwasserstoffe eine globale Abschätzung bezüglich der globalen VOC-Emission gemacht werden. Mit Hilfe dieses Vergleiches wurde ermittelt, daß 0,03 - 0,4 % des durch das fixierte CO₂ gewonnenen Kohlenstoffes durch die Terpenemission wieder an die Atmosphäre abgegeben wird (ZIMMERMAN et al., 1978; TINGEY et al., 1980). Eine Extrapolation basierend auf den Messungen von Isopren-Emissionsraten verschiedener Pflanzen und deren Vergleich mit der globalen jährlichen CO₂-Assimilationsrate von $5,5 \cdot 10^{15} \text{ molC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (s. Fußnote ³). (BOLIN et al., 1979) ergab eine Abschätzung für die globale vegetationsbedingte Emission von Isopren von 230 - 450 TgC pro Jahr (RASMUSSEN und WENT, 1965; RASMUSSEN 1970). Neuere Untersuchungen zu Emissionen der gesamten biogenen NMHC decken einen Bereich von 491 TgC pro Jahr (MÜLLER, 1992) bis 1150 TgC pro Jahr (GUENTHER et al., 1995) ab. Im Vergleich dazu liegen die Emissionen für anthropogene Kohlenwasserstoffe

¹ Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC) beinhalten alle gemessenen Kohlenwasserstoffe, außer Methan, das in der Atmosphäre aufgrund seiner langen Lebensdauer (mehrere Jahre) homogen verteilt ist und in einer mittleren Konzentration von 1,7 ppm vorliegt.

² TgC = 1 Teragramm = 10^{12} g Kohlenstoff

³ molC entspricht 1 mol C-Atome = 12 g Kohlenstoff

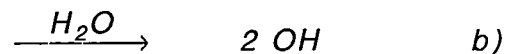
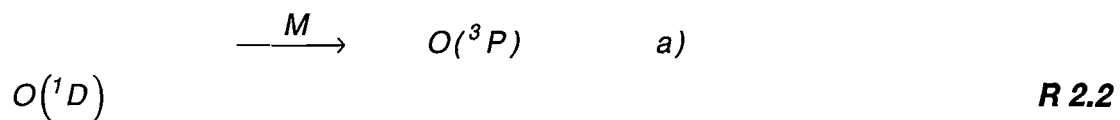
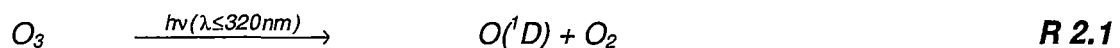
zwischen 56 TgC pro Jahr (EHHALT und RUDOLPH, 1984) und 98 TgC pro Jahr (MÜLLER, 1992) um einen Faktor 5 - 20 niedriger.

2.3.1 Photochemie biogener Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre

Die Chemie der Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre wird von zwei Reaktanden dominiert. Das ist zum einen das Hydroxylradikal, OH, und zum anderen Ozon, O₃. Besonders Kohlenwasserstoffe mit C=C-Doppelbindungen stellen reaktive Partner für diese beiden Oxidantien dar. Biogene Kohlenwasserstoffe gehören oft zu der Klasse der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (s. Anhang A). Reaktionen, die zwischen Kohlenwasserstoffen und den beiden Oxidantien in der Troposphäre ablaufen und zur Ozonproduktion beitragen können, sind in den beiden folgenden Kapiteln dargelegt.

2.3.1.1 Reaktionen von Alkenen mit OH-Radikalen

Hydroxylradikale sind in der Troposphäre das reaktivste und deshalb wichtigste Oxidationsmittel, das Spurenstoffe abbauen kann. Diese hochreaktiven Teilchen entstehen hauptsächlich nach der Photolyse von Ozon entsprechend Reaktion R 2.1 und R 2.2.



In Reaktionsgemischen von Alkenen und OH-Radikalen findet als erster Schritt die Addition von OH an die Doppelbindung statt. Es entstehen hieraus hydroxysubstituierte Alkylradikale, nach Reaktion R 2.3.



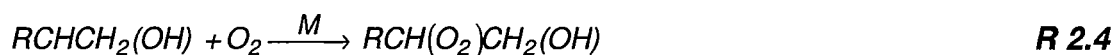
Im Unterschied zum Alkanabbau, bei dem eine Wasserstoffatom-Abstraktion stattfindet, ist die Addition des OH-Radikals an die Doppelbindung aufgrund der kleineren Aktivierungsenergie bevorzugt. In Tab. 2.2 sind Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i^{OH} für die Reaktion von Alkenen mit OH im Vergleich zu Alkan-OH-Reaktionen angegeben.

Tab. 2.2: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1^{OH} ($T = 298\text{ K}$) für Alkane, Alkene und verschiedene Monoterpene und ihre Lebensdauern τ_{OH} bezüglich OH (ATKINSON, 1989); [mittlere Tageskonzentration (24h) $[OH] = 6 \cdot 10^5\text{ cm}^{-3}$]

Substanz	$k_1^{OH} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]^4$	$\tau_{OH} = (k_1 [OH])^{-1}$
Ethan	$2,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-13}$	71,5 Tage
Propan	$1,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-12}$	17 Tage
Ethylen	$8,5 \pm 1,3 \cdot 10^{-12}$	2,3 Tage
Propen	$2,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-11}$	17,6 h
1-Buten	$3,1 \pm 0,6 \cdot 10^{-11}$	14,7 h
Isopren	$1,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-10}$	4,6 h
α -Pinen	$5,4 \pm 1,3 \cdot 10^{-11}$	8,6 h
β -Pinen	$7,9 \pm 1,9 \cdot 10^{-11}$	5,9 h
Sabinen	$1,2 \cdot 10^{-10}$	3,9 h
Limonen	$1,7 \cdot 10^{-10}$	2,7 h
Myrcen	$2,2 \cdot 10^{-10}$	2,2 h
α -Terpinen	$3,6 \cdot 10^{-10}$	1,3 h
1,8-Cineol	$1,1 \cdot 10^{-11}\text{ a)}$	1,7 Tage
β -Caryophyllen	$2,0(+5/-9) \cdot 10^{-10}\text{ b)}$	2,3 h
α -Humulen	$2,9(+7/-10) \cdot 10^{-10}\text{ b)}$	1,5 h

a) CORCHNOY und ATKINSON, 1990 ($T = 295\text{ K}$); b) SHU und ATKINSON, 1995; Strukturformeln siehe Anhang A.

Im weiteren Verlauf gehen die hydroxysubstituierten Alkylradikale über Anlagerung molekularen Luftsauerstoffs in Hydroxy-Alkylperoxyradikale über (R 2.4):



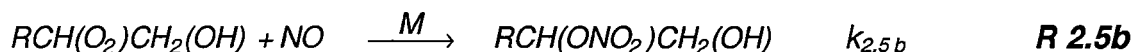
$$k_{2.4} = 3 - 30 \cdot 10^{-12} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ (ATKINSON, 1994)}$$

Der darauffolgende Reaktionsschritt hängt stark von der Verfügbarkeit von Stickoxiden ab. Bei hohen NO_x -Konzentrationen finden hauptsächlich die Reaktionen R 2.5a und b statt:



$$k_{2.5a} = 4 - 17 \cdot 10^{-12} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ (ATKINSON, 1994)}$$

$$k_{2.5a} = (9,0 \pm 4) \cdot 10^{-12} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ für } R = H \text{ (Abbau von Ethylen) (BECKER et al., 1991)}$$

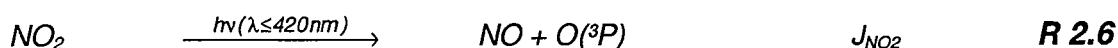


$$k_{2.5b}/k_{2.5a} = 0,3 - 0,4 \text{ (WIRTZ, 1991)}$$

⁴ Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung besitzen die Einheit $\text{cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Im folgenden wird dieser Ausdruck vereinfacht als $[\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ angegeben. Diese Vereinfachung wird auch bei der Angabe von Produktionsraten P_i [$\text{Moleküle} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$], oder Konzentrationen [$\text{Moleküle} \cdot \text{cm}^{-3}$] beibehalten.

In einem bestimmten Verhältnis, abhängig von den Reaktionskonstanten $k_{2.5a}$ und $k_{2.5b}$, entstehen außer NO_2 Alkylnitrate (R 2.5b).

Die Bildung von NO_2 aus NO entsprechend R 2.5a ist von grundlegender Bedeutung für die photochemische Ozonbildung in der Troposphäre. Die Photolyse von NO_2 zu $\text{O}(^3\text{P})$ und NO ist die einzige photochemische Erzeugungsmöglichkeit für Ozon in der Troposphäre (R 2.6, R 2.7) (FINLAYSON-PITTS und PITTS, 1986).



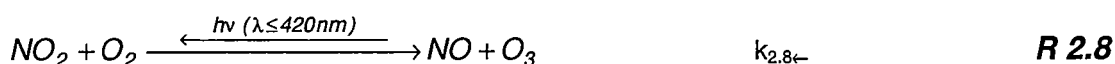
J_{NO_2} (Photolysefrequenz von NO_2) $\leq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (BAHE et al., 1980; VOLZ et al., 1988)

Dabei addiert das Triplett-Sauerstoffatom an molekularen Sauerstoff und es entsteht Ozon (R 2.7):



$k_{2.7} = 5,6 \cdot 10^{-34} [\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-2}]$, $\text{M} = \text{N}_2$, $T = 298 \text{ K}$ (ATKINSON et al., 1992a)

In der Rückreaktion (R 2.8 $\leftarrow$) wird unter Verwendung eines Ozonmoleküles NO_2 wieder zurückgebildet (R 2.8).



$k_{2.8\leftarrow} = 1,8 \cdot 10^{-14} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ (ATKINSON et al., 1992a)

NO , NO_2 und O_3 stehen am Tag in einem Gleichgewicht, das LEIGHTON (1961) als photo-stationären Zustand bezeichnet hat. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes erfolgt je nach Sonneneinstrahlung innerhalb weniger Minuten.

Durch die Oxidation des NO mittels Peroxiradikalen (R 2.5a) wird NO_2 gebildet, ohne daß dabei Ozonmoleküle verbraucht werden. Aus der erneuten Photolyse des NO_2 wird das während der Oxidation verbrauchte NO zurückgewonnen, so daß den Stickoxiden NO und NO_2 in diesem Kreislauf die Funktion eines Katalysators zukommt, während die Kohlenwasserstoffe das Substrat, also den Brennstoff für die Ozonbildung liefern.

Außer den Hydroxy-Alkylperoxy-Radikalen entstehen durch die Reaktion von den aus Reaktion R 2.5a entstandenen Hydroxy-Alkoxy-Radikalen entsprechend der Reaktion R 2.9 neben hydroxy-substituierten Aldehyden auch HO_2 -Radikale.



$k_{2.9} = 0,9 - 4 \cdot 10^{-12} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ (ATKINSON et al., 1992a)

Diese konvertieren ebenfalls NO zu NO₂, wobei das im Primärschritt verbrauchte Hydroxylradikal wieder zurückgewonnen wird (R 2.10).



$$k_{2.10} = 8,3 \cdot 10^{-12} \text{ [cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ (ATKINSON et al., 1992a)}$$

Außerdem entstehen HO₂-Radikale bei der Oxidation von CO durch OH (R 2.11 und R 2.12):

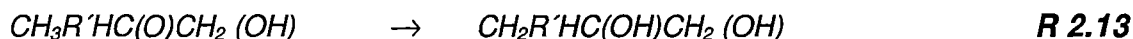


$$k_{2.11} = 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ [cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ (ATKINSON et al., 1992a)}$$

$$k_{2.12} = 6,5 \cdot 10^{-32} \text{ [cm}^6 \cdot \text{s}^{-2}] \text{ (M = N}_2\text{; p = 3 - 40 Torr, T = 298 K) (ATKINSON et al., 1992a)}$$

Die weiteren Produkte aus dem oxidativen Abbau von Alkenen mittels Hydroxylradikalen gehen von dem in R 2.5a gebildeten hydroxysubstituierten Alkoxiradikal aus. Dessen Reaktion mit Sauerstoff führt zum Hydroperoxiradikal (R 2.9) sowie einer Carbonylverbindung, die, abhängig vom Rest, ein Keton oder einen Aldehyd ergibt.

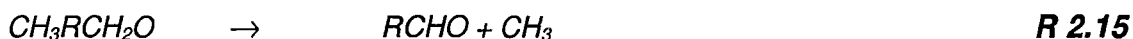
Ein anderer möglicher Reaktionsweg ist die Isomerisierung des Alkoxiradikals. Sie beinhaltet meistens einen 1,4- oder 1,5-Protonenshift, der in thermodynamisch günstigen fünf- bzw. sechsgliedrigen Übergangszuständen abläuft. Reaktion R 2.13 gibt eine solche Isomerisierung in allgemeiner Form an.



Aus den alternativen Zerfallsreaktionen, die in den Reaktionen R 2.14 und R 2.15 dargestellt sind, resultieren ebenfalls, wie in R 2.9, Carbonylverbindungen.



bzw.



Deren photochemischer Abbau, der in erster Linie über direkte Photolyse oder Oxidation mit OH-Radikalen abläuft, liefert wiederum Hydroperoxiradikale, die die Ozonproduktion weiter verstärken können. Als Beispiel sei die Photolyse des Formaldehyds gezeigt (R 2.16).



Charakterisierte Carbonyle aus dem OH-Abbau biogener Kohlenwasserstoffe sind in Tab. 2.3 aufgeführt.

Tab. 2.3: Relative Ausbeuten von Carbonylverbindungen bei der OH-Oxidation biogener Kohlenwasserstoffe aus verschiedenen Smogkammerexperimenten

Substanz	Produkte	Quelle
Isopren	(16±2) % Methacrolein; (15±2) % Methylvinylketon; (33±3) % Formaldehyd; (18±7) % sonstige Carbonyle	BECKER et al., 1993
Isopren	(21±5) % Methacrolein, (29±7) % Methylvinylketon, 50 % Formaldehyd, 4,4 % Methylfuran	TUAZON und ATKINSON, 1990
Isopren	46-54 % Methacrolein; 32-43 % Methylvinylketon; 11-14% Methylfuran	GU et al., 1985
α-Pinen	3-26 % Pinonaldehyd	GU et al., 1985
α-Pinen	(28±5) % Pinonaldehyd	HAKOLA et al., 1993
α-Pinen	(56±4) % Pinonaldehyd	HATAKEYAMA et al., 1991
α-Pinen	29 % Pinonaldehyd	AREY et al., 1990
β-Pinen	6,6-Dimethyl-bicyclo[3,1,1]-heptan-2-on CH ₂ O	GU et al., 1985
β-Pinen	(27±4) % 6,6-Dimethyl-bicyclo[3,1,1]-heptan-2-on; 54 % CH ₂ O	HAKOLA et al., 1993
β-Pinen	(79±8) % 6,6-Dimethyl-bicyclo[3,1,1]-heptan-2-on;	HATAKEYAMA et al., 1991
β-Pinen	(30±4) % 6,6-Dimethyl-bicyclo[3,1,1]-heptan-2-on;	AREY et al., 1990
Sabinen	(17±3) % 5-(1-Methylethyl)bicyclo[3,1,0]-hexan-2-on (=Sabinaketon)	HAKOLA et al., 1993
Sabinen	17 % 5-(1-Methylethyl)bicyclo[3,1,0]-hexan-2-on (=Sabinaketon)	AREY et al., 1990
Limonen	(20±3) % 4-Acetyl-1-Methyl-Cyclohexen (29±6) % 3-(1-Methyl-ethenyl)-6-oxoheptanal	HAKOLA et al., 1993
Limonen	(17,4±2,8) % 4-Acetyl-1-Methyl-Cyclohexen 28 % 3-(1-Methyl-ethenyl)-6-oxoheptanal	AREY et al., 1990

2.3.1.2 Ozonolyse von Alkenen in der Gasphase

In Konkurrenz zur Oxidation von Alkenen durch OH-Radikale steht die Reaktion mit Ozon. Zwar sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Alkenen bezüglich der Ozonolyse um Größenordnungen kleiner als die gegenüber OH, aber dieses Ungleichgewicht wird durch die viel höhere Konzentration des Ozons ($[O_3] \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ gegenüber $[OH] \approx 10^6 \text{ cm}^{-3}$) oft kompensiert. Tab. 2.4 zeigt die wichtigsten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den primären Abbau biogener Alkene mittels Ozon.

Tab. 2.4: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Alkenen gegenüber Ozon $k_r^{O_3}$ [ATKINSON und CARTER, 1984]. Die Lebensdauer τ_{O_3} wurde mit einer Ozonkonzentration von $[O_3] = 30$ ppb berechnet.

Substanz	$k_r^{O_3} [cm^3 \cdot s^{-1}]$	$\tau_{O_3} = (k_r \cdot [O_3])^{-1}$
Ethylen	$1,6 \cdot 10^{-18}$	9,9 Tage
Propen	$1,1 \cdot 10^{-17}$	1,6 Tage
1-Buten	$9,6 \cdot 10^{-18}$	1,7 Tage
Isopren	$1,3 \cdot 10^{-17}$	1,2 Tage
α -Pinen	$8,7 \cdot 10^{-17}$	4,4 h
Sabinen	$8,6 \cdot 10^{-17}$	4,4 h
β -Pinen	$1,5 \cdot 10^{-17}$	1,1 Tage
Limonen	$2,0 \cdot 10^{-16}$	1,9 h
Myrcen	$4,7 \cdot 10^{-16}$	48 min
α -Terpinen	$8,5 \cdot 10^{-15}$	2,7 min
1,8-Cineol	$1,5 \cdot 10^{-19}$	105 Tage
β -Caryophyllen	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} a)$	1,9 min
α -Humulen	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-14} a)$	1,9 min

a) SHU und ATKINSON, 1994)

Aus dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten können bei gegebenen Ozon- und OH-Radikalkonzentrationen anteilige Abbauraten für Ozon oder OH abgeschätzt werden. Aus dem

Vergleich von $\frac{k_{Alken}^{OH} \cdot [OH]}{k_{Alken}^{O_3} [O_3] + k_{Alken}^{OH} \cdot [OH]}$ erhält man die in Tab. 2.5 aufgeführten relativen Anteile

der jeweiligen Abbauewege.

Tab. 2.5: Relative Anteile von OH und O_3 am Abbau von Kohlenwasserstoffen bei verschiedenen Konzentrationen der Oxidantien

Substanz	$[OH] = 6 \cdot 10^5 [cm^{-3}]$, $[O_3] = 30$ ppb		$[OH] = 1 \cdot 10^7 [cm^{-3}]$, $[O_3] = 100$ ppb	
	Abbau durch OH [%]	Abbau durch O_3 [%]	Abbau durch OH [%]	Abbau durch O_3 [%]
Ethylen	81	19	96	4
Propen	66	34	91	9
1-Buten	73	27	93	7
Isopren	86	13	97	3
α -Pinen	34	66	72	28
Sabinen	53	47	84	16
β -Pinen	81	19	96	4
Myrcen	27	73	65	35
Limonen	41	58	77	22
α -Terpinen	33	67	15	85
1,8-Cineol	98	2	100	-
β -Caryophyllen	2	98	7	93
α -Humulen	2	98	9	91

Es fällt auf, daß die Monoterpene zu einem großen Teil durch Ozon abgebaut werden, auch wenn die OH-Konzentrationen relativ hoch sind. Solche Bedingungen können in Smogkammern durchaus auftreten. Die beiden Sesquiterpene β -Caryophyllen und α -Humulen werden zu über 90 % allein durch Ozon abgebaut.

Die elektronenreiche Doppelbindung in Alkenen wie Isopren oder den Monoterpenen bietet auch bei der Ozonolyse ein optimales Reaktionszentrum für das elektronenarme Biradikal Ozon. Es addiert leicht unter Ausbildung eines Primärozonids, das aufgrund seiner Instabilität sofort in ein energiereiches CRIEGEE-Biradikal und ein Carbonyl zerfällt (CRIEGEE, 1975), wie es am Beispiel von α -Pinen in Abb. 2.2 dargestellt ist.

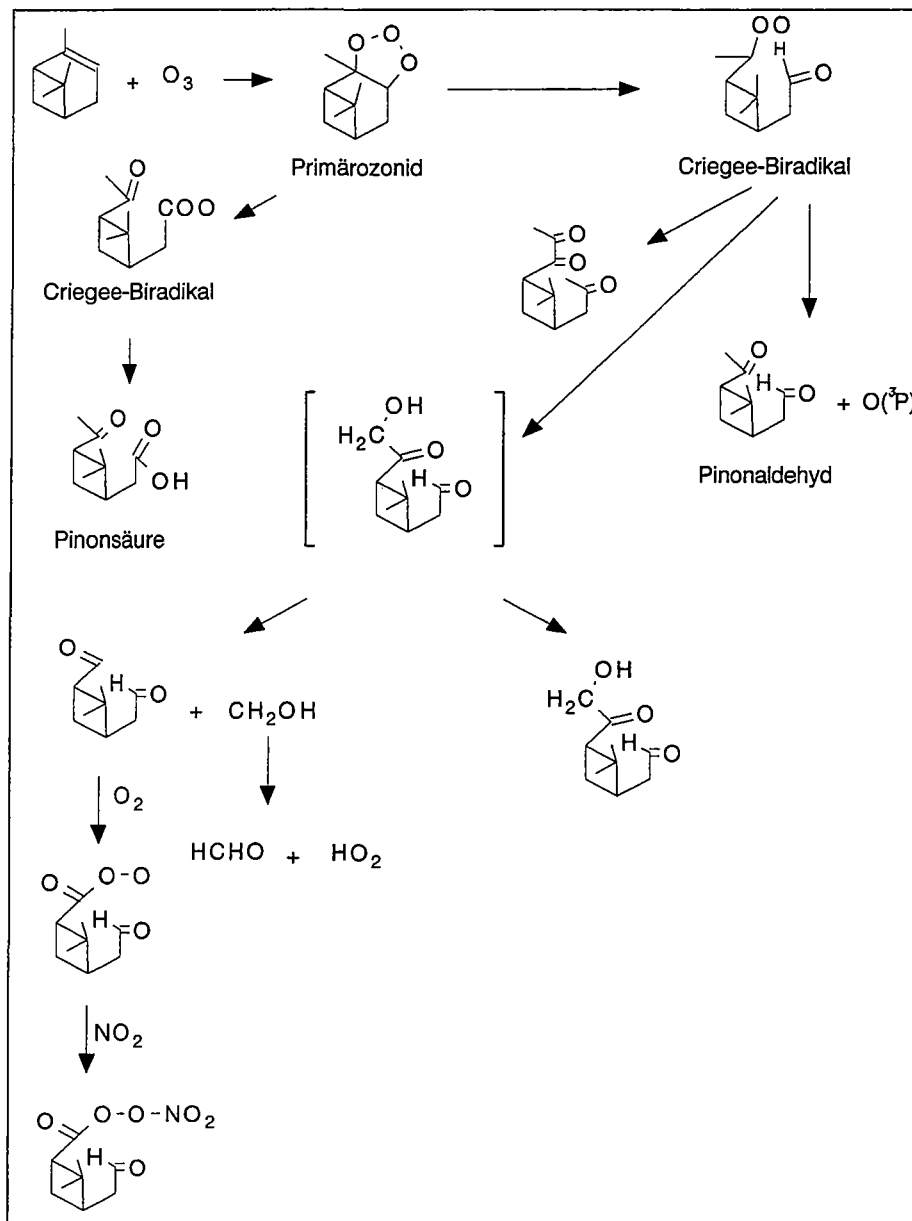


Abb. 2.2: Ozonolyse von α -Pinen nach GROSJEAN et al.(1992)

Ein Teil der Criegee-Biradikale wird durch Kollision mit Inertmolekülen stabilisiert. Der Anteil der Stabilisierung hängt vom Druck ab. Bei der Ozonolyse von α -Pinen und β -Pinen werden z. B. 12,5 bzw. 25 % der entstandenen Biradikale stabilisiert (HATAKEYAMA et al., 1984). Solche Radikale gehen Reaktionen mit anorganischen Molekülen z. B. H_2O oder SO_2 ein (CARTER, 1990; dort zit. Lit.). Die Addition von Wasser an ein Criegee-Radikal kann zu Hydroperoxiden führen. So kann aus dem Methylenbiradikal beispielsweise Hydroxy-Methylperoxid entstehen, das bei der Ozonolyse von Ethen und anderen VOCs als Produkt identifiziert wurde (GÄB et al., 1985; 1993; HELLPOINTER und GÄB, 1989; HEWITT und KOK, 1991).



Allerdings sind die Ausbeuten für die direkte Bildung von Hydroperoxiden aus der Ozonolyse für biogene Kohlenwasserstoffe nicht bekannt.

Die elektronisch angeregten Criegee-Radikale durchlaufen meist unterschiedliche Zerfallsreaktionen, die in den Reaktionen 2.18 - 2.20 schematisch dargestellt sind.



Z. T. entstehen durch Umlagerung des Criegee-Biradikals aktivierte Carbonsäuren (R 2.18). Im Fall des Methylenbiradikals, das bei Alkenen mit endständigen Methylengruppen, also auch zu einem kleineren Anteil bei größeren Molekülen entsteht, führt die Spaltung von Ameisensäure zu Wasserstoffradikalen und CO_2 (R 2.19), wobei durch die Anlagerung von O_2 an H auch HO_2 -Radikale entstehen (R 2.20). Die auf diesem Weg gebildeten HO_2 -Radikale sind von großer Bedeutung, da diese in OH-Radikale umgewandelt werden können. Ausbeuten von HO_2 aus der Ozonolyse von VOC wurden bisher in erster Linie für Ethylen bestimmt (20 -36 %, ATKINSON et al., 1992a). Isopren ist der einzige Vertreter der Klasse der biogenen VOC, bei dem Ausbeuten von HO_2 zu ca. 6 % bestimmt wurden (PAULSON et al., 1992). Für Monoterpene werden HO_2 -Radikale wahrscheinlich in geringerem Ausmaß gebildet, da vorwiegend höhersubstituierte und damit stabilere Criegee-Radikale aus der Spaltung des Primärozonids hervorgehen.

Die wichtigsten Reaktionswege der elektronisch angeregten Biradikale sind in den Reaktionsgleichungen R 2.21 bis R 2.23 gegeben (Atkinson et al., 1992b).



(Ester, wenn R_2 = Kohlenstoffrest; Carbonsäure, falls $R_2=H$)



Keton bzw. Aldehyd; z. B. 45 ± 20 % bei Ozonolyse von Isopren (PAULSON et al., 1992).

Allerdings spielt die $O(^3P)$ -Abstraktion (R 2.22) keine wesentliche Rolle unter atmosphärischen Druckverhältnissen (ATKINSON, 1994, dort zit. Lit.).

Die Bildung von OH-Radikalen bei der Ozonolyse ist von besonderer Bedeutung, da hierdurch ein zusätzlicher Abbau der VOCs verursacht werden kann. Dabei findet durch die Umlagerung des angeregten Biradikals zu einem Acyl-Radikal die Abspaltung von OH statt:



z. B. 85 % OH-Ausbeute bei der Ozonolyse von α -Pinen (ATKINSON et al., 1992b)

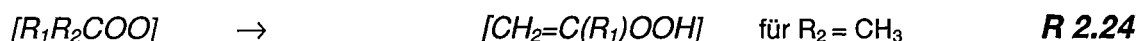
Die relativen Ausbeuten von OH-Radikalen, bezogen auf den Umsatz des Kohlenwasserstoffes, die bei der Ozonolyse von Terpenen entstehen, sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Tab. 2.6: Relative Ausbeuten von OH aus der Ozonolyse von Alkenen:

Substanz	α_1^{OH}
Ethylen	0,12 ^{a)}
Propen	0,33 ^{b)}
1-Buten	0,41 ^{b)}
Isopren	$0,68 \pm 0,15$ ^{c)} ; 0,27 ^{a)}
α -Pinen	0,85 ^{a)}
Sabinen	0,26 ^{a)}
β -Pinen	0,35 ^{a)}
Limonen	0,86 ^{a)}
Myrcen	1,15 ^{a)}
β -Caryophyllen	0,06 ^{d)}
α -Humulen	0,2 ^{d)}

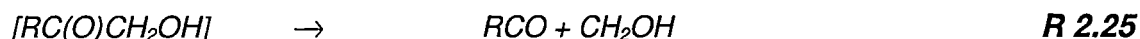
a) ATKINSON et al., 1992b); b) ATKINSON und ASCHMANN, 1993; c) PAULSON et al., 1992; d) SHU und ATKINSON, 1994.

Falls ein Kohlenstoffrest des Criegee-Radikals primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome enthält, kann auch eine Umlagerung des Biradikals zum Hydroperoxid entsprechend Reaktion R 2.24 stattfinden:

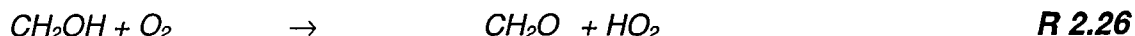


z. B. 30 % bei Ozonolyse von 2,3-Dimethyl-2-buten (NIKI et al., 1987)

Das energetisch angeregte Hydroperoxid wird entweder stabilisiert oder geht durch einen OH-Shift in ein hydroxysubstituiertes Keton über, aus dem wiederum zwei Radikale entstehen:



Schließlich findet durch die Reaktion des Methanol-Radikals mit molekularem Sauerstoff eine Spaltung zu Formaldehyd und einem HO₂-Radikal statt (R 2.26):



Alternativ kann auch die Abspaltung von OH direkt aus dem Peroxid erfolgen.

Für Isopren und die Terpene α- und β-Pinen wurden Produktstudien durchgeführt (NIKI et al., 1987; YOKOUCHI und AMBE, 1985; HATAKEYAMA et al., 1989; HERRON und HUIE, 1977; HEWITT und COK, 1991; JAY und STIEGLITZ, 1989; PAULSON et al., 1992; SIMONAITIS et al., 1991; BECKER et al., 1990). Tab. 2.7 enthält die aus verschiedenen Smogkammerexperimenten identifizierten Alken-Ozonolyse-Produkte.

Tab. 2.7: Produkte und ihre relativen Ausbeuten aus der Gasphasen-Ozonolyse von Isopren und verschiedenen Monoterpenen.

Substanz	Produkte	Quelle
Isopren	7 % Propen; 68 % Methacrolein; 25% Methylvinylketon; Methylglyoxal; 1 % 3-Methylfuran; 63 % 2-Ethenyl-2-Methyl-Oxiran; 22 % 2-(1-Methylethenyl)oxiran; 8 % 2,2-Methyl-Butenal	PAULSON et al.;1992
Isopren	9 % H ₂ O ₂ ; 30 % ROOH	SIMONAITIS et al., 1991
Isopren	0,036 % H ₂ O ₂ (ohne H ₂ O); 0,1 % H ₂ O ₂ (10 Torr H ₂ O)	BECKER et al., 1990
Isopren	12 % Methylvinylketon; 23 % Methacrolein; 58 % Formaldehyd; 22 % CO; 16 % CO ₂	ZAHN et al., 1993
α-Pinen	9 % CO, 27-32 % CO ₂ ; 19-23 % Formaldehyd; 51 % Pinonaldehyd + Norpinonaldehyd	HATAKEYAMA, 1989
α-Pinen	0,1 % H ₂ O ₂ (ohne H ₂ O); 0,5 % H ₂ O ₂ (10 Torr H ₂ O)	BECKER et al., 1990
α-Pinen	9 % H ₂ O ₂ ; 2 % ROOH	SIMONAITIS et al., 1991
β-Pinen	25-30 % CO ₂ , 0-8 % CO; 14-18 % Aerosole; <1 % CHOOH 73-77 % Formaldehyd; 38-42 % 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1.]heptan-2-on	HATAKEYAMA, 1989
β-Pinen	0,04 % H ₂ O ₂ (ohne H ₂ O); 0,15 % H ₂ O ₂ (10 Torr H ₂ O)	BECKER et al., 1990
β-Pinen	19 % H ₂ O ₂ ; 5 % ROOH	SIMONAITIS et al., 1991
Limonen	9 % H ₂ O ₂ ; 2,5 % ROOH	SIMONAITIS et al., 1991
Limonen	0,3 % H ₂ O ₂ (ohne H ₂ O); 1,8 % H ₂ O ₂ (10 Torr H ₂ O)	BECKER et al., 1990
Δ ³ -Caren	0,13 % H ₂ O ₂ (ohne H ₂ O); 0,6 % H ₂ O ₂ (10 Torr H ₂ O)	BECKER et al., 1990

Außer Carbonylverbindungen wurde auch Wasserstoffperoxid als Terpenozonolyseprodukt gefunden (BECKER et al., 1990; SIMONAITIS et al., 1991), das für den Radikalhaushalt wegen seines photolytischen Zerfalls in OH-Radikale eine Rolle als Radikalspeicher hat.

2.3.1.3 Nachtchemie der Terpene

Das NO₃-Radikal, das aufgrund seiner schnellen Photolyse am Tag nur wenige Sekunden stabil ist, ist der wichtigste Reaktand für Terpene in der Nacht.

Es entsteht aus der Reaktion von NO₂ mit Ozon laut Gleichung R 2.27.



An der TOR-Meßstation⁵ Schauinsland wurden nachts ca. 10 ppt NO₃ gemessen (GEIß und VOLZ-THOMAS, 1993; MIHELICIC et al., 1993). Es existieren aber auch Messungen, die NO₃-Konzentrationen von 100 bis 400 ppt lieferten (PLATT et al., 1984). Die hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit dem NO₃-Radikal kompensieren dessen geringe Konzentration. In Tab. 2.8 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einiger Alkene gegenüber NO₃ und die entsprechenden Lebensdauern τ_{NO_3} angegeben.

Tab. 2.8: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Ethen, Propen, Buten, Isopren und Monoterpene bezüglich NO₃. Die Lebensdauer τ_{NO_3} wurde für eine Radikalkonzentration [NO₃] = 20ppt (24 h Mittelwert) angegeben.

Substanz	$k^{\text{NO}_3} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$	$\tau_{\text{NO}_3} = [k \cdot [\text{NO}_3]]^{-1}$
Ethylen ^{a)}	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-16}$	3312 h
Propen ^{b)}	$(9,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-15}$	60 h
1-Buten ^{a)}	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-14}$	43 h
Isopren ^{a)}	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$	28 min
α -Pinen ^{a)}	$(6,5 \pm 1) \cdot 10^{-12}$	5 min
Sabinen ^{b)}	$(1,0 \pm 0,03) \cdot 10^{-11}$	4 min
β -Pinen ^{a)}	$(2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$	12 min
Limonen ^{a)}	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$	3 min
Δ^3 -Caren ^{b)}	$(1,0 \pm 0,02) \cdot 10^{-11}$	3 min
α -Terpinen ^{b)}	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	11 s
β -Caryophyllen ^{c)}	$(1,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$	1,8 min
α -Humulen ^{c)}	$(3,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-11}$	1 min

a) BARNES et al., 1990; b) ATKINSON, 1991; c) SHU und ATKINSON, 1995

Auf den Mechanismus der Reaktionen wird hier nicht weiter eingegangen. Prinzipiell verläuft der Abbau von Kohlenwasserstoffen über NO₃-Radikale ähnlich dem der OH-Oxidation.

2.4 Konzentrationen biogen emittierter Kohlenwasserstoffe im freien Feld

Aufgrund der in der Atmosphäre schnell ablaufenden Chemie gestaltet sich die Messung biogener Kohlenwasserstoffe im Feld schwierig. So wird z. B. das Sesquiterpen β -Caryophyllen wahrscheinlich nicht leicht meßbar sein, da es gegenüber Ozon eine Lebensdauer von nur wenigen Minuten besitzt. Während der meisten Meßkampagnen im freien Feld wurde der Schwerpunkt auf die am häufigsten vorkommenden Vertreter der biogenen VOCs Isopren, α -Pinen und β -Pinen gesetzt. Einige der bisher erhaltenen Daten sind in Tab. 2.9 zusammengefaßt.

⁵ TOR = Tropospheric Ozone Research-Program, Eurotrac-Subprojekt

Tab. 2.9: Durchschnittliche Konzentrationen von Isopren und Monoterpenen in ppb aus Freilandmessungen.

Isopren	α -Pinen	β -Pinen	Δ^3 -Caren	Camphen	Limonen	Myrcen	Pflanzenspezies	QUELLE
-	<0,01-0,2	0,01-0,4	0,01-0,15	0,01-0,2	<0,01-0,13	-	Kiefern, Tannen, Fichten	ROBERTS et al., 1983
1,4	0,8	0,43	0,9	0,09	0,08	0,68	Kiefern, Tannen	SHAW et al., 1983
-	1,5	0,18	0,06	-	0,04	-	Wald	CICCIOLI et al., 1984
5,54-2,04	0,2-0,1	0,01-0,03	<0,01-0,01	0,03-0,04	-	-	Tropischer Regenwald (Brasilien)	ZIMMERMAN et al., 1988
0,02	0,36	-	-	-	-	-	Kiefern	SEILA, 1979 ^{*)}
-	0,01-0,7	0,01-0,46	0,01-0,54	-	ca. 0,01	-	Kiefern, Tannen	HOLDREN et al., 1979
-	0,03-0,27	0,01-0,6	0,02-0,37	-	ca. 0,01	-	über dem Boden	HOLDREN et al., 1979
1,2	0,39	0,18	0,47	-	-	0,07	Mischwald	CRONN und HARSCH, 1980 ^{*)}
0,1 ^{R)}	0,2 ^{R)}	0,082 ^{R)}		0,077 ^{R)}	-	-	landwirtschaftl. Nutzpfl. (Japan)	YOKOUCHI und AMBE, 1988
0,38 ^{T)}	0,3 ^{T)}	0,073 ^{T)}	0,044 ^{T)}	-	-	-	landwirtschaftl. Nutzpfl. (Japan)	YOKOUCHI und AMBE, 1988
-	<0,001-0,05	<0,001-0,02	-	<0,001-0,05	-	-	Nadelwald	JÜTTNER, 1988
-	0,3-1,5	0,07-0,6	0,05-0,5	0,02-2,6	-	-	Nadelwald	Hov und SCHOLDJAGER, 1983
-	0,1-1,2	0,01-0,3	0,1-1,6	ca. 0,1	0,5	-	Kiefern	JANSON, 1992

^{*)} zitiert in FEHSENFELD et al. (1992)

Die Konzentrationen in der Troposphäre hängen vornehmlich von den Emissionsraten der VOC, der Chemie in der Umgebung der Pflanze, d. h. vorwiegend von Abbaureaktionen durch O_3 oder OH, von Verdünnungseffekten durch den Austausch mit anderen Luftmassen und der Deposition auf Oberflächen ab.

Für das meistgemessene Monoterpen α -Pinen findet man z. B. aufgrund der im Vergleich zu Isopren niedrigeren Emissionsraten auch kleinere Konzentrationen in einem Bereich von 0,01 - 0,9 ppb (s. Tab. 2.10). Oft werden Tagesgänge mit einem Mittagsminimum festgestellt (FEHSENFELD et al., 1992; HOFFMANN et al., 1988). HOFFMANN et al. (1988) erhielten bei Messungen in einem Fichtenbestand ein Minimum der α -Pinen-Konzentrationen am Mittag, das mit gleichzeitig erfaßten Ozonkonzentrationen antikorreliert war. Daraus schlossen die Autoren, daß die Terpene weitgehend durch photochemisch erzeugtes Ozon abgebaut werden.

Monoterpene liegen auch nachts in Konzentrationen von einigen ppb vor. Das wird darauf zurückgeführt, daß die Terpenemission zum einen von der Lichtintensität unabhängig ist (z. B. TINGEY et al., 1980). Zum anderen laufen die Abbaureaktionen nicht so schnell ab wie am Tag (s. oben). Konzentrationen von Monoterpenen im ppb-Bereich können aber auch durch eine nächtlich niedrig liegende Inversionsschicht verursacht werden, da in diesem Fall die Verdünnung klein ist.

2.5 Bestimmungen von Emissionsraten biogener Kohlenwasserstoffe

Die Flußdichten bzw. Emissionsraten biogener Kohlenwasserstoffe, $\Phi(VOC)$, werden mittels Konzentrationsbestimmungen in der Umgebung einer Pflanze bestimmt. Sie geben die Menge der Kohlenwasserstoffe an, die für einen chemischen Umsatz in der Atmosphäre zur Verfügung steht. Für die experimentelle Bestimmung dieser Emissionsraten werden zum einen transportable Teflonsäcke (enclosures) oder immobile Pflanzenkammern eingesetzt (Übersicht in PAYER et al., 1989; MANNING und KRUPA, 1992). Dabei werden ganze Pflanzen oder Teile davon in Teflonsäcke oder Glaskammern eingeschlossen, die dann mit kohlenwasserstofffreier Luft gespült werden. Diese Systeme werden meist mit einem kontinuierlichen Luftstrom als offenes System betrieben, so daß für eine geregelte Transpiration und die Aufrechterhaltung der Photosynthese durch die ständige Zufuhr von CO_2 gesorgt ist. Am Kammereingang und -ausgang werden die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe bestimmt und die Differenz auf das Trockengewicht oder die Blattfläche als Bezugsgröße normiert (WINER et al., 1983). Solche Anordnungen werden sowohl im Labor als auch im Feld eingesetzt.

Eine weitere Methode stellt die Gradienten- oder Eddy-Korrelationsmethode dar. VOC-Konzentrationen werden hierbei in der näheren Umgebung eines Pflanzenbestandes, meist in unterschiedlichen Höhen, gemessen. Diese Methode findet Verwendung, wenn größere Vegetationsflächen in Betracht gezogen werden. Hierbei müssen aber die Mikrometeorologie, Windverhältnisse und Gasphasenreaktionen mit gleichzeitig vorliegenden Oxidantien in einem Bestand berücksichtigt werden. Diese Faktoren werden zur Rückrechnung auf Emissionsraten einkalkuliert, was eine exakte quantitative Aussage erheblich erschwert. Zudem sind die die Emissionen beeinflussenden Parameter, z. B. Licht, Temperatur, Feuchte und Ernährung oder die Vorgeschichte

der Pflanzen, nicht entkoppelbar und z. T. unbekannt. Ein Überblick über die Ergebnisse dieser Methoden ist in FEHSENFELD et al. (1992) gegeben.

Mit Hilfe der mobilen Enclosure-Methode läßt sich ein Screening der absoluten Emissionsraten und der emittierten Substanzklassen in Abhängigkeit von der Pflanzenart unter realistischen Bedingungen sehr gut durchführen. Solche Ergebnisse dienen zur Einspeisung in Modellrechnungen, die auf globale Abschätzungen biogener Kohlenwasserstoffe abzielen.

Eine exakte Bestimmung der Abhängigkeiten der Kohlenwasserstoffemissionen von bestimmten Parametern wird letzten Endes nur in Labormessungen möglich sein. Die geschilderte Methode der Durchflußkammer stellt hierbei die bevorzugte Technik dar. Die Vorgeschichte der Pflanzen kann durch definierte Anzuchtbedingungen gesichert werden. Die Garantie für ein möglichst streßfreies Wachstum während der Messungen gewährleisten konstante, meist regulierbare Parameter. Hiermit können Abhängigkeiten ohne Störungen bestimmt werden, die schließlich als Algorithmen in Modellrechnungen ihren Einsatz finden. Insgesamt ergänzen sich die dargestellten Methoden.

2.5.1 Identifizierte biogene Kohlenwasserstoffe und absolute Emissionsraten

Tab. 2.10 gibt eine Übersicht der bisher in Feld- und Labormessungen identifizierten biogenen Kohlenwasserstoffe und ihrer Emissionsraten.

Tab. 2.10: Übersicht über Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ von Isopren, Monoterpenen und oxygenierten Substanzen aus ausgewählten Feld- und Labormessungen. Diese sind angegeben in μg pro g Trockengewicht und Stunde $[\mu\text{g}\cdot\text{g}(\text{TR})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}]$.

Substanz	Pflanzenart	Emissionsrate	Quelle
β -Phellandren	Kiefer	$0,022 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	TINGEY et al., 1980
α -Pinen	Kiefer	$0,45 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	TINGEY et al., 1980
α -Pinen	Kiefer Kiefer Gummibaum Zypresse Wasserweide	$2,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $7,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $4,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $5,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $12,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KHALIL UND RASMUSSEN, 1992
β -Pinen	Kiefer	$0,34 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	TINGEY et al., 1980
β -Pinen	Kiefer Kiefer Gummibaum	$2,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $5,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $1,4-3,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KHALIL UND RASMUSSEN, 1992
α -Pinen	Raps Buche Birke Eiche	$0,008 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,016 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,005 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
α -Pinen*)	Tanne Douglasie	$0,012 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,012 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	SCHINDLER und KOTZIAS, 1989
β -Pinen*)	Tanne Douglasie	$0,007 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,005 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	SCHINDLER und KOTZIAS, 1989

Fortsetzung Tab. 2.10

Substanz	Pflanzenart	Emissionsrate	Quelle
Σ Monoterpene	Waldboden	$5-580 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	JANSON, 1993
Σ Monoterpene	Limone, Orange, Luzerne, Weißdorn Pistazie Tomate(versch. Sorten)	$0,1-12 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $12 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $27-67 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	WINER et al., 1992
Σ Monoterpene	Steineiche, Eichen, Kiefern	$0,4-33,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	STREET et al., 1994
Σ Monoterpene	Kiefer Fichte	$0,7\pm 0,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,4\pm 0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	JANSON, 1992
Σ oxygenierte Kohlenwasserstoffe	Mandel, Aprikose, Bohne, Kirsche, Baumwolle, Zitrone, Nektarine, Olive, Orange, Pfirsich, Pistazie, Pflaume, Färberdistel, Tomate, Eiche	$0,1-70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	WINER et al., 1992
Σ Sesquiterpene	Kirsche, Baumwolle, Grapefruit, Olive, Pfirsich, Färberdistel, Tomate	$0,1-0,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	WINER et al., 1992
Σ Sesquiterpene	Zypresse, Gummibaum	$0,05-0,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KHALIL UND RASMUSSEN, 1992
1-Hexanol	Roggen	$0,06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
Aceton	Tannen	$7,5\pm 1,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	MCDONALD und FALL, 1993a
Buten	Weide, Espe, Pappel, Eiche, Birke, Lärche, Fichte, Kiefer, Zypresse,	nicht quantifiziert	ISIDOROV et al., 1985
Campher	Salbei	$1-8\cdot 10^{-14} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1} **)$	DEMENT et al., 1975
cis-3-Hexen-1-ol	Weinrebe(blühend) Raps Roggen Hainbuche Birke Eiche	$0,029 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,021 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,034 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,032 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,049 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,007 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
cis-3-Hexenyl-Acetat	Wein Wein(Trauben) Raps Raps(blühend) Hainbuche Birke	$0,011 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,114 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,038 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,117 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,051 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,095 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
Eucalyptol	Raps Raps (blühend)	$0,017 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,013 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
Hexanal	Wein(mit Früchten) Raps blühender Raps Roggen Hainbuche Eiche	$0,025 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,027 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $0,014 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
Isopren	Kräuter, landw. Nutzpflanzen	$1-20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	STREET et al., 1994
Isopren	Gummibaum Roteiche Weiden	$4,1-6,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $14,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ $20,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KHALIL UND RASMUSSEN, 1992
Isopren	Eiche	$0,614 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
Isopren*)	Europäische Eiche	$12,4-32,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	ISIDOROV et al., 1985
Limonen	Cistus salvifolius	$0,21 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	STREET et al., 1994
Limonen	Kiefer	$0,02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	TINGEY et al., 1980

Fortsetzung Tab. 2.10:

Substanz	Pflanzenart	Emissionsrate	Quelle
Limonen	Kiefer Kiefer Gummibaum Wasserweide	3,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 2,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 5,0-5,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 12,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KHALIL UND RASMUSSEN, 1992
Limonen*)	Tannen Douglasie	0,003 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0,003 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	SCHINDLER und KOTZIAS, 1989
Linalool	Raps Birke	0,009 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0,03 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
Menthol	Birke	0,062 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
Menthon	Birke	0,025 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
Methanol	Espe Sojabohne Tomate Buschbohne Mais	15-19,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 18-36 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 2-20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 20-36 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0-45 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	McDONALD und FALL, 1993b
Myrcen	Kiefer	0,032 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	TINGEY et al., 1980
Propen	Fichte, Kiefer	nicht quantifiziert	ISIDOROV et al., 1985
Sabinen	Raps Raps (blühend) Buche Birke	0,022 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0,04 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0,04 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0,034 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
Sabinen	Wasserweide	10,6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KHALIL UND RASMUSSEN, 1992
Sabinen*)	Douglasie	0,008 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	SCHINDLER und KOTZIAS, 1989
Σ Monoterpene	Raps Raps (blühend) Roggen Buche Birke Eiche Gras	0,08 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0,11 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0,08 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0,19 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0,122 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 0,053 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG et al., 1995a)
Σ Monoterpene α -Pinen, 3-Caren, β - Pinen, Camphen, Limonen	Kiefer, Tanne, Lärche	0,5-20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	ISIDOROV et al., 1985
Σ Monoterpene	Limone, Baumwolle, Orange, Walnuß, Eiche, Weißdorn Pistazie	0,4-12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	AREY et al., 1991
Σ Monoterpene	Steineiche	20-40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (Tag) 0,01-0,04 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (Nacht)	STAUDT und SEUFERT, 1995
Σ Monoterpene (α -Pinen, β -Pinen, Δ^3 - Caren)	Kiefer	0,01-0,9 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	LERDAU et al., 1994a)
Z-3-Hexen-1-ol	Luzerne, Mandel, Grapefruit, Olive, Pistazie, Walnuß, Weißdorn	0,3-1,3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	AREY et al., 1991
Z-3-Hexenyl-acetat	Luzerne, Mandel, Grapefruit, Olive, Pistazie, Walnuß, Weißdorn	0,1-3,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	AREY et al., 1991

*) Angaben der Emissionsraten in μg emittierter Substanz pro g Frischgewicht und Stunde; die anderen Angaben sind immer bezogen auf g Trockengewicht.

**) Angaben in $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (cm^2 Blattfläche).

Sowohl bei Baumarten als auch bei Nutzpflanzen besteht ein deutlicher Überhang der terpenoiden Kohlenwasserstoffe im Emissionsspektrum der untersuchten Pflanzen. Dabei geben Koniferen hauptsächlich Monoterpene, in erster Linie α -Pinen und β -Pinen ab, wogegen sich Laubbäume verstärkt als Isopren-Emitter ausweisen. Sesquiterpen-Emissionen konnten bei fast allen Pflanzenspezies festgestellt werden. Die Emissionsraten lagen aber meist unterhalb derer der Monoterpene. Interessant erscheinen die Untersuchungen von AREY et al. (1991) und WINER et al. (1992) an landwirtschaftlichen Nutzpflanzen, die hohe Emissionsraten von oxygenierten Substanzen, BOVOCs, im Speziellen Z-3-Hexen-1-ol und Z-3-Hexenylacetat aufwiesen.

2.5.2 Biosynthese von Isopren, Mono- und Sesquiterpenen

Die Untersuchungen der von Pflanzen emittierten Kohlenwasserstoffe zeigt, daß Isopren und die Mono- und Sesquiterpene den größten Anteil an der gesamten biogenen Kohlenwasserstoffemission haben. Diese Substanzklassen stellen auch den Hauptanteil der ätherischen Öle, die aus dem Pflanzenmaterial selbst extrahiert werden können (ZIMMERMAN, 1979). Möchte man Emissionsprozesse verstehen und bestimmte Abhängigkeiten der Emissionsraten erklären, so ist ein Blick auf die Biosynthese dieser Spurenstoffe und ihre Rolle für die Pflanzen notwendig. Die Erkenntnis über die Synthese des Isoprens, der Mono- und Sesquiterpene ist gut fortgeschritten (CROTEAU, 1987). Der biochemische Verlauf der Synthese ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt.

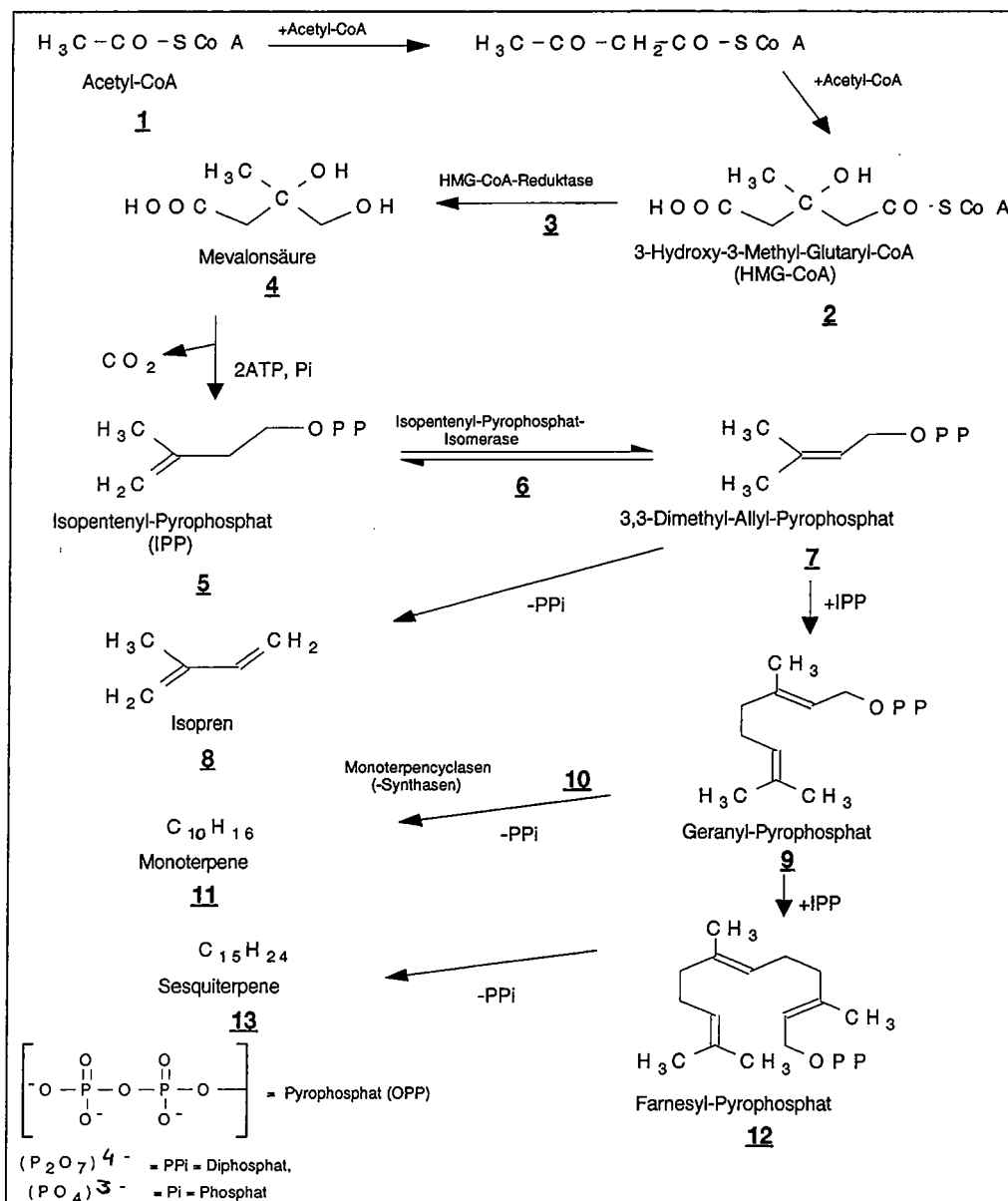


Abb. 2.3: Schema der Biosynthese von Terpenen (nach CROTEAU, 1987; GERSHENZON und CROTEAU; 1989)

Die Kondensation von drei Acetyl-Co-A-Einheiten⁶ (1), Metaboliten z. B. des Fettsäurestoffwechsels oder des Zuckerabbaus, führt zunächst zur Bildung des 3-Hydroxy-3-Methyl-Glutaryl-CoA (HMG-CoA) (2). Die Reduktion zur Mevalonsäure (4) geschieht mit Hilfe eines Enzyms, der HMG-CoA-Reduktase (3). Über Decarboxylierung, Wasserabspaltung und Phosphatgruppenübertragung aus ATP (Adenosin-Triphosphat) erhält man das Schlüsselmolekül, das Isopentenyl-Pyrophosphat (IPP) (5), das auch als „aktives Isopren“ bezeichnet wird. Das isomere 3,3-Dimethyl-Allyl-Pyrophosphat (7) steht über die Isoprensynthase bzw. Isopentenyl-Pyrophosphat-Isomerase (6), ebenfalls einem Enzym, mit dem IPP (5) im Gleichgewicht. Aus dem 3,3-Dimethyl-Allyl-Pyrophosphat (7) kann unter Diphosphat-Abspaltung ($\text{PPi} = [\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$) sofort Isopren (8) entstehen. Um die Monoterpene zu erhalten, die aus zwei C_5 -Einheiten zusammengesetzt sind, findet eine Kombination von IPP (5) und Dimethyl-Allyl-Pyrophosphat (7) statt, die in der Bildung von Geranyl-Pyrophosphat (9) resultiert. Durch eine Diphosphat-Abspaltung und Isomerisierung über verschiedene Kationstrukturen wird Geranyl-Pyrophosphat (9) schließlich in die Monoterpene (11) überführt. Die Cyclisierung zu den unterschiedlichen Isomeren geschieht mit Hilfe stereoselektiver Enzyme, Monoterpensynthasen bzw. -Cyclasen (10), die gleichzeitig auch die Isomerisierung des Geranylphosphates unterstützen. Die Synthese der Sesquiterpene (13) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, 3 Isopreneinheiten) geht vom Geranyl-Pyrophosphat aus, gefolgt von einer weiteren Addition des Isoprenoids (5), wobei die C_5 -Gruppe mit dem Phosphatrest an den Kohlenstoffrest des Geranylphosphates gekoppelt wird (sog. Kopf-an-Schwanz-Addition). Man erhält daraus das Farnesyl-Pyrophosphat (12), dessen Isomerisierung und Cyclisierung zu den Sesquiterpenen führt. Die Wiederholung weiterer Anlagerungen von IPP (5) an das Farnesyl-Pyrophosphat (12) führt zu Di-, Tri-, Tetra- und den Polyterpenen (CROTEAU, 1987; GERSHENZON und CROTEAU, 1989).

Zum Teil werden die Mono- und Sesquiterpene gespeichert oder weiter abgebaut. Der Ort der Terpensynthese und Speicherung hängt von der Pflanzenspezies ab. Bei Lippenblütlern, z. B. Kräutergewächsen wie Salbei oder Thymian, sind oft Drüsenhaare auf Blatt- und Stengeloberfläche der Synthese- und Speicherort. In Nadeln von Koniferen existieren Harzkanäle oder Ölkörper. Bei Kiefern und anderen Nadelbäumen werden die Terpene meist in speziellen Zellen synthetisiert und in die von ihnen umgebenen Hohlräume ausgeschieden (CROTEAU, 1977; HEB, 1981). Die Gehalte einzelner Monoterpene liegen in einem Bereich von einigen mg pro g (Frischgewicht) vor (z. B. SCHINDLER und KOTZIAS, 1989).

Wo oxygenierte Substanzen synthetisiert werden und ob diese ebenfalls gespeichert werden ist noch nicht nachgewiesen. Es kann aber davon ausgegangen werden, daß ein Teil durch Oxidation der Terpene entsteht und daher die gleichen Synthesewege und -orte besitzt (CROTEAU, 1987).

Ein kleiner Teil der Terpene wird an die Atmosphäre abgegeben. Der Mechanismus für die Emission biogener VOC ist bis jetzt jedoch nicht aufgeklärt. Aufgrund einiger Messungen zur

⁶ Acetyl-Co-Enzym A; aktivierte Essigsäure, fungiert als Acetyl-Gruppendonator im Stoffwechsel

Abhängigkeit der Emissionsraten haben lediglich TINGEY et al. (1991) ein Modell für den Transport nach außen entwickelt, das ausführlich in Kapitel 5.2 beschrieben und diskutiert wird.

Dem Verständnis des Emissionsmechanismus von biogenen Kohlenwasserstoffen liegen Messungen der Emissionsraten von Isopren und Monoterpenen hauptsächlich in Abhängigkeit von Temperatur und Licht zugrunde. Einige wenige Untersuchungen wurden auch bezüglich anderer Parameter wie z. B. CO₂-Konzentration, Feuchte oder Streß unternommen.

2.5.3 Temperaturabhängigkeit biogener VOC-Emissionsraten

Der exponentielle Anstieg der Emissionsraten von Isopren und der Monoterpene mit zunehmender Temperatur ist inzwischen ein gesichertes Faktum.

Aus den log-linearen Korrelationen zwischen der Emissionsrate und der Temperatur werden meistens prozentuale Steigerungsraten in (%·K⁻¹) angegeben. Für unterschiedliche Pflanzenspezies wurden prozentuale Steigerungsraten der Monoterpenemissionsraten in einem Bereich von 7 -17 %·K⁻¹ erhalten (TYSON et al., 1974; EVANS, 1985; STAUDT und SEUFERT, 1995; DEMENT et al., 1975; TINGEY et al., 1980; KAMIJAMA et al., 1978 und YOKOUCHI und AMBE, 1984; LAMB et al., 1985; JUUTI et al., 1990; ARNTS et al., 1978; ISIDOROV et al. 1985). Dabei wurden die Pflanzen bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 50 °C untersucht.

Ausgehend von der Vorstellung, daß die Terpene in relativ großen Pools in der Pflanze vorliegen und der Kombination mit der Tatsache der exponentiellen Zunahme der Emissionsraten mit ansteigender Temperatur, wird gefolgert, daß die Emission in erster Linie über den Dampfdruck der jeweiligen Substanz in der Gasphase dieses Pools reguliert wird. YOKOUCHI et al. (1981) und YOKOUCHI und AMBE (1984) sowie TINGEY et al. (1980, 1991) machten den Vorschlag, daß in Abhängigkeit des relativen Anteiles des Terpens im Gemisch des Pools und seinem Sättigungsdampfdruck entsprechend dem RAOULTschen Gesetz die Temperaturabhängigkeit der Substanzemission erklärt werden kann. Die absolute Dampfdruckzunahme mit der Temperatur kann dabei aus den individuellen Verdampfungsenthalpien der Terpene entnommen werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Isoprenemissionsraten deutet auf einen anderen Mechanismus hin. Die Isoprenemissionsraten von Eucalyptusbäumen zeigen bei niedrigen Temperaturbereichen zwar auch einen exponentiellen Anstieg mit zunehmender Temperatur, durchlaufen aber ein Maximum bei ca. 30 °C und fallen dann wieder ab (GUENTHER et al., 1991). Hierbei scheint eine Enzymaktivität eine Rolle bei der Emission zu spielen, die bei einer Temperatur von 30 °C ihr Optimum besitzt. Möglicherweise sind in die Synthese des Isoprens involvierte Enzyme für eine solche Temperaturabhängigkeit verantwortlich, was darauf hindeutet, daß Synthese und Emission von Isopren im Zusammenhang stehen.

Anhand der beschriebenen Temperaturabhängigkeiten wurden für Monoterpene Emissionsalgorithmen in bezug auf die Temperatur angegeben: LAMB et al. (1987) faßten die Ergebnisse aus Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten von Isopren und α -Pinen aus Feld- und Laborversuchen zusammen.

Daraus resultierten Emissionsalgorithmen, die für die Isopren-Emissionsrate die Form

$$\log_{10} \Phi_{\text{Isopren}} = -0,109 + 0,0416 \cdot T$$

Φ = Emissionsrate [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]
 T = Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]

hatten, wobei hier ein Korrelationskoeffizient R von 0,66 erhalten wurde. Für die Emissionsraten des α -Pinens erhielten sie die Funktion

$$\log_{10} \Phi_{\alpha\text{-Pinen}} = -1,577 + 0,0568 \cdot T$$

die einen Korrelationskoeffizienten von $R = 0,58$ aufwies. Die auf den natürlichen Logarithmus bezogenen Steigerungsraten liegen mit 9,6 und 13,7 $\% \cdot \text{K}^{-1}$ deutlich höher als die Steigerungsraten der Dampfdrücke von Isopren (3,9 $\% \cdot \text{K}^{-1}$) und α -Pinen (5,6 $\% \cdot \text{K}^{-1}$) (JORDAN, 1954; WEAST et al., 1987).

2.5.4 Lichtabhängigkeit biogener VOC-Emissionsraten

Isopren-Emissionsraten steigen mit zunehmender Lichtintensität an und sind mit der Nettophotosyntheserate gut korreliert (JONES und RASMUSSEN, 1975; TINGEY et al., 1979; GUENTHER et al., 1991; MONSON und FALL, 1989). Am Beispiel des Eucalyptusbaumes stellten GUENTHER et al. (1991) die stark ausgeprägte Korrelation der Isoprenemissions- und Nettophotosyntheserate fest. Ab einer Lichtintensität von 500 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und bei einer Temperatur von 28 $^{\circ}\text{C}$ macht sich der Beginn einer Sättigung der Isopren-Emission sowie der Photosyntheserate bemerkbar. Für Isopren wird aus der Bilanz gegenüber der Nettophotosyntheserate ein Anteil der Kohlenstoff-Emission von 0,1 - 2 % des fixierten CO_2 geschätzt (TINGEY et al., 1979). Die Lichtsättigung sowie das beobachtete Maximum in der Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten deuten auf die Kopplung der Isoprensynthese mit der Emission hin.

Die „Fütterung“ einzelner Eichenblätter mit ^{13}C -markiertem Kohlendioxid und parallele Messung des zeitlichen Verlaufes der Markierung im emittierten Isopren zeigten einen schnellen Austausch der Kohlenstoffatome im Isopren, der nach ca. 10 Minuten abgeschlossen war (SHARKEY et al., 1991; DELWICHE und SHARKEY, 1993). Für Isopren konnte daher geschlossen werden, daß kein bzw. nur ein transienter Pool existiert, der wahrscheinlich aus dem Primärassimilat der Photosynthese gespeist werden muß. FALL und MONSON (1992) bestimmten die Isopren-Emission von Espen (*Populus tremuloides*) und Pappeln (*Populus fremontii*) in Abhängigkeit von der stomatären Öffnungsweite. Obwohl auch hier zunächst eine gute Korrelation der Isopren-Emissionsrate mit der Nettophotosyntheserate bestand, wurden trotz einer Reduktion des stomatären Leitwertes, d. h. auch einer Absenkung der Nettophotosyntheserate, weiterhin konstante Isoprenemissionen festgestellt. Für den Fall einer kurzfristigen Änderung der Nettophotosyntheserate, spricht das Ergebnis eines solchen Versuches für die konstant ablaufende Synthese des Isoprens. Eine Erhöhung der substomatären Konzentration ermöglicht nach Aussage der Autoren die konstante Emissionsrate. Weiterhin bedeutet das aber, daß Nettophotosynthese und Isopren-Emission nur im statio-

nären Zustand miteinander gekoppelt sind. Die Synthese des Isoprens sollte direkt von der Menge an schon photosynthetisch verarbeitetem CO₂, d. h. von der Menge des Primärassimilates abhängen.

Für die Emissionsraten der Monoterpene wurde bis in neuester Zeit keine Lichtabhängigkeit beobachtet. Die Emissionsraten von Campher bei Salbei (*Salvia mellifera*) (TYSON et al., 1974; DEMENT et al., 1975) oder der Monoterpene bei Zedern (*Cryptomeria japonica*) (KAMIYAMA et al., 1978) und Koniferen zeigten keine Lichtabhängigkeit (TINGEY et al., 1980; EVANS et al., 1985). YOKOUCHI und AMBE (1984) stellten jedoch bei Kiefern (*Pinus densiflora*) einen Nacht-Tag-Hub der α -Pinen-Emissionsraten um einen Faktor von 2 fest, obwohl die Temperatur konstant war. Inzwischen konnte für *Quercus ilex* (Steineiche) eine deutliche Lichtabhängigkeit der Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen und β -Pinen nachgewiesen werden (STAUDT und SEUFERT, 1995). Bei konstanten Temperaturen wurden dabei die Versuchskammern mit den Bäumen verdunkelt und eine Absenkung der Emissionsraten beobachtet. Eine japanische Forschergruppe konnte bei verschiedenen Nadelbäumen (*Chamaecyparis obtusa*) eine am Tag um ca. 70 - 150 % höhere Emissionsrate feststellen, wobei die Messungen bei konstanten Temperaturen durchgeführt wurden (YATAGI et al., 1995). Bei einer Vervierfachung der Lichtintensität wurden die absoluten Emissionsraten hierbei um 30 - 100 % erhöht. Weiterhin fanden LERDAU et al. (1994a) bei 1-Jahre alten Douglassienadeln (*Pseudotsuga menziesii*) die Lichtabhängigkeit der Emissionsraten der Monoterpene α -Pinen, β -Pinen und Δ^3 -Caren, die bei älteren Nadeln ausblieb. Deshalb gehen die Autoren davon aus, daß der Einfluß von Licht auf die Emissionsraten von dem physiologischen Zustand der Pflanze wesentlich beeinflusst wird. STREET et al. (1994) beobachteten die lichtabhängige Emission von Myrcen bei Tannen (*Picea sitchensis*).

2.5.5 Abhängigkeit der VOC-Emission von der Feuchte

Auf einen weiteren Kontrollfaktor für die Emissionsraten einiger Monoterpene deutet die Abhängigkeit von der Relativen Feuchte. RASMUSSEN (1972) stellte die Transpiration und die Verflüchtigung von α -Pinen bei Tannen in Zusammenhang. Er vermutete, daß das Terpen vom Harzkanal in den substomatären Hohlraum gelangen müßte, von wo aus es mit dem Wasserstrom verstärkt herausdiffundiert. Unabhängig von der Transpirationsrate aber proportional zur relativen Feuchte scheint dagegen die Campher-Emission bei Salbei (*salvia mellifera*) zu sein (DEMENT et al., 1975). Da Salbei Drüsenhaare besitzt, wird davon ausgegangen, daß diese das Emissionszentrum darstellen.

CROTEAU (1977) fand bei einer Beregnung von Pfefferminze (*Mentha piperita*) eine Erhöhung der Emissionsrate von Monoterpenen um einen Faktor 4 - 5, die der Autor aber zum Teil einer mechanischen Belastung der Pflanze durch die Wassertropfen zuschreiben würde. LAMB et al. (1985) beobachtete die Zunahme der Emissionsraten von α -Pinen um eine Größenordnung an Douglassien, deren Nadeloberflächen befeuchtet waren. Eine Erklärung für höhere Emissionsraten

bei nassen Blattoberflächen könnte möglicherweise die höhere Permeabilität einer befeuchteten Cuticula für Terpene sein (CROTEAU, 1977).

2.5.6 Einfluß von Streß auf Kohlenwasserstoffemissionsraten

Die Auswirkung von Streß, z. B. mechanische Beschädigung oder Beanspruchung von Pflanzenteilen, Wassermangel, extreme Temperaturen, Ernährungsmangel, Vergiftung über die Wurzel aber auch Belastung der Pflanzen mit Phytotoxika aus der Gasphase, z. B. Ozon, Peroxiden, SO₂ etc. auf die Emission biogener VOCs wurde bis jetzt nur sehr wenig untersucht.

Der bekannteste Effekt bei Verletzung von Pflanzen ist die Ethylen-Emission (ABELES und ABELES, 1972; ABELES, 1973), weswegen das von Pflanzen unter Streß vermehrt emittierte Ethylen auch als Streß-Ethylen oder Streß-Hormon Ethylen bezeichnet wird. Wassermangel bei Bohnen (*Vicia faba*) führt nach ELBELTAGY und HALL (1974) sowie WRIGHT (1974) zu einem Anstieg der Ethylen-Emissionsrate. Die Isopren-Emission bei Eichen zeigte sich dagegen unbeeinflusst durch Wassermangel (TINGEY et al., 1981, GUENTHER et al., 1991). LORETO und SHARKEY (1992, 1993) untersuchten Bohnen unter verschiedenen Streßbedingungen z. B. Verletzung, Verbrennung und mechanischer Belastung durch erhöhte Windgeschwindigkeiten (7 m·s⁻¹) und stellten eine Erniedrigung der Isopren-Emissionsrate fest.

Auch bezüglich des Einflusses von Streßfaktoren scheinen sich die Emissionsraten von Isopren und Monoterpenen unterschiedlich zu verhalten, denn GUENTHER et al. (1991) erhielten bei Messungen an Eucalyptus einen länger andauernden Anstieg der Monoterpen-Emissionsraten nachdem die Pflanzen mechanisch beansprucht wurden, während die Isopren-Emissionsraten konstant blieben. Eine simulierte Streßsituation führten YATAGI et al. (1995) herbei, indem sie Zedern auf Drehscheiben gegeneinander rotieren ließen und so die gegenseitige Berührung der Äste erreichten. Während einer solchen Situation erhöhten sich die Emissionsraten der Monoterpene auf das 2 - 4-fache. JUUTI et al. (1990) fanden um einen Faktor 50 - 80 erhöhte Monoterpenemissionsraten bei Kiefern, die mechanischer Beanspruchung (rough handling) ausgesetzt waren.

KAINULAINEN et al. (1992) untersuchten die Gehalte von Terpenen in den Nadeln von Tannen (*Picea abies*) in Abhängigkeit von Wassermangel. Die Anteile der Terpene Tricyclen, α -Pinen, Camphen, β -Pinen, Sabinen und Limonen nahmen als Folge von dieser Streßart um bis zu 50 % zu. Die Gehalte des Sesquiterpens β -Caryophyllen und der oxygenierten Kohlenwasserstoffe wurden dagegen verringert. Das streßbedingte Verhalten der Synthese der VOCs in der Pflanze muß aber nicht unbedingt auf die Emissionen der Substanzen übertragbar sein.

2.5.7 Einfluß von Photooxidantien auf VOC-Emissionsraten

Belastung der Pflanzen mit Photooxidantien, insbesondere mit Ozon, hat nicht nur Auswirkungen auf eine Reihe physiologischer Eigenschaften, die ausführlich von LEFOHN (1992) zusammengefaßt wurden. Ozonexposition fördert, wie andere Streß-Arten, die Ethylenbildung bei Pflanzen (ABELES und ABELES, 1972; CRAKER, 1971). TINGEY et al. (1976) korrelierten die Emission von Ethylen mit der Ozonkonzentration, der die Pflanzen ausgesetzt waren und trafen eine Aussage über die Sensitivität verschiedener Pflanzen gegenüber dem Schadgas. Kiefern (*Pinus Ponderosa*) Eucalyptus, Sojabohne und Lupinen zeigten die stärkste Response gegenüber Ozon, die auch parallel mit dem Verletzungsgrad des Blattbestandes einherging. Ein ähnliches Verhalten entdeckten STAN et al. (1981) bei Bohnen (*Phaseolus vulgaris*). Die Ethylenproduktion stieg hierbei proportional zur Ozonkonzentration an, wobei die Dauer der Exposition keinen erkennbaren Einfluß auf die Ethylen-Emission hatte. LANGEBARTELS et al. (1991) untersuchte zwei unterschiedlich ozonresistente Tabaksorten, *Bel W3* und *Bel B*. Die sensitivere Sorte *Bel W3* emittierte unter der Ozonbelastung mit 150 ppb Ozon verstärkt Ethylen und war auch nach wenigen Tagen schon stark nekrosengeschädigt. Hingegen verlief in dem O₃-resistenten Tabak *Bel B* die biochemische Reaktion auf die Ozonbelastung an der Ethylenbiosynthese vorbei, und es wurden vermehrt Polyamine in der Pflanze gebildet, die zum einen starke Radikalfänger sind und zum anderen im Verdacht stehen, die Plasmamembran zu stabilisieren (BORLAND, 1987). Nekrotische Blattschäden blieben hier aus.

Daß die Emissionsrate von Ethylen ein Maß für eine Response bezüglich der ozoninduzierten Blattverletzung sein kann, versuchten MEHLHORN und WELLBURN (1987) mit Erbsensetzlingen (*Pisum sativum*) zu demonstrieren. In ozonhaltiger und -freier Luft angezogene Pflanzen wurden unter gleichen Bedingungen einer Ozonexposition unterzogen. Die ozonadaptierten Pflanzen zeigten nach der Belastung kaum Blattverletzungen und bei ihnen war auch die Ethylenemission um mehr als die Hälfte reduziert. Je nach Dauer und Wachstumsstadium kann sich bei Pflanzen anscheinend die Reaktion auf Ozonstreß veränderbar äußern bzw. ganz ausbleiben. Außer Ethylen fanden KIMMERER und KOZLOWSKI (1982) Emissionen von Ethan, Acetaldehyd und Ethanol bei ozongestreßten Birken.

Im Vergleich zu der Untersuchung einer erhöhten oder induzierten Ethylenemission bei Pflanzen durch die Belastung mit Ozon gibt es nur wenige Daten, die sich auf die Emission anderer Kohlenwasserstoffe im Hinblick auf eine Ozonexposition konzentrieren.

Während einer 3-wöchigen Exposition von Tannen (*Picea rubens*) mit H₂O₂, O₃ und/oder SO₂ blieben die Emissionen von Isopren und den Monoterpenen α -Pinen, β -Pinen, α -Thujen, Camphen, Myrcen und p-Cymen konstant und vergleichbar mit den Emissionsraten unbelasteter Kontrollpflanzen (ENNIS et al., 1990). Dagegen konnten RENWICK und POTTER (1981) eine starke Erhöhung der Terpenemissionsraten von α -Pinen, β -Pinen und Camphen nach der Exposition von Fichten mit 2 ppm SO₂ feststellen. HOFFMANN (1992) beobachtete nach einer 40-minütigen

Ozonbelastung von Fichten in einem Konzentrationsbereich von 230 ppb O₃ die induzierte Emission von Sesquiterpenen, die nach 24 h eintrat. Die Emissionsraten der anderen Terpene blieben nach beendeter Ozonbelastung konstant. In seinen längerfristigen Expositionsexperimenten über 10 Tage wurde eine Tendenz der Verringerung der Gehalte von oxygenierten Substanzen beobachtet. Allerdings deutete sich ein Anstieg der Emissionsraten von Limonen, β -Phellandren und Myrcen während der Ozonbelastung an. Eine Kombination von SO₂ und O₃ in der Umgebungsluft hatte keinen Einfluß auf die Emissionsraten.

Eine zweite Studie mit Fichten von LINDSKOG und POTTER (1995) gab allerdings keinen Anlaß zur Annahme, daß sich VOC-Emissionsraten nach einer Ozonbelastung ändern sollten. Dieses Resultat bestätigten Messungen von JUUTI et al. (1990), die in freier Natur aufgewachsene Fichten mit 300 bzw. 400 ppb Ozon in Open-Top-Kammern exponierten. In diesem Experiment wurde keine Variation der Monoterpen-Emissionsraten nach der Exposition festgestellt.

Einige Forscher tendieren zu der Vermutung, daß Reaktionsprodukte aus der Ozonolyse des ausgeschütteten Ethylens oder anderer freigesetzter Substanzen für die Blattschäden oder andere Schädigungen verantwortlich gemacht werden könnten, die bei ozonbelasteten Pflanzen beobachtet wurden. KLEY et al. (1990) fanden eine Korrelation erhöhter Ozonkonzentrationen mit dem Auftreten von neuartigen Waldschäden in Europa. Die These, daß Ozon als ein Verursacher der Waldschäden in Frage kommen kann, ist daher konsistent mit dieser Korrelation. In die gleiche Richtung weisen auch BECKER et al. (1990), die das Terpen-Ozonolyseprodukt Wasserstoffperoxid und seine Folgechemie für Waldschäden in Betracht ziehen. Allerdings wird von LANGEBARTELS (pers. Mitteilung) die Meinung vertreten, daß H₂O₂ als Pflanzenschadgas direkt nicht in Frage kommt, dagegen Ozon selbst aber durchaus Schädwirkungen auf die Pflanzen ausübt.

Die Identifizierung von Hydroxymethyl-hydroperoxid (HMHP) und Bis(Hydroxymethyl)-Peroxid (BHMP) als Gasphasen-Ozonolyseprodukte des Ethens durch GÄB et al. (1985) verstärkt Vermutungen, daß Ozon eventuell nur indirekt schädigend wirkt. Diese beiden Hydroperoxide sind stark wasserlöslich und als Zell- und Enzymgifte bekannt (KEUSCH, 1971; MARKLUND, 1972; 1973). Theoretisch könnten sie oder Isomere auch aus der Ozonolyse höherer Alkene z. B. α -Pinen hervorgehen (GÄB et al., 1985, BECKER et al., 1990). Gasphasenprodukte aus der Ozonolyse pflanzlicher Kohlenwasserstoffe können als Ursache für die bei ozonbelasteten Pflanzen auftretenden Blattverletzungen und Waldschäden in Europa nicht ausgeschlossen werden.

HEWITT et al. (1990a) gelang es, die organischen Hydroperoxide Hydroxy-Methyl-Hydroperoxid (HMHP), Methyl-Hydroperoxid (MHP) und 1-Hydroxy-Ethyl-Hydroperoxid (1-HEHP) nur in den isoprenemittierenden Blättern der Samtbohne (*Mucuna sp.*) zu isolieren. Eine Aufnahme von in der Gasphase gebildeten Peroxiden schlossen HEWITT et al. (1990a) aus, und begründeten das damit, daß in den jungen Blättern die sehr viel weniger Isopren emittierten, keine Hydroperoxide gefunden wurden.

3 Experiment

3.1 Versuchsansatz

Die experimentelle Ansatz dieser Arbeit bestand in der Identifikation und Konzentrationsbestimmung von Kohlenwasserstoffen biogenen Ursprungs in der Gasphase. Außer dem zu den leichten Kohlenwasserstoffen gehörenden C_5 -Kohlenwasserstoff Isopren (C_5H_8) wurden in erster Linie terpenoide Verbindungen, $C_{10}H_{16}$ (Mono-) und $C_{15}H_{24}$ -Kohlenwasserstoffderivate (Sesquiterpene), analysiert. Die Quantifizierung von Konzentrationen und Emissionsraten erfolgte dabei in Abhängigkeit verschiedener Parameter wie Temperatur, Licht und Feuchte, im Speziellen aber in Abhängigkeit von der Belastung der Pflanzen mit Ozon als einem Streßfaktor.

Dieses Ziel erfordert einen Versuchsaufbau, in dem die Parameter unabhängig voneinander variiert oder konstant gehalten werden können. Diesen Voraussetzungen wird eine Versuchskammer gerecht, die im folgenden beschrieben wird.

3.2 Expositionskammer

3.2.1 Aufbau der Versuchskammer

Die benutzte Expositionskammer ist aus Glas (DURAN-Borosilikat-Klarglas; *Schott*) gefertigt, um Wandeffekte möglichst gering zu halten. Das verwendete Glas weist über einen weiten Spektralbereich keine für die Pflanze beeinträchtigende Absorptionen auf, wie das Absorptionsspektrum in Abb. 3.1 zeigt:

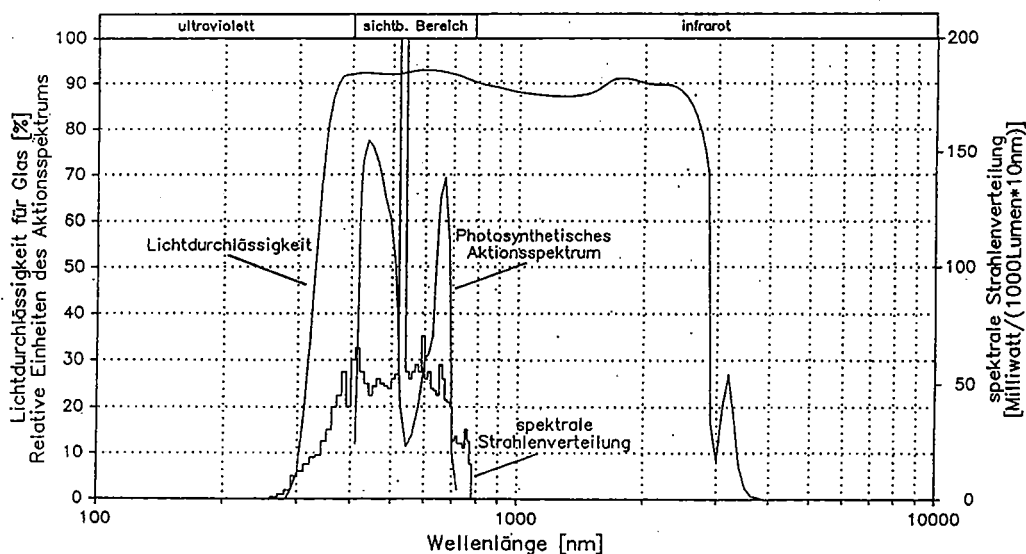


Abb. 3.1: Lichtdurchlässigkeit für DURAN-Borosilikat-Klarglas (n. Schott-Produktinformation), Photosynthetisches Aktionsspektrum (NULTSCH, 1977), Spektrale Strahlenverteilung der eingesetzten Lichtquelle HQI-R 250W/NDL (Osram, Produktinformation) in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Alle Schlauchleitungen und Ventile bestehen aus PTFE (Poly-Tetra-Fluor-Ethylen). Die Probenahmeleitung für Kohlenwasserstoffe wurde aus Glas gefertigt, um Memoryeffekte besonders bei höheren Kohlenwasserstoffen wie z. B. Terpenen zu minimieren.

Die Expositions-kammer selbst besteht aus zwei miteinander verbundenen zylindrischen Abschlußhauben. Öffnungen an den Seiten in verschiedenen Höhen bieten die Möglichkeit, Meßsonden oder Gasleitungen einzuführen (s. Abb. 3.2).

Im oberen Teil der Glashaube sorgt ein mit $150 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ angetriebener PTFE-Ventilator für die homogene Durchmischung der Luft. Damit wird gewährleistet, daß die Konzentrationen von Spurengasen in der Kammer denen am Kammerausgang entsprechen. Durch die so verursachte Luftbewegung wird auch eine Reduktion der Luftgrenzschicht (boundary-layer) auf den Blättern der Pflanze erreicht, die als zusätzlicher Widerstand R_b daher vernachlässigt werden kann (s. Kap. 2.1).

Um den oberirdischen Pflanzenteil (Sproß) vom Wurzelraum zu trennen und Übergänge von Spurenstoffen zwischen Gasphase und Wurzelbereich auszuschließen, ist die Kammer nach unten hin durch eine PTFE-Platte abgedichtet. Die Pflanzen werden jeweils mit ihrem Stengel durch eine Bohrung ($d = 2 \text{ cm}$) in der Mitte der zweigeteilten Platte geführt und mit einem Schaumstoffband fixiert. Aus dem Aufbau ergibt sich ein leichter Überdruck in der Glaskammer ($\approx 10 \text{ mbar}$), der einen Eintrag von Spurenstoffen aus der Umgebungsluft minimieren soll.

Der gesamte Aufbau befindet sich in einem Klimaraum (*Heraeus Voetsch*), so daß Messungen bei definierten Temperaturen durchgeführt werden können.

3.2.2 Gas- und Luftführung, Luftaufbereitung und Klimatisierung

Das Expositionssystem wird im Durchfluß, d. h. als offenes System, betrieben, wobei Außenluft mit Hilfe zweier Membranpumpen (KNF, *Neuberger*, N035.3) mit einem Volumenstrom von ca. $(48 \pm 2) \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgepumpt werden. Eine nachfolgende Überleitung dieser Außenluft über einen Aktivkohlefilter (*Merck* 2,5 mm gekörnt, jeweils 5 l) und eine KMnO_4 -Einheit (*Purafil*, 5 l) bewirkt die Entfernung der Stickoxide und Ozon, so daß Konzentrationen dieser Spurengase von $\leq 50 \text{ ppt}$ ($\text{NO} + \text{NO}_2$) bzw. $\leq 1 \text{ ppb}$ (O_3) in der Regel nicht überschritten werden. Kohlenwasserstoffe mit einer C-Zahl > 5 werden mit Hilfe eines auf 250°C geheizten Platinkatalysators (*Hüls* $\text{Al}_2\text{O}_3/0,5\% \text{ Pt}$) quantitativ zu CO_2 und H_2O oxidiert. In der Kammereingangsluft konnten keine Terpene beobachtet werden. Die leichteren C_2 - C_5 -Alkane und Alkene können nicht quantitativ entfernt werden und liegen in der Eingangsluft der Kammer in einer Konzentration von 0 - 2 ppb vor. Eventuell gebildete Oxidationsprodukte aus dem Abbau der Kohlenwasserstoffe werden in einer nachgeschalteten Aktivkohlepatrone adsorbiert.

Die Regulierung der Luftfeuchte erfolgt entweder über einen Luftbefeuchter (*Weiss*, Type Z.AB) oder durch Vortrocknung der in die Kammer strömenden Luft über Auskondensierung des Wassers bei -18°C . Die in der Kammer herrschende Feuchte wird im letzteren Fall überwiegend durch die Transpiration der Pflanze bestimmt. Aus diesen beiden alternativen Feuchtereulationen

kann die Relative Luftfeuchte von 60 - 80 % über einen längeren Zeitraum konstant eingestellt werden.

Die CO₂-Konzentration der pflanzenversorgenden Luft wurde nicht manipuliert und variierte entsprechend den tageszeitlichen Schwankungen am Kammereingang zwischen 330 und 420 ppm.

Für Expositionen mit definierten O₃-Mengen wurde ein Teilstrom (2 l·min⁻¹) der Kammereingangsluft abgezweigt und durch ein Quarzglasrohr geleitet. Mit Hilfe einer Hg-Dampflampe (PENRAY; $\lambda=189$ nm) wurde der Luftsauerstoff photolysiert und das gebildete Ozon der Eingangsluft wieder zudosiert. Über die Leistung der Lampe bzw. durch teilweise Abdeckung der strahlungsaktiven Oberfläche der Penray-Lampe konnten unterschiedliche Ozonkonzentrationen erzeugt werden. Möglicherweise gebildete Peroxiradikale wurden hinter der Lampe durch Quarzglaswolle zerstört.

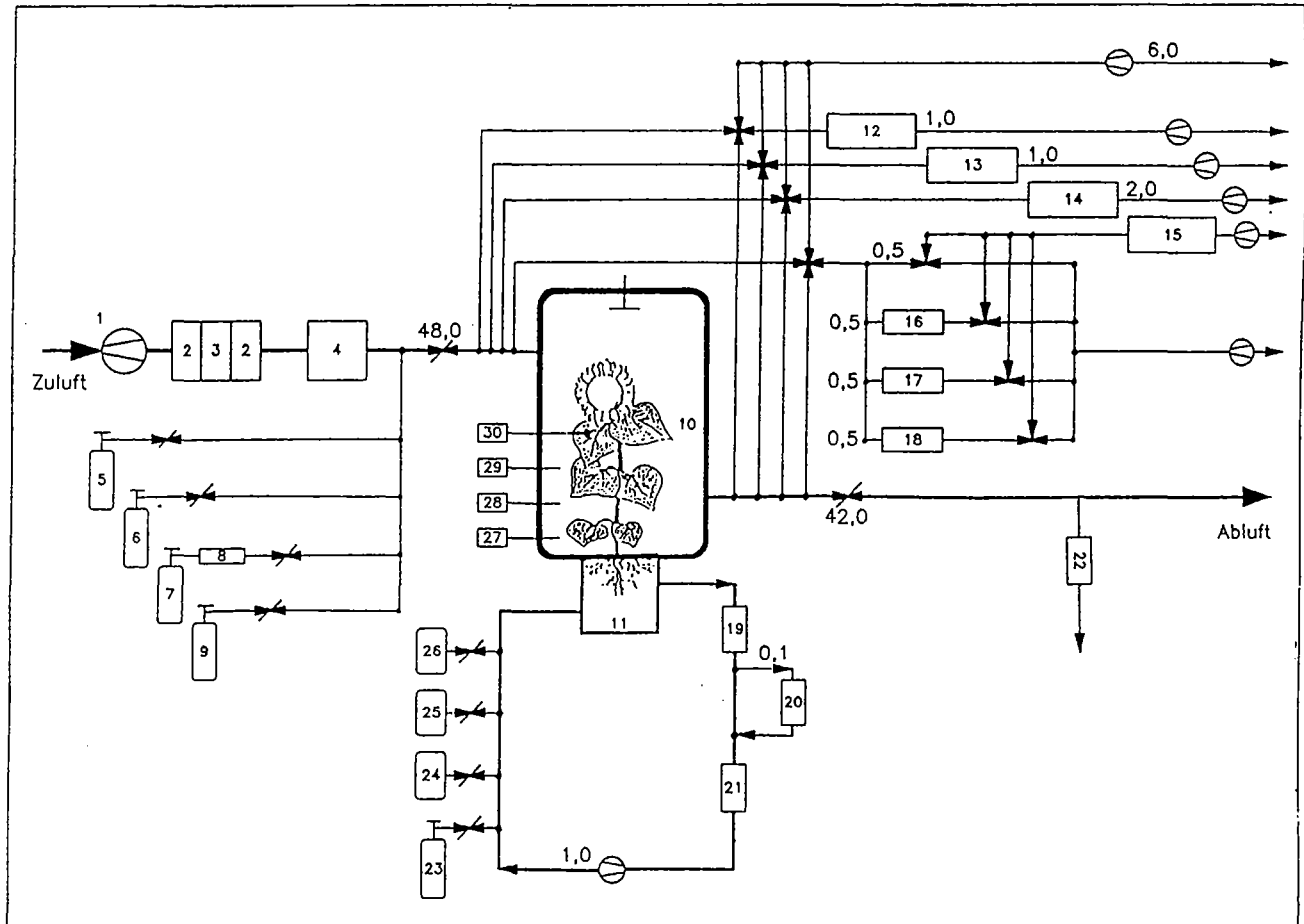
Aus dem Hauptluftstrom am Kammereingang und -ausgang wurden kontinuierlich Teilgasströme abgezweigt und den verschiedenen Meßinstrumenten zugeführt. Hieraus ergab sich ein effektiver Kammerfluß von ca. (42±2) l·min⁻¹, der je nach Versuchsdurchführung auch reguliert wurde. Das Kammervolumen beträgt 164 l, so daß sich für die meisten Experimente eine mittlere Aufenthaltszeit der Spurengase von ca. 4 min ergab.

Licht wird mit 6 Halogenmetalldampf-Lampen (OSRAM, HQI-R 250 W/NDL) und zusätzlichen Oberlichtern (HQIT, 1000 W) erzeugt. Die zeitprogrammierbare Ansteuerung der einzelnen Lampen ermöglicht die Simulation von Dämmerphasen oder die Variation der Lichtintensität entsprechend den Versuchsbedingungen. Ihre Wellenlängenverteilung ist ebenfalls in Abb. 3.1 wiedergegeben. In der Vollichtphase (6:00 - 18:00 Uhr, MEZ) erhält man bei Betreibung der Osramlampen eine Photonenflußdichte von 820 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Fußnote ¹). Das entspricht ungefähr 1/3 des Sonnenlichtes an einem sonnigen Tag (ca. 2600 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Durch die Zuschaltung der zusätzlichen Oberlichter wurde ein Lichtfluß von 1090 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ erreicht. Zur Reduzierung der von den Lampen abgegebenen Infrarotstrahlung ($\lambda > 1300$ nm) befindet sich zwischen der Lichtquelle und der Expositions-kammer eine mit Wasser gefüllte Plexiglaswanne. Das Plexiglas bewirkt auch eine Absorption von Licht mit Wellenlängen $\lambda \leq 375$ nm im oberen Bereich der Expositions-kammer. Die im unteren Bereich der Kammer verbleibende Strahlung in einem Wellenlängenbereich von 290 - 320 nm reicht aufgrund der geringen Durchlässigkeit des Kammerglases von 10 - 15 % nicht aus, um z. B. Ozon in der Hartley-Bande effektiv zu photolysieren, wodurch die Erzeugung von OH-Radikalen bewirkt würde (s. Kap. 2.3.1.1; R 2.1 und R 2.2). Eine Abschätzung der Lebensdauer von Ozon unter Berücksichtigung der niedrigeren Lichtintensität (1/3 Sonnenlicht) und der in diesem Wellenlängenbereich herrschenden Durchlässigkeit des Duran-Glases (s. Abb. 3.1) ergibt ein $\tau(\text{O}_3)$ von ca. 5 Tagen. Gegenüber der Aufenthaltsdauer in der Versuchskammer von ca. 200 s spielt dieser Abbau keine Rolle.

¹ 1 Einstein [E] entspricht einem Mol Photonen gleicher Wellenlänge. In der Pflanzenphysiologie und auch in dieser Arbeit wurde diese Einheit für die photosynthetisch aktive Strahlung in einem Wellenlängenbereich von 320 - 700 nm benutzt und wird im folgenden als Lichtintensität bezeichnet.

Aufgrund der Wärmestrahlung der Lichtquelle ergibt sich eine Temperaturdifferenz zwischen Volllicht- und Dunkelphase von 3 °C.

Abb. 3.2 stellt die gesamte Versuchseinrichtung schematisch dar.



- | | |
|---|---|
| 01: Luftfördereinheit | 16: Quarzofen-Konverter |
| 02: Aktivkohlefilter (5l) | 17: Goldofen-Konverter |
| 03: Purafilfilter (5l) | 18: optischer Konverter |
| 04: Luftbe- und Entfeuchter | 19: pH-Wert Messung (pH-Elektrode) |
| 05: Druckgasflasche für NO ₂ | 20: Nitrat-Messung (UV-Durchflußphotometer) |
| 06: Druckgasflasche für ¹⁵ NO ₂ | 21: pO ₂ -Messung (O ₂ -Elektrode) |
| 07: Druckgasflasche für ¹⁵ NO | 22: VOC-Messung (GC/FID)/Probennahme (GC/MS) |
| 08: Konverter für NO ₂ -Eliminierung | 23: Druckgasflasche für O ₂ |
| 09: Druckgasflasche für NO | 24: Vorratsgefäß für Nährlösungskonzentrat |
| 10: Expositions-kammer | 25: Vorratsgefäß für 0,1M NaOH |
| 11: Wurzelraumgefäß | 26: Vorratsgefäß für 0,05M H ₂ SO ₄ |
| 12: H ₂ O-Messung (Taupunktspiegel) | 27: Luftfeuchtemessung |
| 13: CO ₂ -Messung (URAS) | 28: Temperaturmessung (T Luft) |
| 14: O ₃ -Messung (Dasibi) | 29: Lichtflußmessung |
| 15: NO-Messung (Tecan) | 30: T-fühler für Blattemperatur |

Abb. 3.2: Schemazeichnung der Versuchskammer (Gasführungs- und Meßeinrichtungen) mit Bezeichnung der einzelnen Komponenten. Die Zahlen auf den Pfeilen (Dezimalzahlen) geben den entsprechenden Durchfluß in [l·min⁻¹] an (SEGSCHEIDER, 1994).

3.3 Meßeinrichtungen

3.3.1 Gasphasenanalytik

Als Bezugsgrößen und für die Kontrolle des physiologischen Zustands der Pflanze während der gesamten Versuchsdauer dienten die Transpirations- und die Nettophotosyntheserate. Hierfür wurde zum einen die Wasserdampfkonzentration mittels Taupunktmethode (*Walz*, Taupunktspiegel Meßkopf MTS MK1 mit Steuergerät MTS1) und zum anderen die CO₂-Konzentration mit Hilfe eines Infrarot-Gasanalysators (*Hartmann und Braun*, Uras 3G) abwechselnd am Kammereingang und -ausgang gemessen. Gleichzeitig wurden die Differenzen der Wasser- und CO₂-Konzentrationen zwischen Kammereingang und -ausgang über Absorption (IR, *Binos*) bestimmt. Darüber hinaus erfolgte die kontinuierliche Bestimmung der Kammerluft-, zeitweise auch der Blattemperatur, und der Lichtintensität (*Licor*, Quantumsensor Li-190S).

Die Ozonkonzentration wurde mit Hilfe eines kommerziellen Ozonanalysators, basierend auf dem Prinzip der UV-Absorption, erhalten (Ozonanalysator *Dasibi*, 1008_RS).

Sowohl die NO- als auch die NO₂-Konzentration (Photolysekonversion von NO₂ zu NO mittels Dulux-Lampe, 9W) wurde über die Chemilumineszenzmethode mit einem kommerziellen Meßgerät (*Ecophysics Tecan AL770ppt*) erfaßt.

Alle oben erwähnten Meßgrößen wurden fortlaufend mit einem Mehrkanalschreiber (*Chessel*, 4001) aufgezeichnet. Mit Hilfe eines Software-Programms (GW-Basic) wurde die Umschaltung zwischen Kammereingang und -ausgang und die stündliche Aufzeichnung der Daten durchgeführt. Dabei handelt es sich bei den gemessenen NO, NO₂, CO₂ und H₂O-Werten um 10 Minuten-Mittelwerte, bei Ozonaten um 1 Minuten-Mittelwerte, die alle für die Dauer zwischen 2 Messungen konstant waren.

3.3.2 Versorgung der Pflanze über den Wurzelraum

Bedingung für die Untersuchungen zur Kohlenwasserstoffemission von Nutzpflanzen war die kontrollierbare und konstante Versorgung der Pflanzen mit Nährstoffen und Wasser. Diese Voraussetzung war durch die Entwicklung eines Hydroponiksystems im Zusammenhang mit den Arbeiten um die NO_x-Aufnahme (*ROCKEL*, 1994; *SEGSCHNEIDER*, 1994) gegeben (*ROCKEL*, 1989). Das System entspricht im Wesentlichen einer gut belüfteten Hydrokultur, die ständig umgepumpt wird und eine Durchmischung der Nährlösung gewährleistet.

Das Fließkultursystem besteht zum einen aus einem zylindrischen Wurzelraumgefäß mit einem Volumen von 5 l. Mit einer Hubvorrichtung kann dieser Wurzelraumreaktor unter der Expositions-kammer positioniert werden. Zum anderen ist dieses Glasgefäß mit einer Meßstrecke verbunden, die verschiedene Sensoren beinhaltet. Die Nährlösung wird in einem geschlossenen Kreislauf mit einer Geschwindigkeit von ca. 60 l·h⁻¹ umgepumpt (*Eheim*, Kreiselpumpe 1022). In der Meßstrecke kann so der pH-Wert mittels einer pH-Elektrode (*Schott*, N61) gemessen werden (*ROCKEL*, 1989). Eine pH-Meß- und Regeleinheit (*Conducta* PW Ri 2) steuert die Zudosierung einer 0,1 N-

Schwefelsäure-Lösung bzw. 0,1 N-NaOH-Lösung um den pH-Wert bei einem Sollwert von ($6 \pm 0,1$) einzuhalten.

Die Konzentration an freiem Sauerstoff in der Nährlösung wird ebenfalls mit einer in der Meßstrecke platzierten Sauerstoffelektrode (WTW, EO 196-1,5 mit Microprozessor Oxi 196) bestimmt. Hier sorgt eine Steuereinheit (Chessel, 4001), verbunden mit einem an eine Sauerstoffflasche gekoppelten Magnetventil, für die Regulierung des Sauerstoffgehaltes auf 70 % des Sättigungswertes.

Um eine konstante Nitratversorgung der Pflanzen zu gewährleisten, wird aus dem Nährlösungskreislauf ein Teilstrom im Bypass entnommen (Watson-Marlow, 502S) und on-line mittels UV-Absorption ($\lambda = 210 \text{ nm}$) gemessen. Hierfür steht ein UV-Photometer (Hitachi, Spektrophotometer Model 100-10) zur Verfügung. Sinkt die Extinktion unter den Wert, der einer Nitratkonzentration von 0,75 mM entspricht, wird frisches Nährlösungskonzentrat (10-fache NO_3^- -Konzentration, 7,5 mM) in den Nährlösungskreislauf zudosiert.

Die Kalibration dieser Geräte wurde vom Institut für Biotechnologie (IBT3², KFA) übernommen.

3.3.3 Pflanzenmaterial und Anzucht

Für die Untersuchungen der Kohlenwasserstoffabgabe wurde ein Vertreter der Nutzpflanzen, die C_3 -Pflanze³ Sonnenblume (*Helianthus annuus* L. cv. *giganteus*), verwendet, da sie auch bei den Ozondepositionsversuchen (s. Kap. 2.2) eingesetzt wurde. Außerdem waren die einfachen Anzuchtbedingungen und die in fünf Jahren gesammelte Erfahrung gute Voraussetzungen, möglichst homogenes Pflanzenmaterial zu erhalten. Die Keim- und Anzuchtbedingungen sind in Tab. 3.1 angegeben.

Tab. 3.1: Keim- und Anzuchtbedingungen für die in den Experimenten verwendeten Sonnenblumen (*Helianthus annuus* L. cv. *Giganteus*).

Parameter	Keimbedingung (4 Tage)	Anzuchtbedingung
Medium	Quarzsand	Nährlösung 0,75 mM (NO_3^-)
Lichtphase	14 h	12h
Lichtintensität	$280 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$350 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
Lichtquelle	HQIT; 1000 W	10 Halogenmetall dampflampen Osram Powerstar HQI 250 W/D
Temperatur	28/23 °C (Tag/Nacht)	20/17 °C (Tag/Nacht)
Relative Feuchte	90/95 % (Tag/Nacht)	60/80 % (Tag/Nacht)

Die Nährlösung im Anzuchtbecken wie auch im Hydroponiksystem der Versuchseinrichtung entsprach einer Zusammensetzung nach (ASHER, 1978), wie sie in Tab. 3.2 aufgeführt ist.

² Institut für Biotechnologie 3, Forschungszentrum Jülich

³ In der Biologie wird zwischen C_3 - und C_4 -Pflanzen unterschieden. Bei C_3 -Pflanzen werden bei der Photosynthese als Primärprodukte hauptsächlich C_3 -Kohlenwasserstoffe, bei C_4 -Pflanzen C_4 -Verbindungen synthetisiert.

Tab. 3.2: Zusammensetzung und Konzentration der Nährlösung (Makro- und Spurenelemente) für die Anzucht und das Experiment (ASHER, 1978)

Makroelemente	Konzentration [mM]
KNO ₃	0,20
Ca(NO ₃) ₂	0,25
NaNO ₃	0,05
KH ₂ PO ₄	0,05
MgSO ₄	0,10
Spurenelemente	Konzentration [µM]
KCl	10,0
H ₃ BO ₃	6,3
FeH ₂ -EDTA	0,4
ZnSO ₄ ·7·H ₂ O	0,4
MnSO ₄ ·H ₂ O	0,4
Na ₂ MoO ₄ ·H ₂ O	0,1
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,1

Die Nitratkonzentration im Anzuchtbecken wurde, wie bei der Versuchskammer selbst, mit Hilfe von UV-Absorptionsmessung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 210 \text{ nm}$ (Knauer, UV/VIS-Photometer Type 732.97) kontrolliert und reguliert.

3.3.4 Versuchsdurchführung

Für alle Versuche wurden 3 - 4 Wochen alte Sonnenblumen verwendet, die beim Einsatz eine Anfangsblattfläche von 300 - 600 cm² hatten. Die Blattfläche diente in allen Fällen als Bezugsgröße zur Berechnung von Gasflußdichten und wurde jeweils vor und nach der Durchführung des Versuchs bestimmt. Hierfür wurden die Schattenumrisse der Blätter auf Transparentpapier abgezeichnet und die entsprechenden Papierflächen ausgewogen. Aus dem spezifischen Papiergewicht [g·cm⁻²] konnte dann die Blattfläche berechnet werden. Der tatsächliche Wachstumsverlauf der Blattfläche folgt einer Exponentialfunktion. Bei der Auswertung der luftchemischen Daten wurde jedoch eine lineare Zunahme der Blattfläche mit der Zeit angenommen, da es während der Versuchsdurchführung nicht möglich war, die Blattfläche direkt zu bestimmen. Daraus ergibt sich bei längerer Versuchsdauer, d. h. in einem Zeitraum von 1 bis 3 Wochen, ein Fehler von maximal 7 % bei der Berechnung der absoluten Flußdichten und Leitwerte in der Mitte des Versuchszeitraumes (ROCKEL, 1994).

Um Flußdichten auf das Trockengewicht der Blätter beziehen zu können, wurden am Ende des Versuches die Blätter der Pflanzen bei 110 °C getrocknet und das Trockengewicht jeweils auf die entsprechende Blattfläche bezogen. Aus den gesamten Daten ergab sich ein durchschnittliches Trockengewicht von (3,7±0,85) (1σ-Standardabweichung) mg·cm⁻² Blattfläche.

3.4 Meßverfahren zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen

Zur Messung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen wurde die Gaschromatographie genutzt. Um die geringen Konzentrationen in der Versuchskammer detektieren zu können, bedurfte es einer Anreicherung der zu messenden organischen Substanzen. Dies geschah auf adsorptivem Wege bei Raumtemperatur. Die eigentliche Detektion verlief mit Hilfe eines massenselektiven Detektors (MSD) oder über einen Flammenionisationsdetektor (FID). Es wurden so, außer Isopren (C_5), Verbindungen im Bereich der Mono- (C_{10}) und Sesquiterpene (C_{15}) gemessen, wobei die Identifikation der einzelnen Substanzen aufgrund der Retentionszeiten (FID) oder aufgrund der Massenspektren in Kombination mit der Retentionszeitbestimmung vorgenommen wurde.

3.4.1 Messungen mit einem kommerziellen GC/MS-System (*Fisons MD 800*)

Für einen Teil der Versuche konnte ein kommerzielles GC/MS-System (*Fisons Instruments*, MD 800) genutzt werden, das im ICG3⁴ (KFA, Arbeitsgruppe J. Rudolph) zur Verfügung stand. Bei dem Gaschromatographen handelt es sich um einen *Carlo Erba CE 8000*, der mit einer DB-5-Säule (*J&W-Scientific*) von 30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und 1 μ m Filmdicke ausgestattet war. Die Bezeichnung DB-5 entspricht einem sehr schwach polaren Säulenmaterial, das aus 95 % Methyl-Polysiloxan und 5 % Phenyl-Polysiloxan besteht und sich besonders für die Trennung unpolarer Kohlenwasserstoffe eignet.

An den Gaschromatographen ist über eine geheizte Transferleitung direkt eine Elektronen-Ionisationskammer gekoppelt, in die das Säulenende mündet. Die ionisierten Verbindungen werden zunächst von einem sogenannten Elektronenbeschleuniger (Repeller) aus der Ionisationskammer beschleunigt und durch zwei Metallplatten („Linsen“), an die eine variable Spannung angelegt wird, fokussiert. Die Massenselektion verläuft anschließend über ein Quadrupolfeld.

Der Detektor besteht aus einer Kombination einer Konversions-Dynode mit Photoplatte und Photomultiplier (*Fisons Instruments*; VG Masslab). Das erhaltene Signal ist proportional zum Gesamtionenstrom und damit proportional zur Menge der injizierten Substanz.

Die Prozeßsteuerung des Gaschromatographen und auch die Aufnahme und Auswertung der Chromatogramme wurden über eine gerätespezifische Software (*Fisons Instruments*; VG Masslab, LabBase 2.14) durchgeführt. Ein Teil der Messungen wurde durch automatische Injektion mit einem Autosampler durchgeführt, für dessen Steuerung eine separate programmierbare Software (AS 800 Ver.2.1) zur Verfügung stand.

Abgetastet wurde in einem Massenbereich von 35 bis 280 amu⁵ mit einer Abtastzeit von 0,45 s und einer Abtastzeitpause von 0,10 s. So wurden bei einer durchschnittlichen Peakbreite von 12 s im Mittel 20 Meßpunkte pro Signal erhalten. Die Elektronenbeschleunigungsspannung betrug standardgemäß 70 eV.

⁴ Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 3

⁵ Abkürzung für atomic mass unit (Atommassenkonstante), 1 amu entspricht 1/12 der Masse eines

¹²C-Atoms.

Sämtliche Parameter bezüglich der Ionisationskammer und der Detektion wurden über die oben genannte Software eingestellt und regelmäßig mit Hilfe einer Vergleichsmessung eines Referenzgases, Heptacosan (FC43), optimiert.

3.4.1.1 Probenahme und Probenaufbereitung

Bei den Analysen mit dem GC/MS-System wurde zur Probenaufbereitung die Methode der Flüssig/Festextraktion und der Flüssiginjektion angewandt. Die Probenluft aus der Versuchskammer wurde zunächst auf mit 5 bzw. 10 mg hochreiner Aktivkohle gefüllten Glasröhrchen (ca. 4 cm lang, Innendurchmesser ca. 3 - 4 mm, *Paxton Scientific Glass*), bei Raumtemperatur angereichert. Die Aktivkohlephase war dabei an jedem Ende mit Edelstahlsieben fixiert. Aufgrund der unterschiedlichen Packungsmenge ergaben sich Anreicherungsflüsse von ca. 200 - 300 ml·min⁻¹ (10 mg, sog. low-flow) bzw. 600 - 800 ml·min⁻¹ (5 mg, sog. high-flow). Daß die höhermolekularen Mono- und Sesquiterpene auf diesen Anreicherungsröhrchen keinen Durchbruch im Rahmen der gesammelten Luftmenge zeigten, konnte in einem Versuch festgestellt werden, in dem 2 Röhrchen hintereinandergeschaltet waren und 3 Tage lang Kammerluft angereichert wurde. Auf dem zweiten Röhrchen konnten keine Substanzen gefunden werden.

Zur eigentlichen Messung der auf der Aktivkohle angereicherten Substanzen wurden diese durch Flüssigextraktion vom Adsorbens gelöst. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus 4 Volumenanteilen Benzol und 1 Volumenanteil Acetonitril verwendet, das eine für Mono- und Sesquiterpene geeignete Polarität besitzt (F. FLOCKE; priv. Mitteilung). Die quantitative Desorption der Kohlenwasserstoffe von der Festphase konnte durch eine wiederholte Extraktion bestätigt werden. Die Extraktion wurde mit einem Extraktionsvolumen von 100 - 250 µl (10 - 20 Portionen à 10 µl) durchgeführt. Da die Flüssigextraktion aber einer Verdünnung der Probe um einen Faktor 50 - 200 gleichkommt, wurde ein Anreichervolumen von 60 - 180 l benötigt, was eine Erhöhung der Anreicherungszeit auf mindestens drei Stunden bedeutete. Hieraus ergab sich zwar eine unbefriedigende Zeitauflösung, aber der große Vorteil der Flüssigextraktion liegt in der schonenden Art, thermisch labile Verbindungen, wie z. B. Terpene, quantitativ desorbieren zu können, im Gegensatz zur starken Belastung bei der Thermodesorption, bei der sie Temperaturen von bis zu 350 °C ausgesetzt sind. Außerdem konnte mit Hilfe des GC/MS-Systems zusätzlich zu den Monoterpenen auch die Identifizierung und Quantifizierung einiger Sesquiterpene erfolgen.

3.4.1.2 Injektion und chromatographische Analyse

Die extrahierten Proben wurden mit einer 5 µl-Spritze (*Hamilton*) über einen split-splitlos-Injektor (120 °C) splitlos auf die Säule injiziert. Es wurde jeweils 1 µl der Flüssigprobe aufgegeben. Später konnte für die Messungen ein Autosampler (AS 800) in Betrieb genommen werden, der in Kombination mit einem on-Column Injektor Verwendung fand. Auch bei diesen Messungen wurde die Trennung der Substanzen mit dem folgenden Temperaturprogramm durchgeführt:

Trennbedingungen:

Trennsäule: DB-5; 30 m; 0,25 mm ID; 1 µm Filmdicke

Trärgas: He 6.0 (Fluß ca. 2 ml·min⁻¹)

Injektion: splitlos 2 min (T = 120 °C), bzw. cold-on-Column

Temperaturprogramm: isotherm 5 min 40 °C bzw. 60 °C (on-Column-Injektion)

Aufheizrate 10 °C·min⁻¹ auf 200 °C

Ausheizphase bei 200 °C für 10 min

Nachteilig wirkt sich die Flüssiginjektion auf die Begrenzung der meßbaren Substanzen zu kleineren Molmassen hin aus, die sich aus dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels (ca. 80 °C) ergibt: Kohlenwasserstoffe mit einem niedrigeren Siedepunkt können wegen der Ausblendung des Extraktionsmediums (solvent delay) nicht mehr erfaßt werden. Bei kontinuierlicher Messung war eine Abnahme der Empfindlichkeit zu beobachten, die nur durch zwischenzeitliche Kalibration des Systems und durch eine verlängerte Konditionierungsdauer abgeschwächt werden konnte.

Besonders bei der cold-on-Column-Injektion ist die zerfallsfreie Analyse von thermisch labilen Terpenen gewährleistet, da die Injektionstemperatur etwas unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels liegt (≤ 80 °C). Zudem können keine Umlagerungsreaktionen auf heißen Metalloberflächen des Injektors stattfinden. Außerdem wird durch die Aufgabe einer nicht verdampften Lösung eine Peakverbreiterung reduziert, was zu einer erhöhten Trennleistung führt.

3.4.1.3 Signalidentifizierung

Bei der Verwendung eines Massenspektrometers als Detektor gestaltet sich die Substanzidentifizierung einfacher als bei der Detektion über einen Flammenionisationsdetektor. Aufgrund eines Vergleiches der erhaltenen Fragmentierungsmuster mit einer im Meßsystem integrierten Spektrenbibliothek (NBS⁶), konnte zumindest eine Zuordnung zur Substanzklasse der Mono- oder der Sesquiterpene festgelegt werden. Es zeigte sich, daß die Elektronenstoß-Ionisierung der Monoterpene für die meisten der identifizierten Substanzen ähnlich verläuft: Aufgrund der starken Fragmentierung bei 70 eV fällt der Molekülpeak ($M^+ = 136$) aller Terpene sehr klein aus. Das aus der Ionisierung hervorgehende Bruchstück mit der Summenformel $C_7H_9^+$ mit einem Masse zu Ladungsverhältnis von $m/z = 93$ stellt den Basispeak dar und wurde deshalb zusätzlich zum Gesamtionenstrom (Total Ion Current = TIC) zur Quantifizierung herangezogen. Bei Limonen entspricht der Massenpeak mit $m/z = 68$ ($C_5H_8^+$) dem Hauptfragment.

In Abb. 3.3 ist ein Massenspektrum von α -Pinen dargestellt.

⁶ National Bureau of Standards

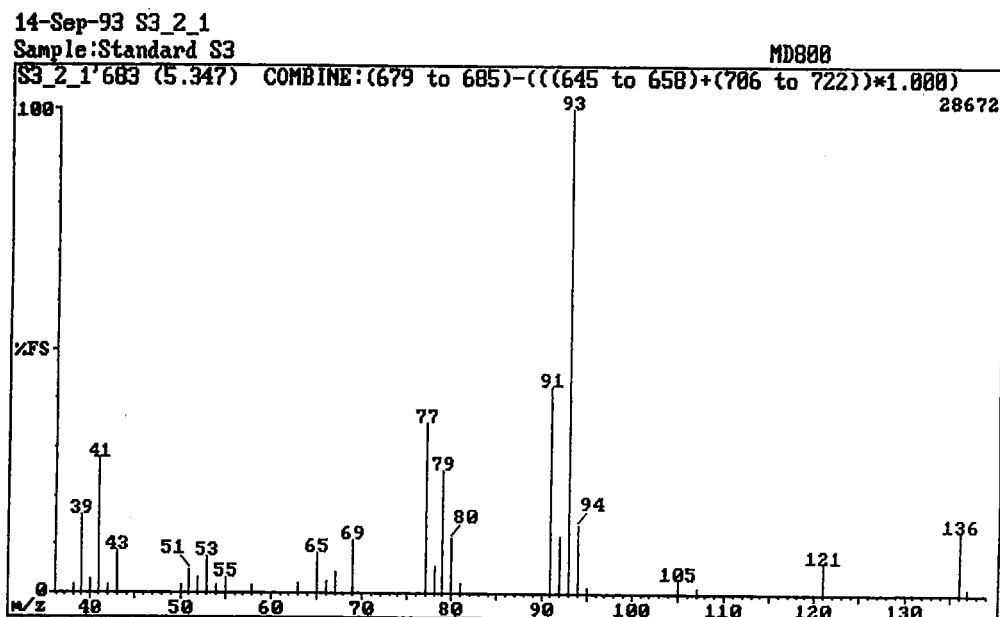


Abb. 3.3: Massenspektrum von α -Pinen aufgenommen mit einer Elektronenbeschleunigung von 70 eV (FISONS MD800, Injektion split-splitlos bei 120 °C)

Zwei der mittels GC/MS gemessenen Substanzen, die in großen Mengen von Sonnenblumen emittiert werden, konnten bis jetzt noch nicht eindeutig identifiziert werden. Zudem konnten die beiden Signale auf der Säule nicht getrennt werden. Deshalb wurden diese Substanzen bei den Ergebnissen nicht mit ausgewertet. Die Massenspektren beider Signale sind identisch und deuten auf eine sauerstoffhaltige Verbindung der Summenformel $C_{10}H_{14}O$ hin. AREY et al. (1991) beobachteten die Emission von 2-Methyl-6-methylen-1,7-Octadien-3-on (Struktur s. Anhang A), dessen Massenspektrum fast identisch mit dem der bei den Sonnenblumenproben gefundenen Verbindung ist.

Außer über den Vergleich der Fragmentierungsmuster im Massenspektrum mit der NBS-Bibliothek wurde die Übereinstimmung der Retentionsszeiten mit denen einzeln injizierter Substanzen überprüft. In Tab. 3.3 sind die identifizierten Substanzen mit den Retentionszeiten für das oben angegebene Temperaturprogramm angegeben. Die Strukturformeln können Anhang A entnommen werden.

Tab. 3.3: Retentionszeiten der identifizierten Kohlenwasserstoffe aus Luftproben einer Sonnenblume. Die Chromatographiebedingungen für die Messung entsprechen dem oben aufgelisteten Programm.

	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	n-Decan* ISTD	Limonen	1,8-Cineol	unbekannt**)	β -Caryophyllen	α -Humulen
RT [min]	18,8	20,6	21,0	21,5	23,2	23,4	26,7	39,9	41,2

*) n-Decan wurde als interner Standard benutzt (ISTD) (s. Kap. 3.4.1.4) ; **) nicht positiv identifiziert und in den Ergebnissen nicht gezeigt.

Abb. 3.4 zeigt ein Chromatogramm der Probenluft einer Sonnenblume, aufgenommen mit dem GC/MS MD 800.

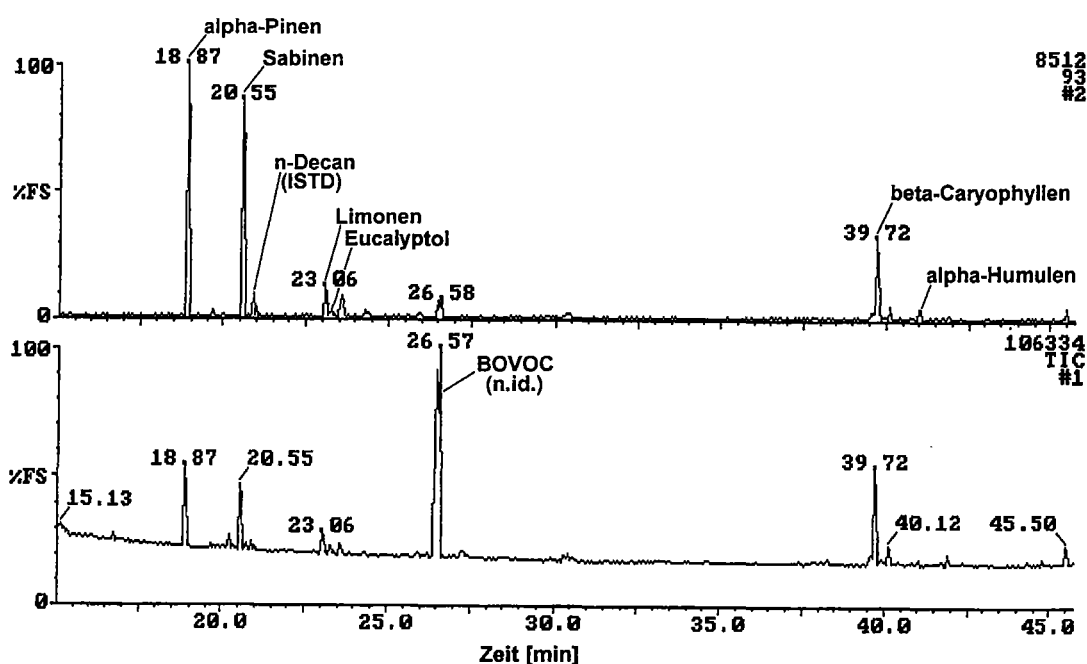


Abb. 3.4: Chromatogramm einer Luftprobe, aufgenommen mit dem Fisons-GC/MS, Anreicherungsvolumen 120 l (ISTD = interner Standard, n-Decan; n. id. = nicht identifiziert). Der obere Teil zeigt das Chromatogramm der Basispeaks mit $m/z = 93$, der untere Teil stellt ein Gesamtionenstrom-Chromatogramm (TIC) dar.

3.4.1.4 Kalibration und Quantifizierung

Für die Kalibration des Gerätes wurde eine Kalibrierlösung mit den entsprechenden Terpenen und einem internen Standard, n-Decan, in einem Gemisch von Benzol/ CH_3CN (4/1) hergestellt und vermessen. Im Handel erhältliche Terpene (Aldrich, Fluka) wurden im Bereich von 10 mg abgewogen und in Meßkolben mit dem Lösemittelgemisch im Verhältnis 1:25.000 in zwei Verdünnungsschritten verdünnt. So erhielt man Standardlösungen mit Konzentrationen von ca. $1 \text{ ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$.

Zur Quantifizierung der Terpenmengen in den Proben diente die Peakflächenintegration aus dem Chromatogramm des Gesamtionenstromes (TIC), sowie des Fragmentes mit $m/z = 93$ (Monoterpene) und des Fragmentes mit $m/z = 57$ für die Quantifizierung von n-Decan. Als interner

Standard wurden 5 µl einer n-Decan-Lösung mit einer Konzentration von ca. 7 ng·µl⁻¹ vor der Probenaufbereitung auf die Röhrchen aufgetragen und bei der Extraktion mitverdünnt. Mit Hilfe des internen Standards kann der Fehler bei der Extraktion und dadurch bedingter Verdünnung oder aufgrund einer eventuellen Aufkonzentrierung der Verbindungen in den Probefläschchen durch Verdunstung des Extraktionsmittels weitgehend vermieden werden. Dies gilt nur unter der Voraussetzung, daß sich sowohl Terpene als auch n-Decan bezüglich Verdunstung und Extraktion ähnlich verhalten. Diese Voraussetzung ist für die identifizierten Verbindungen innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen gegeben.

Nach jeder dritten Probenmessung wurde die oben beschriebene Kalibrierlösung injiziert, um Veränderungen des MSD zu kontrollieren und um die nötige Kalibration zur Quantifizierung durchzuführen. Die Proben wurden dann jeweils mit der Kalibrationsmessung davor und danach verglichen und hieraus ein aus dem zeitlichen Abfall der Empfindlichkeit interpolierter Mittelwert berechnet.

Aus dem Vergleich der Verhältnisse der Peakflächen von *Substanz/interner Standard (Probe)* zu Peakflächenverhältnis *Substanz/interner Standard (Kalibration)* kann mit Hilfe der absoluten Menge an zugegebenem n-Decan sofort die gesamte angereicherte Menge der jeweiligen Substanz berechnet werden, entsprechend Gleichung G 3.1.

$$m_{iP} = \frac{A_{iP} \cdot A_{n-DK}}{A_{iK} \cdot A_{n-DP} \cdot m_{n-DK}} \cdot m_{n-DP} \cdot m_{iK} \quad \textbf{G 3.1}$$

m_{iP} = Gesamtmenge der Substanz i in der Probe [ng]

m_{n-DP} = Gesamtmenge n-Decan in der Probe (int. Standard) [ng]

m_{iK} = Gesamtmenge der Substanz i in der Kalibrierlösung [ng]

m_{n-DK} = Gesamtmenge n-Decan (int. Standard) in der Kalibrierlösung [ng]

A_{iP} = Peakfläche der Substanz i in der Probe P

A_{n-DP} = Peakfläche des internen Standards n-Decan in der Probe P

A_{iK} = Peakfläche der Substanz i der Kalibration K

A_{n-DK} = Peakfläche des internen Standards n-Decan der Kalibration K

Die Ermittlung der Konzentrationen der Substanzen in der Kammerluft ist durch die Gleichungen 3.2 und 3.3 gegeben:

1. Bestimmung des Anreicherungsvolumens

$$V_P = F_R \cdot t_P \quad \textbf{G 3.2}$$

V_P = Anreicherungs-volumen der Probe [l]

F_R = Durchfluß durch das Anreicherungs-röhrchen [l·min⁻¹]

t_P = Anreicherungszeit [min]

2. Bestimmung des Mischungsverhältnisses der VOC in der Kammer

$$x_i = \frac{m_{iP}}{V_P} \frac{V_0}{M_i}$$

G 3.3

x_i = Mischungsverhältnis der Substanz i in der Kammer

M_i = Molmasse der Substanz i [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

V_0 = molares Gasvolumen ($24 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$; $p = 1,013 \text{ bar}$)

3.4.1.5 Fehlerbetrachtung der GC/MS-Messungen

Zur Bestimmung der Gerätegenauigkeit, d. h. der Reproduzierbarkeit von Wiederholungsmessungen, wurde ein flüssiges Kalibrationsgemisch mehrmals injiziert und aus den Flächen der Mittelwert und die dazugehörige Standardabweichung ausgerechnet. Hieraus ergab sich ein zufälliger relativer Fehler für die Flächen aller Monoterpene zu $\pm 7\%$ (1σ Standardabweichung).

Die Bestimmung der Konzentration der angereicherten Menge in der Flüssigprobe wurde mit Hilfe eines internen Standards ermittelt. Der Fehler des internen Standards geht somit direkt in die Bestimmung der Konzentration der gesuchten Substanz ein. D. h. zunächst muß abgeschätzt werden, wie groß der Fehler bei der Herstellung der Kalibrierlösung und damit auch der des internen Standards ist.

Die Konzentration dieser Kalibrierlösung ist gegeben durch:

$$C_{ST} = \frac{m_W}{V_{ST}}$$

G 3.4

C_{ST} = Konzentration der Substanz der Stammlösung [$\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$]

m_W = Einwaage der Substanz ca. ($10 \pm 0,01$) [mg]

V_{ST} = Verdünnungsvolumen ($50 \pm 0,2$) [ml]

Hieraus ergibt sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz ein ΔC_{ST} zu:

$$\Delta C_{ST} = \sqrt{\left(\frac{1}{V_{ST}} \cdot \Delta m_W\right)^2 + \left(\frac{-m_W}{(V_{ST})^2} \cdot \Delta V_{ST}\right)^2}$$

G 3.5

Der relative Fehler für ($\Delta C_{ST}/C_{ST}$) beträgt somit 1,1 %.

Die zweite Verdünnung der Stammlösung erfolgte durch Entnahme von 1 ml Stammlösung und anschließende Verdünnung auf 50 ml, so daß die Konzentration der Kalibrierlösung letztendlich gegeben ist durch Gleichung G3.6:

$$C_E = \frac{C_{ST} \cdot V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{G 3.6}$$

C_E = Konzentration der Kalibrierlösung [$\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$]

V_1 = Pipettenvolumen ($1 \pm 0,01$) [ml]

V_2 = Kolbenvolumen ($50 \pm 0,2$) [ml]

Der Fehler hierfür ergibt sich nach Gauß zu:

$$\Delta C_E = \sqrt{\left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot \Delta C_{ST} \right)^2 + \left(\frac{C_{ST} \cdot V_2}{(V_1 + V_2)^2} \cdot \Delta V_1 \right)^2 + \left(-\frac{C_{ST} \cdot V_1}{(V_1 + V_2)^2} \cdot \Delta V_2 \right)^2} \quad \text{G 3.7}$$

Der relative Fehler $\Delta C_E / C_E$ beträgt dabei 1,5 %.

Der zweite Teil des Fehlers zur Bestimmung der angereicherten Menge liegt in der Abweichung des Anreicherungs volumens, die sich aus Abweichungen des Anreicherungsflusses aufgrund von Druckschwankungen in der Versuchskammer und Schwankungen der Saugleistung der Pumpe ergeben. Das Anreicherungs volumen ist gegeben durch

$$V_P = F_R \cdot t_P \quad \text{G 3.8}$$

F_R = Anreicherungsfluß (600 - 800) ± 10 % (high-flow) bzw. (200 - 300) [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$] ± 10 % (low-flow)

t_P = Anreicherungszeit 180 min (Fehler vernachlässigbar)

Für das Anreicherungs volumen V_P ergibt sich so ein relativer Fehler $\Delta V_P / V_P$ zu 10 %.

Der Fehler der gesamten angereicherten Menge m_{iP} ergibt sich aus der Analyse der Probe mit Hilfe der gemessenen Flächen und dem Fehler der aufgetragenen Menge des internen Standards m_{n-D} entsprechend Gleichung G 3.9.

$$\Delta m_P = \sqrt{\left(\frac{m_{h-DP} \cdot m_K}{m_{h-DK}} \cdot \Delta R^A \right)^2 + \left(R^A \cdot \frac{m_{h-DP} \cdot m_K}{m_{h-DK}} \cdot \Delta m_{h-DP} \right)^2 + \left(-R^A \cdot \frac{m_{h-DP} \cdot m_K}{(m_{h-DK})^2} \cdot \Delta m_{h-DK} \right)^2 + \left(R^A \cdot \frac{m_{h-DP}}{m_{h-DK}} \cdot \Delta m_K \right)^2} \quad \text{G 3.9}$$

$$R^A = \frac{A_{iP} \cdot A_{n-DK}}{A_{iK} \cdot A_{n-DP}}$$

Für die Reproduzierbarkeit von Wiederholungsmessungen ergab sich ein relativer Fehler von ± 7 %. Dieser Fehler geht für die einzelnen Flächen in Gleichung G 3.9 ein. Für den Ausdruck

$R^A = \frac{A_{iP} \cdot A_{n-DK}}{A_{iK} \cdot A_{n-DP}}$, der im folgenden mit R^A bezeichnet werden soll, ergibt sich dann ein relativer

Fehler $\Delta R^A/R^A$ von $\pm 14\%$.

Die in die Probe eingetragene Menge des internen Standards ist gegeben durch die Konzentration der n-Decan-Lösung, dessen Fehler entsprechend Gleichung G 3.7 gegeben ist. Die Gesamtmenge des n-Decans ergibt sich aus:

$$m_{n-DP} = C_{E(n-D)} \cdot V_S \quad \text{G 3.10}$$

m_{n-DP} = Menge des internen Standards n-Decan, die zur Probe zugegeben wurde [ng]

$C_{E(n-D)}$ = Konzentration der internen Standardlösung ($7 \pm 0,07$) [$\text{ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$]

V_S = zum Extrakt zugegebenes Volumen der internen Standardlösung ($5 \pm 0,05$) [μl]

Die Anwendung des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes führt zu dem Fehler:

$$\Delta m_{n-DP} = \sqrt{(V_S \cdot \Delta C_{E(n-D)})^2 + (C_E \cdot \Delta V_S)^2} \quad \text{G 3.11}$$

($\Delta m_{n-DP}/m_{n-DP}$) beträgt 2 %.

So wird für die angereicherte Substanz auf dem Röhrchen $\Delta m_{iP}/m_{iP}$ (s. G 3.9) ein relativer Fehler von $\pm 14,5\%$ erhalten. Der Fehler des Mischungsverhältnisses der Kohlenwasserstoffe in der Kammer ist letztendlich durch die Gleichung G 3.12 gegeben.

$$\Delta X_i = \frac{V_o}{M_i} \sqrt{\left(\frac{1}{V_P} \cdot \Delta m_{iP}\right)^2 + \left(\frac{-m_{iP}}{(V_P)^2} \cdot \Delta V_P\right)^2} \quad \text{G 3.12}$$

Der gesamte relative Fehler ($\Delta x_i/x_i$) kann so bestimmt werden zu $\pm 18\%$, und ist hauptsächlich durch die Reproduzierbarkeit der Messungen gegeben.

Die Nachweisgrenze muß als absoluter Fehler für kleine Peaks und die Konzentrationen der Substanzen am Kammereingang berücksichtigt werden. Diese sind aus dem 3fachen statistischen Rauschen der Basislinie bestimmt worden und in Tab. 3.4 aufgeführt:

Tab. 3.4: Nachweisgrenzen (NWG) der einzelnen Substanzen für die Messungen mit dem GC/MS-System bestimmt aus dem 3-fachen statistischen Rauschen (integriert zwischen Maximum und Minimum im Bereich der Peakbreite) (3σ).

Substanz	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	n-Decan	Limonen	β -Caryophyllen	α -Humulen
NWG[ppt]	1	1,3	1,2	0,9	1,1	0,7	0,7

3.4.1.6 Interkalibration mit einem zweiten GC/MS-System

Außer den zwischen den Probenmessungen durchgeführten routinemäßigen Kalibriermessungen am GC/MS MD800 erfolgte eine Interkalibration mit einem GC/MS-System der Firma Hewlett Packard (MSD 5879) (HEIDEN, 1995). Hierfür wurden 2 mal 4 Luftproben an der später beschriebenen Terpenpermeationsquelle (s. Kap. 3.4.2.4) parallel auf den oben beschriebenen Kohlead-sorberröhrchen angereichert, mit dem Benzol/Acetonitril-Gemisch extrahiert und im Vergleich zu einer Kalibrierlösung an beiden Geräten gemessen. So konnte auch gleichzeitig die Reproduzierbarkeit und der Fehler der Flüssigextraktionsmethode ermittelt werden. Die Quantifizierung der Verbindungen wurde jeweils durch den Vergleich gegenüber einem Flüssigstandard (s. Kap. 3.4.1.4) erhalten. Abb. 3.5 zeigt die hieraus erhaltenen relativen Mengen der angereicherten Substanzen für beide Geräte. Dabei wurden die am *Fisons*-Meßgerät erhaltenen Daten als 100 % angesetzt.

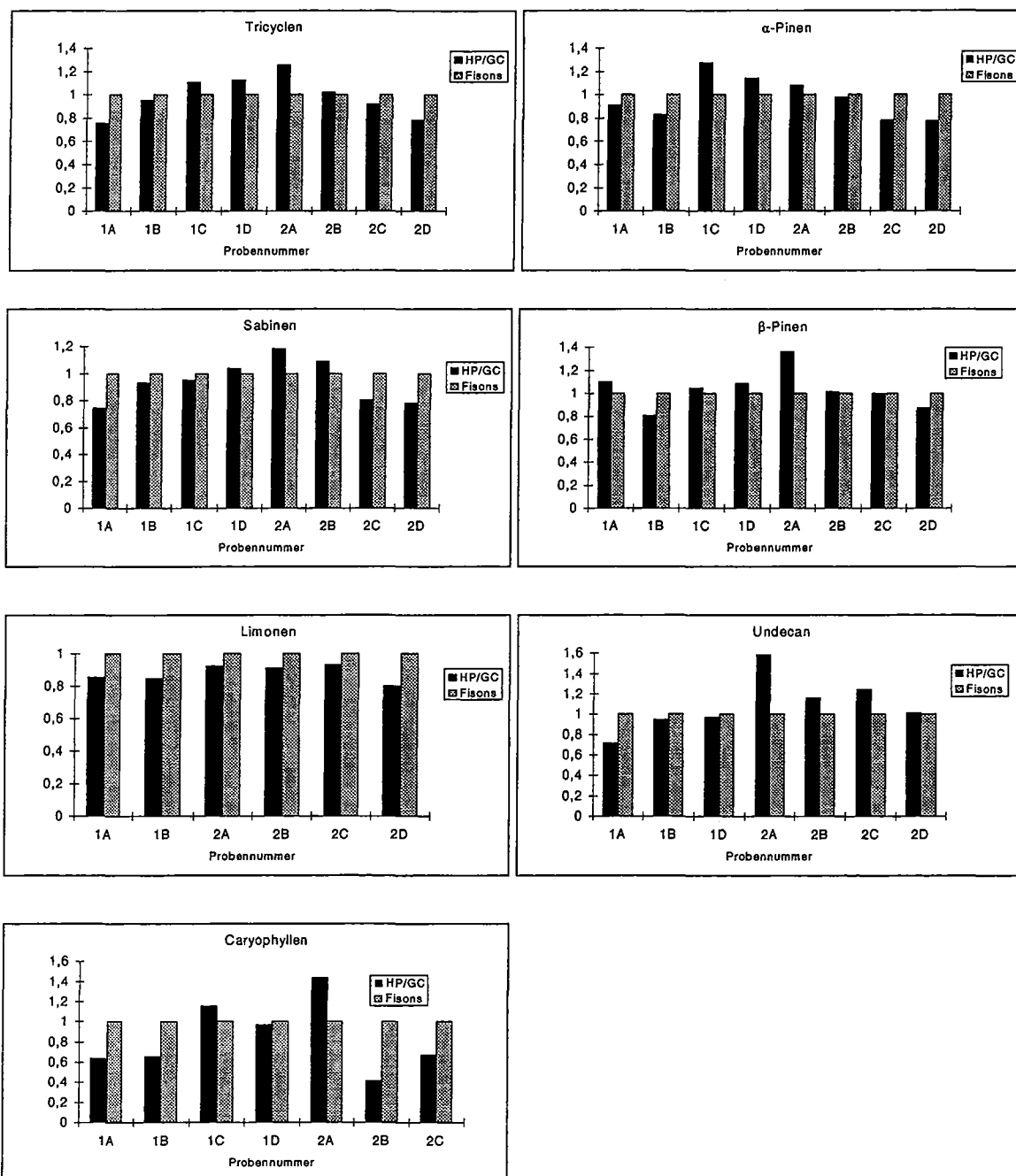


Abb. 3.5: Daten aus der Interkalibration zwischen den beiden GC/MS-Systemen MD800 (Fisons) und GC/MSD 5970 (HP). Es wurden jeweils 2 x 4 Luftproben an zwei verschiedenen Tagen angereichert (Luft aus der Permeationsquelle, s. Kap. 3.4.2.4) und mittels Flüssigextraktion desorbiert. Die Quantifizierung erfolgte mittels Vergleich gegenüber zwei Kalibrierlösungen über die Methode des internen Standards.

Für die Quantifizierung der Monoterpenkonzentrationen werden gute Übereinstimmungen mit einer relativen Abweichung von ± 6 bis 18 % erhalten. Dabei ist keine Tendenz festzustellen, daß ein Gerät prinzipiell die Messungen über- oder unterschätzt. Für Undecan liegen die Abweichungen etwas höher bei durchschnittlich 25 %. Für β -Caryophyllen liegt die mittlere Variabilität der Messungen bei fast 50 %, was einen erheblichen Unterschied bedeutet. Diese Abweichung ist

wesentlich höher als der berechnete Fehler bei der Messung selbst. Hierzu müssen noch weitere Interkalibrationen durchgeführt werden.

3.4.2 Messungen mit einem kommerziellen GC/FID-System (*AIRMOTEC*)

Für einen anderen Teil der Versuche wurde ein kommerzielles Gaschromatographiesystem mit FID eingesetzt (*Airmotec HC1010*, Airmotec AG, Illnau). Mit diesem Gerät konnten zwar die Konzentrationen der Sesquiterpene nicht gemessen werden, aber der große Vorteil bestand in einer hohen zeitlichen Auflösung. Der Ablauf eines Zyklus, d. h. Anreicherung, Desorption, Injektion und chromatographische Trennung dauerte 30 Minuten und erfolgte vollautomatisch. Der prinzipielle Aufbau des Gaschromatographen ist schematisch in Abb. 3.6 dargestellt.

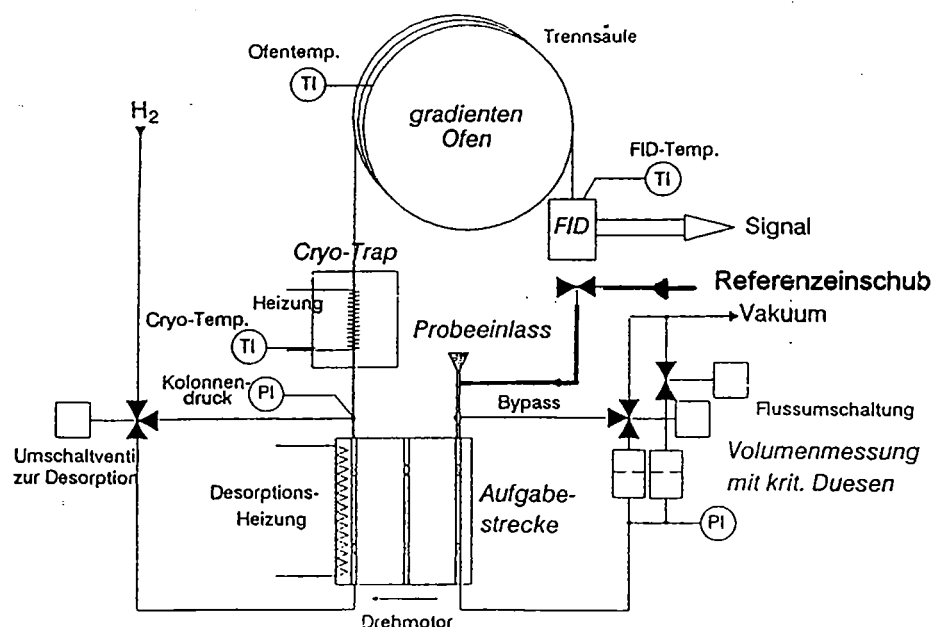


Abb. 3.6: Schema des Airmotec-GC/FID-Systems (Airmotec, Illnau)

3.4.2.1 Probenahme

Die Anreicherung bei dem Airmotec HC1010 erfolgt auf festen Adsorbentien bei Raumtemperatur. Dabei handelt es sich um die auf Kohlenstoff basierenden Adsorbentien *Carbotrap* und *Carbosieve S III* (Supelco, Bellefonte, U.S.A.), die im Verhältnis 3:1 hintereinander in einem Glasröhrchen mit einem Volumen von 100 µl gepackt sind. Die Anordnung der beiden Feststoffe ist so gewählt, daß die angereicherte Luft zunächst die Carbotrapphase passiert, einen reinen graphitierten Ruß. Hier werden in erster Linie höhere, d. h. (C₅ - C₁₀)-Kohlenwasserstoffe adsorbiert. Carbosieve, ein Kohlenstoff-Molekularsieb, ist wegen der hohen spezifischen Oberfläche und der geringen Polarität gut geeignet um niedersiedende Substanzen zurückzuhalten (FIGGE et al., 1987). Beide Adsorbentien sind so wenig polar, daß Wasser bis zu einem Mischungsverhältnis

von ca. 4 % (Volumen-Prozent) und einem Anreicherungs volumen von 3 l in vernachlässigbaren Mengen adsorbiert wird und deshalb die nachfolgende chromatographische Trennung nicht beeinflußt (SCHMITZ, 1993).

Die Probenluft wird mit einer Membranpumpe angesaugt. Kritische Düsen sorgen für einen konstanten Anreicherungsfluß, der bei den drei verwendeten Röhrchen $85 - 100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ betrug und in regelmäßigen Zeitabständen kontrolliert wurde. Bei einer Anreicherungszeit von 30 min ergab sich damit ein Gesamtanreicherungs volumen von ca. 3 l.

Bei Ozonexpositionsversuchen wurde ein mit Mangandioxid beschichtetes Kupfernetz (Ozon-scrubber) zur Ozonzerstörung in der Probenahmeleitung vor der Kohlenwasserstoffanreicherung integriert, so daß keine Ozonolysereaktionen auf den Adsorberröhrchen stattfinden konnten.

3.4.2.2 Desorption, Injektion und chromatographische Analyse

Zur Desorption werden die Röhrchen entgegengesetzt dem Aufgabestrom unter Spülung mit Wasserstoff, der auch als Trägergas dient, auf ca. 350°C aufgeheizt und die Substanzen noch einmal auf einer sogenannten „Cryo-trap“ (s. Abb. 3.6) zwischenfokussiert. Die Cryo-Trap ist eine Mikrokapillare (0,5 mm ID, Länge ca. 50 mm) gefüllt mit *Carbopack B* (Supelco, Bellafonte U.S.A.), ebenfalls ein graphitierter Ruß, der für hochsiedende Kohlenwasserstoffe gute Rückhalteeigenschaften besitzt (FIGGE et al., 1987). Auch Isopren konnte so noch erfaßt werden.

Die Aufheizung der Zwischenfokussierung innerhalb von 30 Sekunden auf 350°C ermöglicht ein schmales Aufgabeprofil, so daß die Peaks eine Peakbreite in halber Peakhöhe von ca. 3 - 8 s aufweisen. Als Trennsäule wurde eine nahezu unpolare DB-5-Kapillarsäule (*J&W Scientific*, 9 m lang), mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke von $1 \mu\text{m}$ verwendet. Um die Trennleistung weiterhin zu optimieren, wurde folgendes Temperaturprogramm gewählt:

Trennbedingungen:

Trennsäule: DB-5; 9 m; 0,25 mm ID; $1 \mu\text{m}$ Filmdicke

Trägergas: H_2 (5.0) (ca. $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, Vordruck 250 mbar Überdruck)

Temperaturprogramm: isotherm $70 \text{ s } 40^\circ\text{C}$

Aufheizrate $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 140°C

Ausheizphase 5 min isotherm bei 160°C

Der Nachweis der getrennten Substanzen erfolgte mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID).

Die Steuerung des Airmotec HC1010 verlief über einen PC, der mit einer entsprechenden Steuerungssoftware (*HC1010*, Airmotec AG Illnau) ausgestattet war. Mit Hilfe dieser Software wurden die für die Chromatographie benötigten Parameter eingestellt (z. B. Temperatursteuerung des Ofens, Ventilsteuerung für den Ablauf der Anreicherung, Desorption etc.) sowie die Datenaufzeichnung und Auswertung durchgeführt.

3.4.2.3 Signalidentifizierung

Bei einer Trennung der Substanzen auf einer unpolaren Säule, wie sie eine DB 5-Säule darstellt, korrelieren die Retentionszeiten der homologen Kohlenwasserstoffe bei isothermer Chromatographie mit den Siedepunkten der getrennten Verbindungen. Jedoch erschwert die Verwendung eines Temperaturprogrammes und die unterschiedliche Struktur der untersuchten Substanzen die Zuordnung der Signale über eine theoretische Berechnung. Deshalb müssen die Signale über einen direkten Vergleich der Retentionszeiten bekannter Substanzen zugeordnet werden.

Die Identifikation wurde durch die direkte Zuführung der gasförmigen Reinsubstanz in den Anreicherungsstrom über einen integrierten „Referenzeinschub“ erreicht (s. Abb. 3.6). Dabei liegen die Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase in Probengläschen vor, die in einem Block bei 30 °C thermostatisiert werden. Die Dampfphase steht über eine Glaskapillare mit einem zweiten Gasweg in Verbindung, durch die bei konstantem Druck (200 mbar Überdruck in dem Probengläschen) ein definierter Volumenfluß von wahlweise 114 bis 250 $\mu\text{l min}^{-1}$ strömt, der dynamisch mit synthetischer Luft verdünnt wird. Von diesem Volumenstrom kann ein Split mit 50 $\mu\text{l min}^{-1}$ abgezweigt werden und dem eigentlichen Probenanreicherungsfluß zudosiert werden (Airmotec AG, Illnau). Mit Hilfe dieses Kalibriersystems wurden die Monoterpene Tricyclen, α -Pinen, Sabinen, β -Pinen, Myrcen, Limonen und Eucalyptol identifiziert. Abb. 3.7 zeigt ein Chromatogramm der Monoterpene in der Probenluft für eine Sonnenblume, das mit dem GC/FID aufgenommen wurde.

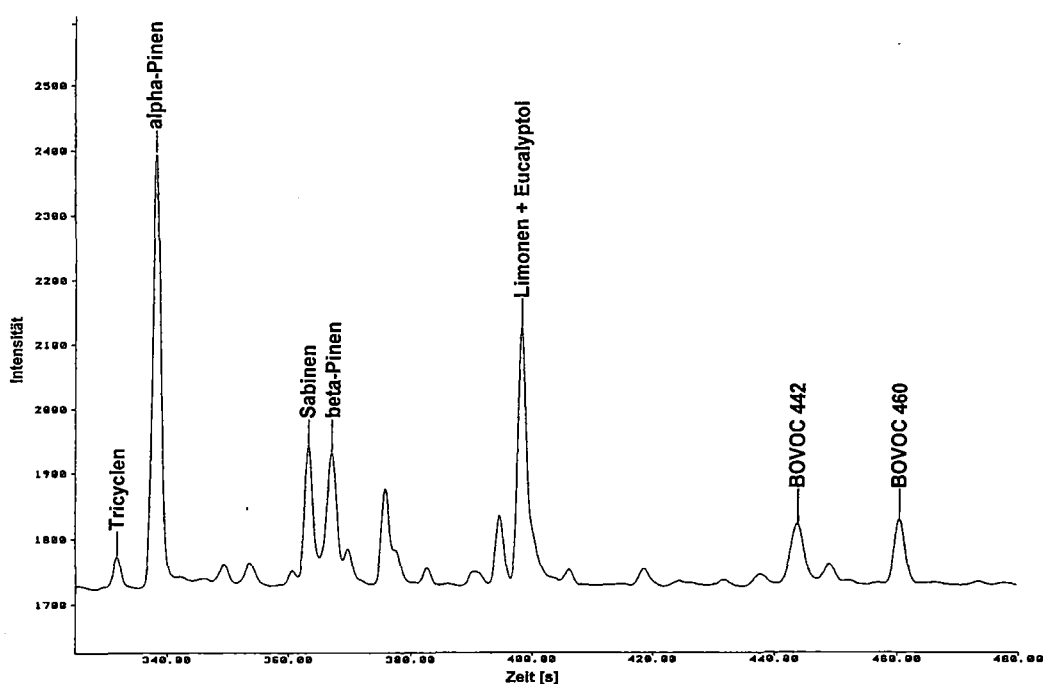


Abb. 3.7: Chromatogramm der Luftprobe einer Sonnenblume gemessen mit dem Airmotec HC1010 (Anreicherungs volumen 3 l).

Hierbei konnten zwei Substanzen, die mit dem beschriebenen Temperaturprogramm bei Retentionszeiten von 442 s und 460 s eluieren, bis jetzt nicht identifiziert werden. Aufgrund ihrer größeren Retentionszeiten gegenüber den Monoterpenen kann auf schwerflüchtige oxygenierte

Substanzen, sogenannte „Biogenic Oxygenated Volatile Organic Compounds“ (BOVOCs; s. Kap. 2.3 und 2.5) geschlossen werden. Sie wurden zusätzlich ausgewertet und tragen im folgenden die Bezeichnungen BOVOC442 und BOVOC460. Daß diese Substanzen mit den nichtidentifizierten BOVOCs aus den GC/MS-Messungen übereinstimmen ist aufgrund der im Airmotec sehr gut aufgelösten Trennung der beiden Peaks zweifelhaft.

Die Konzentrationen des Eucalyptols waren meist so gering, daß der Peak mit dem Limonenpeak zusammenfiel. Dieser wurde dann als Summe ausgewertet und ist bei den Ergebnissen jeweils nur mit Limonen gekennzeichnet. Auch die Tricyclenkonzentrationen lagen meist unterhalb der Nachweisgrenze und wurden daher in den Ergebnissen nicht mitberücksichtigt. Die Retentionszeiten der einzelnen Substanzen sind in folgender Tabelle aufgelistet.

Tab. 3.5: Retentionszeiten der Kohlenwasserstoffe bei den Messungen mit dem Airmotec-System

Substanz	Isopren	Tricyclen	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	BOVOC442	BOVOC460
Retentionszeit [s]	65	330	336	362	365	398	442	460

3.4.2.4 Kalibration und Quantifizierung

Bei Messungen mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) werden für die Quantifizierung von Kohlenwasserstoffen üblicherweise Massenresponsefaktoren angegeben, d. h. es wird zunächst die Empfindlichkeit des Detektors bezüglich der Masse einer Substanz und einer bestimmten Konzentration bestimmt. Unter der Voraussetzung eines für die Analyse aller Proben konstanten bzw. bekannten Anreicherungs volumens (Probenvolumen) können diese Responsefaktoren auf die Konzentration, bzw. das Mischungsverhältnis der Probe bezogen werden.

Für die hier identifizierten Terpene wurde jeweils ein individueller substanzspezifischer Responsefaktor bestimmt, entsprechend Gleichung G 3.13:

$$RF_i = \frac{A_i}{\mu_i} \quad \text{G 3.13}$$

RF_i = substanzspezifischer Massenresponsefaktor [Skt.ppb⁻¹]; Skt = systemspezifische Peakflächeneinheiten

A_i = Signalfäche der Substanz i

μ_i = Mischungsverhältnis der Substanz i [ppb] im Kalibrationsgemisch bezogen auf ein Anreicherungs volumen von 3 l.

Diese Kalibration schließt sowohl das Anreicherungs- als auch das Detektionssystem des GC-Systems ein. Die Bestimmung der Responsefaktoren erfolgte mit Hilfe von Terpengasgemischen. Die hierfür verwendete Terpenquelle stand im ICG3 (Arbeitsgruppe J. Rudolph) zur Verfügung und wurde u. a. mittels Messungen mit dem Airmotec-System und einem GC/MS-System (Hewlett-Packard, HEIDEN, 1995) charakterisiert. Den schematischen Aufbau dieser Quelle stellt Abb. 3.8 dar.

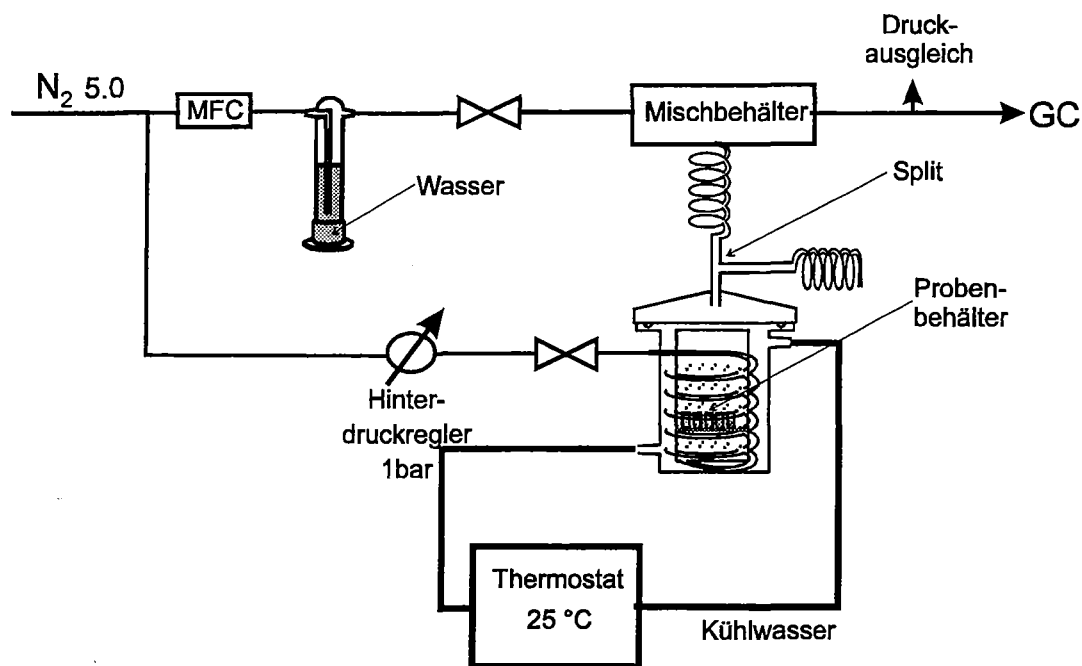


Abb. 3.8: Schema der Permeationsquelle zur Herstellung von Gasgemischen mit Mono- und Sesquiterpenen.

Die Herstellung von Terpengasgemischen beruht auf der Permeation, bzw. der Diffusion der Substanzen durch Teflonfilter (Abb. 3.8). Die Quelle selbst besteht aus einem Glasbehälter (ca. 5 l Volumen), dessen innerer Gasphasenraum ($T = 25\text{ °C}$) thermostatisiert wird. In der mit Wasser durchströmten Wandung ist eine Gasleitung eingearbeitet, durch die befeuchteter Stickstoff (Reinheit 5.0) in den Innenraum einströmt und von unten durch eine Lochplatte aus Glas fließt. Auf dieser Platte stehen Glasfläschchen, die mit einem Teflonfilter abgedeckt sind und in denen sich die einzelnen Mono- bzw. Sesquiterpene als flüssige oder feste Reinsubstanz befinden. Die Substanzen diffundieren mit einer substanz- und filterbestimmten Rate ($\text{Masse} \cdot \text{Zeit}^{-1}$) durch die Teflonfilter und werden mit dem konstant druckströmenden Stickstofffluß verdünnt. Die jeweiligen Permeationsraten wurden durch kontinuierliches Auswiegen der Probenfläschchen über mehrere Tage bis Wochen bestimmt.

Von dem austretenden Gemisch kann ein Anteil von ca. 1 % abgezweigt werden und, um Mischungsverhältnisse im ppb-Bereich zu erhalten, nochmals mit einem weiteren Gasstrom dynamisch verdünnt werden. Bei der zweiten Verdünnung sorgt ein Glasbehälter mit einem Volumen von 250 ml für ausreichende Homogenität des Terpengemisches und kann von dort aus im Überströmverfahren angereichert werden.

In Tab. 3.6 sind die einzelnen Permeationsraten bezüglich der Fläche der Probenfläschchen und die resultierenden Mischungsverhältnisse der Probenluft angegeben.

Tab. 3.6: Permeationsraten [$\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$] (bezüglich der jeweiligen Probengläschen und Filteroberfläche) und Mischungsverhältnisse μ_i der Substanzen in der anzureichernden Probenluft am Ausgang der Terpenquelle

Substanz	Permeationsrate $\text{PR}_i \cdot 10^5 [\text{g}\cdot\text{h}^{-1}]$	Mischungsverhältnis der Probe μ_i [ppb]	Responsefaktor [$\text{Skt}\cdot\text{ppb}^{-1}$] (auf 3l Anreichervolumen normiert)		
			Rohr 1	Rohr 2	Rohr 3
Isopren	132,0	45	3070	3052	3065
α -Pinen	5,9	2,50	7670	7461	7514
Sabinen	11,2	4,76	3241	2952	2524
β -Pinen	4,8	2,03	7454	7089	7036
Limonen	3,2	1,35	9520	9436	9335
Tricyclen	17,73	7,51	8036	7801	7924
Undecan	9,2	2,59	10245	9887	10000

Sabinen weist eine im Vergleich zu den anderen C_{10} -Verbindungen deutlich geringere FID-Response auf, die wahrscheinlich auf den teilweise thermischen Zerfall bei der Thermodesorption bedingt ist. Für die nicht identifizierten BOVOCs wurde aufgrund der Massenresponsefaktoren für die anderen Monoterpene und unter Berücksichtigung der geringeren FID-Response für sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe (ACKMANN, 1964) ein Responsefaktor von 6000 angenommen.

Messungen mit einem GC/MS-System (HP MSD 5970) der aus der Permeationsquelle angereicherten Luft und daraus resultierenden Empfindlichkeiten stimmten gut mit den Empfindlichkeiten überein, die mittels flüssigen Kalibrierlösungen am selben Gerät erhalten wurden (HEIDEN, 1995). Daraus geht hervor, daß die Permeationsraten der einzelnen Substanzen und die Konzentration der Probenluft nicht durch Wandraten in dem Glasgefäß oder sonstige Einflüsse beeinträchtigt werden.

Abb.3.9 zeigt die Konstanz der aus der Permeationsquelle resultierenden Konzentrationen, die aus Messungen mit dem GC/FID-System (Airmotec) erhalten wurden. Aus diesen Messungen wurden für Isopren und die Monoterpene α -Pinen, Sabinen, β -Pinen, Limonen, Tricyclen und das Alkan Undecan ein Fehler durch die Reproduzierbarkeit der Messungen von $\leq 10\%$ bestimmt.

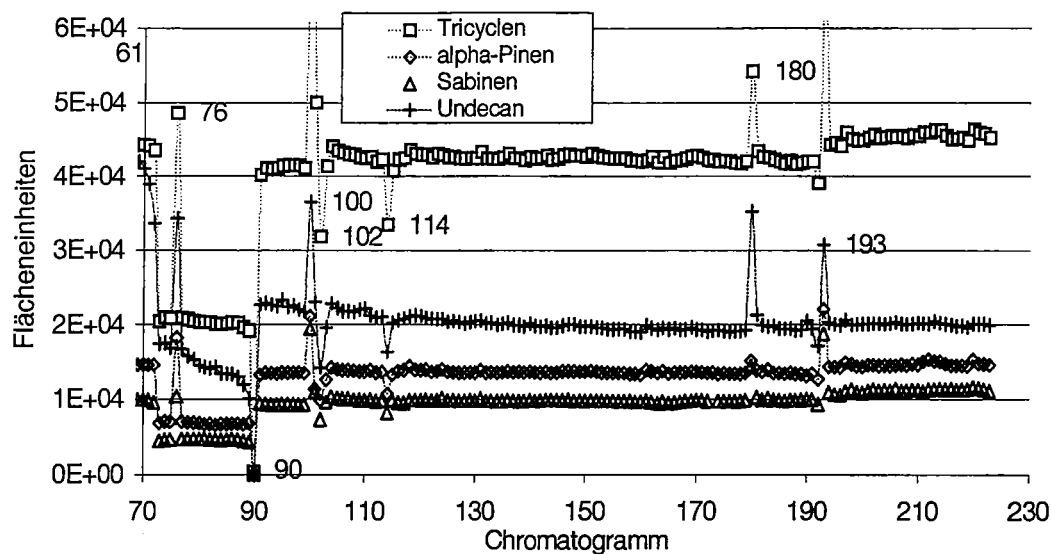


Abb.3.9: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen, dargestellt als Peakflächen, ausgewählter Terpene in der Permeationsquelle, gemessen mit dem Airmotecsystm HC1010, Anreicherungsvolumen jeweils 3 l. Die Schwankungen in den Chromatogrammen 76; 90; 100; 102; 114; 180 und 193 wurden durch Eingriffe beim Betrieb der Quelle (z. B. Öffnen zum Wiegen der Fläschchen) bewirkt.

Die Berechnung der Mischungsverhältnisse in der Probenluft am Ausgang der Terpenquelle erfolgt nach Gleichung G 3.14.

$$\mu_i = \frac{PR_i}{M_i^w} \cdot V_0 \cdot S \cdot \frac{1}{F_{Split} + F_{N_2}} \quad \text{G 3.14}$$

μ_i = Mischungsverhältnis der Substanz i der Probenluft aus der Permeationsquelle
(Kalibrationsgemisch)

PR_i = Permeationsrate der Substanz i [$\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$]

M_i^w = Molmasse der Substanz i [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

S = Splitverhältnis = $\frac{F_{Split}}{F_{PQ}}$

F_{PQ} = Volumenfluß des Stickstoffs durch die Permeationsquelle [$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$]

F_{Split} = Volumenfluß aus der Permeationsquelle, der in die Probe übergeht [$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$]

F_{N_2} = Verdünnungsfluß nach Split [$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$]

V_0 = molares Gasvolumen 24 [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$] ($T = 20^\circ \text{C}$, $p = 1013 \text{ mbar}$.)

Normiert man die mit dieser Kalibrationsquelle gemessenen Peakflächen auf ein Anreicherungsvolumen von 3 l für alle Proben, so erhält man die in Tab. 3.6 berechneten Responsefaktoren für die identifizierten Monoterpene. Dabei wurden für die einzelnen Anreicherungsröhrchen individuelle Responsefaktoren berechnet, die ebenfalls in Tab. 3.6 aufgeführt sind.

3.4.2.5 Fehlerbetrachtung für die Messungen mit dem GC/FID-System

Die Konzentrationsbestimmungen durch Messungen mit dem GC/FID-System wurden mittels der oben berechneten Responsefaktoren für die einzelnen Substanzen bestimmt (s. G 3.13). Dabei wurde stets auf ein Anreicherungsvolumen von 3 l normiert. Um zwischen dem Mischungsverhältnis des Kalibrationsgemisches (μ_i) zu unterscheiden, wurden die zu bestimmenden Mischungsverhältnisse in der Versuchskammer mit x_{Pi} (für die Substanz i) bezeichnet. Diese ergeben sich aus den Flächeneinheiten und den in Gleichung G 3.13 bestimmten Responsefaktoren:

$$x_{Pi} = \frac{A_{Pi}}{RF_i} \quad \text{G 3.15}$$

x_{Pi} = Konzentration bzw. Mischungsverhältnis der Substanz i in der Versuchskammer

A_{Pi} = Signalfäche der Substanz i im Chromatogramm der Luftprobe

RF_i = Responsefaktor der Substanz [Skt-ppb⁻¹]

Dabei ist der Fehler des Responsefaktors RF_i nach Gauß gegeben durch

$$\Delta RF_i = \sqrt{\left(-\frac{A_i}{\mu_i^2} \cdot \Delta \mu_i\right)^2 + \left(\frac{1}{\mu_i} \cdot \Delta A_i\right)^2} \quad \text{G 3.16}$$

wobei für den Fehler des Mischungsverhältnisses der Kalibrationsprobe (μ_i) entsprechend Gleichung G 3.14 nach Gauß gilt:

$$\Delta \mu_i = \sqrt{\left(\frac{S}{F_{Split} + F_{N_2}} \cdot \Delta PR_i\right)^2 + \left(\frac{PR_i}{F_{Split} + F_{N_2}} \cdot \Delta S\right)^2 + \left(\frac{PR_i \cdot S}{(F_{Split} + F_{N_2})^2} \cdot \Delta F_{Split}\right)^2 + \left(\frac{PR_i \cdot S}{(F_{Split} + F_{N_2})^2} \cdot \Delta F_{N_2}\right)^2} \quad \text{G 3.17}$$

Dabei ergibt sich der Fehler der Permeationsrate aus dem Wägefehler. Der relative Fehler hierfür beträgt 2 %. Da der Splitfluß F_{Split} (ca. 1 ml) im Vergleich zum Verdünnungsfluß F_{N_2} (≈ 1000 ml) klein ist, geht der Fehler nur in den Splitfaktor mit ein. Der relative Fehler beträgt hierfür 8 %. Für den relativen Fehler des Verdünnungsflusses wurde die aus der Mittelung mehrerer Messungen erhaltene Standardabweichung von 2 % erhalten. Insgesamt resultiert hieraus ein relativer Fehler für das Mischungsverhältnis in der Probenluft (μ_i) von 8,5 %. Entsprechend der Reproduzierbarkeit der Messung resultiert für den relativen Fehler der Flächen A_i ein Wert von 5 %. Somit ergibt sich für den Fehler der Responsefaktoren RF_i ein relativer Fehler von 10 %. Hieraus resultiert ein relativer Fehler für das Mischungsverhältnis in der Versuchskammer (x_{Pi}) von 11 %.

Für kleine Peaks muß die Nachweisgrenze als zusätzlicher Fehler mit berücksichtigt werden. Die kleinste noch integrierbare Fläche bei dem GC/FID-System ist durch die automatische Software gegeben und liegt bei 10 Flächeneinheiten; dabei liegt das Signal/Rausch-Verhältnis bei 5. Daraus ergeben sich die Nachweisgrenzen für die einzelnen Substanzen im Vergleich zu der minimal integrierbaren Fläche und den substanzspezifischen Responsefaktoren, die in Tab. 3.7 angegeben sind.

Tab. 3.7: Nachweisgrenzen (NWG) der einzelnen Substanzen für die Messungen mit dem GC/FID-System

Substanz	Isopren	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	BOVOC442	BOVOC460
NWG[ppt]	3	1	3	2	3	2	2

Die Messungen während der Ozonexpositionsexperimente wurden alle mittels des GC/FID-Systems durchgeführt. Zur Ozonzerstörung vor den Probenahmeröhrchen war hier jeweils ein Scrubber auch während der Zeit des Versuchs in die Probenahmeleitung integriert, in der kein Ozon vorlag (s. Kap. 3.4.1.1). Diese Methode der Ozonzerstörung sollte nach den Messungen von HOFFMANN und KLOCKOW (1994) keinen Einfluß auf die Wiederfindungsrate von Terpenen besitzen. Allerdings zeigte sich in einem der hier durchgeführten Experimente (V4), daß mit dem Ozonscrubber die vermeintliche β -Pinen-Konzentration um bis zu einen Faktor von 5 anstieg. Die Konzentrationen der BOVOCs wurden dagegen um bis zu 65 % verringert. In Tab. 3.8 sind die Emissionsraten als Mittelwerte ($\pm 1\sigma$ Standardabweichung) vor und nach der Benutzung des Scrubbers aufgelistet.

Tab. 3.8: Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ (Mittelwerte und Standardabweichungen 1σ) der identifizierten Substanzen einer Sonnenblume, die mit und ohne Ozonscrubber gemessen wurden (V4, ohne Ozon).

Substanz	Isopren	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	BOVOC442	BOVOC460
$\Phi(\text{VOC}) \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹] ohne Scrubber	3,2±0,3	7,8±1,2	6,7±0,75	2,4±0,3	3,2±0,6	19,1±2,3	26,0±6
$\Phi(\text{VOC}) \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹] mit Scrubber	3,5±0,1	10,0±1	6,0±0,9	12,1±1,5	3,3±0,3	7,5±1,6	9,2±1,5
$\frac{\Phi(\text{VOC})_{\text{mit}}}{\Phi(\text{VOC})_{\text{ohne}}}$	1,09±0,1	1,3±0,2	0,9±0,2	5,1±0,9	1,0±0,2	0,39±0,09	0,35±0,1

Die im Ergebnisteil angegebenen Daten der β -Pinen-Emissionsraten sollten daher mit Vorsicht interpretiert werden. Für die BOVOCs stellen die angegebenen Emissionsraten wahrscheinlich Untergrenzen dar. Da der Einfluß des Ozonscrubbers auf die Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Terpenen nicht charakterisiert werden konnte, und anzunehmen ist, daß sich dieser Einfluß nicht konstant verhält wurden lediglich die Daten in diesem Versuch (V4.4) entsprechend den Ergebnissen in Tab. 3.8 korrigiert.

3.4.3 Bestimmung der Wandverluste von Terpenen in der Pflanzenkammer

Im Vorfeld der Experimente in der Expositions-kammer wurden mit einem GC/FID-System (Hewlett Packard) Versuche durchgeführt, um zu prüfen, welches Material für die Zuleitungen von der Expositions-kammer zum GC am besten geeignet ist. Dabei stellte sich heraus, daß Edelstahl oder Teflon starke Wandeffekte bezüglich der Monoterpene aufwiesen. Bei Glas dagegen wurde sehr schnell ein Gleichgewicht zwischen Probenluft und Wand erreicht. Zwar wurden die Monoterpene auf trockenen Glasoberflächen bei niedrigen Temperaturen adsorbiert, sie konnten aber nach

Erhöhung der Temperatur wieder quantitativ desorbiert werden. Durch die Befeuchtung der Glasoberfläche konnte die Adsorption der Kohlenwasserstoffe reduziert werden und die Einstellung eines stationären Zustandes wurde innerhalb von Minuten erreicht. Aus diesem Ergebnis muß geschlossen werden, daß Terpene zwar adsorptive Effekte auf Glaswänden zeigen, die in ein Gleichgewicht übergehen; echte Wandzerstörungsreaktionen sind für die Monoterpene auf Glasoberflächen wahrscheinlich nicht sehr bedeutend.

Aus den Resultaten dieser Vorversuche sollte man für Monoterpene Wandeffekte in der Versuchskammer erwarten. Da es sich dabei um Adsorptions- und Desorptionsprozesse handelt, sollten diese Wandeffekte aber unter steady-state Bedingungen, d. h. in einem stationären Gleichgewicht zwischen Kammerwand und Gasphase nicht sehr ausgeprägt sein.

Für die Bestimmung der Wandverluste der Terpene in der leeren Pflanzenkammer wurde ein Terpen-Luft-Gemisch aus dem Referenzeinschub des Airmotec-GC (s. Kap. 3.4.2.3) in die Eingangsluft eingeschleust. Es wurde abwechselnd im Halbstundentakt zwischen Eingang und Ausgang der Kammer Probenluft gesammelt und vermessen. Da die Konzentrationsdifferenz zwischen Kammereingang und -ausgang als Maß für Wandverluste dient, war es ausreichend, die Peakflächen, die aus den Messungen am Kammereingang und -ausgang erhalten wurden, zu vergleichen. Die Differenzen der Peakflächen konnten so auf die jeweiligen Signalfächen am Ein- bzw. Ausgang bezogen werden, wodurch prozentuale Wandverluste bestimmt werden konnten.

Nach 1 - 2 Messungen (1 Stunde) war ein stationärer Zustand am Kammereingang bzw. -ausgang erreicht. Unter dieser Voraussetzung konnten für die untersuchten Terpene im Rahmen der Reproduzierbarkeit keine Verluste in der Versuchskammer festgestellt werden. In Tab. 3.9 sind die Peakflächen der Terpene, die am Eingang und Ausgang der Kammer erhalten wurden der Differenz gegenüber gestellt.

Tab. 3.9: Peakflächen der Terpene β -Pinen, Limonen, α -Pinen und Myrcen, die in einem Abstand von 1-2 Stunden abwechselnd am Kammereingang bzw. -ausgang gemessen wurden. E und A bezeichnen jeweils Eingang (E) und Ausgang (A), die Ziffer gibt die zeitliche Reihenfolge an. Die angegebenen Fehlergrenzen stellen 1 σ -Standardabweichungen der Peakflächen aus 3 Messungen dar (jeweils über die 3 Röhrchen gemittelt).

	Zeit (MEZ)	β -Pinen	Limonen	$\Delta(E-A)$	β -Pinen	Limonen
E1	7:50-8:50	1950 $\pm$ 190	8790 $\pm$ 995	E1-A1	-260	365
A1	9:20-10:20	2210 $\pm$ 410	8420 $\pm$ 1780	E2-A1	-291	-1330
E2	10:50-11:50	1920 $\pm$ 120	7100 $\pm$ 815	E2-A2	-174	482
A2	12:20-13:20	2090 $\pm$ 33	6610 $\pm$ 45	E3-A2	-225	280
E3	13:50-14:50	1870 $\pm$ 25	6900 $\pm$ 56	E3-A3	-116	-997
A3	15:20-16:20	1980 $\pm$ 140	7890 $\pm$ 2210			
2.Meßreihe in Abhängigkeit von der Relativen Feuchte						
	Zeit (MEZ)	α -Pinen	Myrcen	$\Delta(E-A)$	α -Pinen	Myrcen
E1	8:20-9:50	17005 $\pm$ 1170	33380 $\pm$ 1820	E1-A1	-795	160
A1	10:20-11:20	17800 $\pm$ 440	33220 $\pm$ 1530	TP = 15°C (RF=53%)		
E2	13:20-14:50	20560 $\pm$ 2260	33450 $\pm$ 380	E2-A2	360	56
A2	15:20-17:20	20200 $\pm$ 810	33394 $\pm$ 303	TP = 10°C(RF=38%)		

TP = Taupunkt in der Versuchskammer, RF=Relative Feuchte

Die Reproduzierbarkeit der Meßmethode, die bestimmt wird durch den Referenzeinschub des Airmotecsystems und die gesamte Kammerversorgung, d. h. den Luftfluß durch die Kammer, die Temperaturkonstanz im Referenzeinschub und den Anreicherungsfluß über die Sammelröhrchen umfaßt, liefert Werte von 9 % für α -Pinen, 1 % für Myrcen, 4 % für β -Pinen und 12 % für Limonen. Innerhalb dieser Meßgenauigkeit konnten daher keine Wandraten festgestellt werden.

Das bedeutet, daß Wandverluste für die gegebenen steady-state-Bedingungen zu Konzentrationserniedrigungen der einzelnen Komponenten von maximal 12 % führen. Für Limonen wird allerdings eine verzögerte Einstellung des Gleichgewichts beobachtet, die innerhalb von 2 Stunden nach Beginn der Zudosierung erreicht wird. Möglicherweise ist die Einstellung des Gleichgewichtes in Edelstahlleitungen zwischen Referenzeinschub und Kammer hierfür verantwortlich. Die Konzentrationen der anderen Terpene zeigen einen schnellen Anstieg und bleiben am Kammerausgang nach 2 Messungen konstant. Für die Sesquiterpene wurden keine Wandverluste bestimmt.

Neuesten Messungen an der oben beschriebenen Permeationsquelle (Kap. 3.4.2.4) zu folge sind Verluste bis zu 30 % nicht auszuschließen (pers. Mitteilung, A. HEIDEN). Die berechneten Sesquiterpenemissionsraten stellen daher Untergrenzen dar.

3.5 Auswertung der Gasphasendaten und Berechnung von Emissionsraten

Um Emissions- oder Depositionsraten von Spurengasen errechnen zu können, ist es notwendig, die Konzentrationen der Spurenstoffe am Kammereingang und -ausgang, bzw. in der Kammer zu messen. Eine Erhöhung oder Erniedrigung der Spurenstoffe in der Kammer im Vergleich zur Eingangskonzentration kann dann nur durch die Abgabe oder Aufnahme durch die Pflanze, durch Zerstörung der Stoffe an der Kammeroberfläche oder durch Reaktionen in der Gasphase stattfinden. Für ein Spurengas ist die zeitliche Änderung der Gesamtmenge in der Kammer unter Vernachlässigung von Gasphasenverlusten gegeben durch:

$$V_{Ka} \cdot \frac{d[x]}{dt} = 0 = -F_{Ka} \cdot ([x] - [x]_e) + \Phi_x \cdot A + \Phi_x^w \cdot A^w \quad \text{G 3.18}$$

V_{Ka} = Volumen der Expositions-kammer [mol]

$\frac{d[x]}{dt}$ = zeitliche Veränderung der Konzentration des Spurenstoffes X

F_{Ka} = Durchfluß durch die Kammer [mol·sec⁻¹]

$[x]_e$ = Konzentration bzw. Mischungsverhältnis der Substanz X am Kammereingang

$[x]$ = Konzentration bzw. Mischungsverhältnis der Substanz X am Kammerausgang, bzw. in der Kammer

Φ_x = Flußrate der Substanz x, die durch die Pflanze gegeben ist [mol·cm⁻²·s⁻¹]

A = Blattoberfläche der Pflanze (einseitig) [cm²]

Φ_x^w = Flußdicke der Substanz x zur Wand [mol·cm⁻²·s⁻¹]

A^w = Oberfläche der Kammerwand [cm²]

Da die Untersuchungen bei einem konstanten Druck (ca. 1 atm = 1013 mbar) durchgeführt wurden, können anstatt der Konzentrationen Mischungsverhältnisse bei der Berechnung der Flußdichten eingesetzt werden.

Für die Messungen muß die Bedingung eines stationären Zustandes erfüllt sein, d. h. es wird vorausgesetzt, daß $d[X]/dt = 0$. Hieraus erhält man die durch die Pflanze gegebene Flußdichte für die Substanz x:

$$\Phi_x = \frac{F_{Ka}}{A} \cdot ([x] - [x]_e) - \frac{\Phi_x^w \cdot A^w}{A} \quad \text{G 3.19}$$

Für Emissionen ergeben sich positive und für Depositionen negative Vorzeichen für die Flußraten. Dabei ist die Flußdichte zur Wand selbst negativ. Deshalb wurde in Gleichung G 3.18 die Flußrate zur Wand als positiver Term berücksichtigt. So ergibt sich auch für die Nettophotosyntheserate eine negative Flußrate.

Nach Gleichung G 3.19 werden die Transpirations- ($\Phi(\text{H}_2\text{O})$), die Nettophotosyntheserate ($\Phi(\text{CO}_2)$), die Depositionsrate für O_3 ($\Phi(\text{O}_3)$), und die Emissionsrate der einzelnen Kohlenwasserstoffe, ($\Phi(\text{VOC})$), berechnet. Für Wasser und CO_2 , wie auch für die Terpene (s. oben) existieren keine meßbaren Wandraten, beschrieben durch den Term $\Phi_x^w \cdot A^w$.

Unter Vernachlässigung der Wandraten ergibt sich der Fehler der Flußraten entsprechend Gauß durch die Gleichung G 3.20:

$$\Delta\Phi = \sqrt{\left(\frac{[x] - [x]_e}{A} \cdot \Delta F_{Ka}\right)^2 + \left(-\frac{F_{Ka} \cdot ([x] - [x]_e)}{A^2} \cdot \Delta A\right)^2 + \left(\frac{F_{Ka}}{A} \cdot \Delta x\right)^2 + \left(\frac{F_{Ka}}{A} \cdot \Delta x_e\right)^2} \quad \text{G 3.20}$$

Da für die hier gemessenen Kohlenwasserstoffe die Eingangskonzentrationen immer unterhalb der Nachweisgrenze lagen, geht der Fehler der Eingangskonzentration für die Kohlenwasserstoffmessungen mit dem Wert der Nachweisgrenze als absoluter Fehler ein. Der relative Fehler des Kammerdurchflusses ergibt sich aus der Abweichung des Massenflußreglers und beträgt bei dem Standarddurchfluß von $42 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 5 %. Der Fehler in der Blattfläche resultiert aus der Annahme eines linearen Wachstums der Pflanzen und wurde experimentell bestimmt zu maximal 7 % (s. Kap. 3.3.4). Hieraus resultiert für die Messungen mit dem GC/MS-System ein relativer Fehler der Flußdichten von 21 %, für die Messungen mit dem GC/FID-System ein ($\Delta\Phi/\Phi$) von 13 - 17%. Für die Ozonflußdichten ergeben sich Fehlergrenzen von 16 - 18 %, für die Transpirationsrate und die Nettophotosyntheserate liegen die relativen Fehler ebenfalls in einem Bereich von 12 - 15 %. Bei Bildungen von Verhältnissen oder Auftragungen der Flußdichten gegeneinander muß der Fehler der Blattfläche und des Kammerflusses nicht mehr berücksichtigt werden.

Da die Flußdichten von der Konzentration des jeweiligen Spurenstoffes abhängen, werden oft die von der Konzentration unabhängigen Leitwerte einer Substanz bestimmt, indem eine Normierung auf die entsprechende Konzentrationsdifferenz vorgenommen wird, entsprechend Gleichung G 3.21 (s. auch Kap. 2.1, G 2.4):

$$g_x = \frac{\Phi_x}{[x] - [x]_{\text{ort}}} = \frac{\Phi_x}{\Delta [x]}$$

G 3.21

$\Delta[x]$ beschreibt dabei die Konzentrationsdifferenz, die für den betrachteten Vorgang maßgebend ist. Für die Abgabe eines Spurenstoffes durch die Pflanze ist die Konzentrationsdifferenz zwischen Pflanzeninnerem und Atmosphäre (Kammer) die bestimmende Größe, für die Beschreibung der Flußdichten zur Wand die Konzentrationsdifferenz zwischen Kammer und Wandoberfläche. Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration auf der Wandoberfläche annähernd mit 0 angenommen werden kann, ergibt sich für Ozon der Ausdruck $g_x^w \cdot A^w$ für die Wandverluste in der Versuchskammer zu $(8,8 \pm 2,9) \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ (NEUBERT et al., 1993).

Für die Kohlenwasserstoffe konnten innerhalb der Meßgenauigkeit keine Wandverluste beobachtet werden (s. Kap. 3.4.3). Deshalb wurden sie bei der Berechnung der Flußdichten vernachlässigt. Diese Vereinfachung stellt einen systematischen Fehler dar, durch den die Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ zu klein berechnet werden könnten. Daher sind die experimentell bestimmten Emissionsraten eine Untergrenze, die maximal um 12 % unterschätzt sind (s. Kap. 3.4.3).

Die Berechnung des Wasserleitwertes soll hier aufgrund seiner Bedeutung für die Arbeit dargestellt werden. Aus der nach Gleichung G 3.19 erhaltenen Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ läßt sich der Wasserdampfleitwert nach CAEMMERER und FARQUHAR (1981) entsprechend der Gleichung G 3.22 errechnen:

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Phi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \left(1 - \frac{w_s + w_a}{2}\right)}{w_s - w_a}$$

G 3.22

$g_{\text{H}_2\text{O}}$ = Leitwert für Wasserdampf [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$]

$\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ = Transpirationsrate [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$]

w_s = Mischungsverhältnis für Wasserdampf im substomatären Hohlraum

w_a = Mischungsverhältnis für Wasserdampf am Kammerausgang

Der Faktor $\left(1 - \frac{w_s + w_a}{2}\right)$ berücksichtigt dabei eine Korrektur der Massenbilanz in der Versuchskammer. Durch die Transpiration wird ein zusätzlicher Massenfluß in die Kammer verursacht, so daß der in die Versuchskammer einströmende Massenfluß nicht dem die Kammer verlassenden Massenfluß entspricht (CAEMMERER und FARQUHAR, 1981).

In der Berechnung nach Gleichung G 3.22 setzen CAEMMERER und FARQUHAR (1981) voraus, daß die Gasphase des substomatären Hohlraums mit Wasser gesättigt ist. Bei der Bestimmung von $g(\text{H}_2\text{O})$ muß deshalb gewährleistet sein, daß die Blattemperatur mit der Lufttemperatur der Kammer übereinstimmt, aus der man nach CLAUSIUS-CLAPEYRON den Sättigungsdampfdruck des

Wassers berechnet. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, muß die Blattemperatur separat mitgemessen und $g(\text{H}_2\text{O})$ entsprechend korrigiert werden.

Der Korrekturfaktor, $\left(1 - \frac{w_s + w_a}{2}\right)$, wurde zwar bei der Berechnung des Wasserleitwertes berücksichtigt. Der Ausdruck $(w_s + w_a)/2$ beträgt maximal 2 - 3 % und ist kleiner als der Fehler von $g(\text{H}_2\text{O})$, weshalb er bei der Fehlerbetrachtung vernachlässigt wird. Der Fehler des stomatären Leitwertes $g(\text{H}_2\text{O})$ ergibt sich aus dem Fehler bei der Berechnung von w_s und der Bestimmung von w_a . Für w_s erhält man einen relativen Fehler von ± 10 %, der durch die Unsicherheit in der Blattemperatur von $\pm 1^\circ\text{C}$ gegeben ist. Der Fehler für w_a ergibt sich durch den Meßfehler bei der Bestimmung der Wasserdampfkonzentration und liegt ebenfalls maximal bei ± 10 %. Insgesamt ergibt sich so ein relativer Fehler für $g(\text{H}_2\text{O})$ von 12 - 18 %.

3.6 Bestimmung der Blattemperatur in Abhängigkeit von Kammer-temperatur und der Relativen Feuchte

Der oben angesprochene Fehler in der Berechnung der stomatären Öffnungsweite aufgrund eines Unterschiedes zwischen Umgebungs- und Blattemperatur der Pflanze wurde näher untersucht. Bei starker Lichteinstrahlung ist eine Erhöhung der Blattemperatur gegenüber der Umgebungstemperatur bis zu 10°C möglich (MOHR und SCHOPFER, 1985). RASCHKE (1960) konnte eine lineare Zunahme der Blattemperatur von Maisblättern mit zunehmendem Lichtenergiefluß beobachten. Dabei war eine Erhöhung der Blattemperatur um 1°C gegenüber der Umgebungstemperatur bei einer Strahlungsleistung von $180 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ gemessen worden.

In der hier vorgestellten Versuchskammer läßt sich für eine Strahlungsflußdichte von $820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bei einer mittleren Wellenlänge von $\lambda = 550 \text{ nm}$ eine Strahlungsleistung von $180 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ berechnen. Diese Strahlungsleistung könnte nach RASCHKE (1960) eine Temperaturerhöhung von 1°C bewirken. Diesbezüglich muß bei dem hier gegebenen Versuchsaufbau auf die ausreichende Wasserversorgung der Pflanzen auch unter erhöhter Lichteinstrahlung hingewiesen werden. Für die untersuchten Pflanzen resultiert bei hoher Lichtintensität sowie bei hoher Außenlufttemperatur eine stärkere Transpiration, die eine Blattemperatursenkung aufgrund des Verdunstungswärmeverlustes zur Folge hat. Eine mittlere Transpirationsrate von $3\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ kommt einem Energieverlust von $135 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ für die Pflanze gleich, d. h. mehr als 2/3 der eingetragenen Energie geht durch die Verdunstung des Wassers wieder verloren. Es ist aber sehr schwierig vorherzusagen, bei welchem Wert die Blattemperatur genau liegen wird, zumal die einzelnen Blätter unterschiedlich stark bestrahlt werden und zum größten Teil im Schatten liegen. Dort kann die Blattemperatur unterhalb der Umgebungstemperatur liegen (GATES, 1964). Daß in dem im Versuchsaufbau herrschenden dynamischen Lichtbereich und bei Temperaturen von $17 - 30^\circ\text{C}$ keine Transpirationshemmung vorliegt, wie bei Pflanzen, die keine ausreichende Wasserversorgung besitzen, zeigt Abb. 3.10.

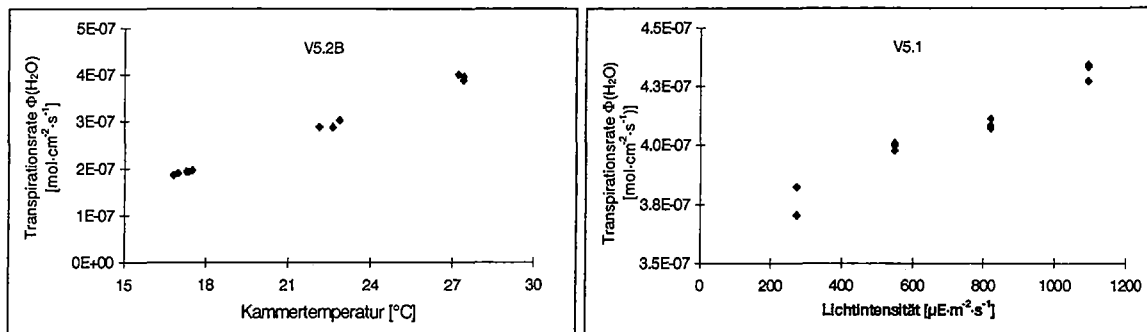


Abb. 3.10: Transpirationsrate in Abhängigkeit von Lichtintensität und Kammertemperatur (aus Versuch V5.2B und V5.1)

Die Blattertemperatur ist hauptsächlich durch den Wärmeeintrag über das Licht, die Wärmeabgabe über die Abstrahlung langwelliger IR-Strahlung und den Wärmeverlust durch Verdunstung von Wasser gegeben. Das Ausmaß der Transpiration hängt auch von der Relativen Feuchte ab, läßt man die Lichtintensität als konstanten Parameter außer Acht. Die Bestimmung der Blattertemperatur (T_{Blatt}) als Funktion der gegebenen Parameter stellt aufgrund der Kopplung von Relativer Feuchte und Temperatur ein zweidimensionales Problem dar. Deshalb wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Abhängigkeit der Blattertemperaturen von drei unterschiedlich bestrahlten Blättern, einem komplett lichtbestrahlten, einem im Halbschatten liegenden und einem im Vollschatten liegenden Blatt einer Sonnenblume mit Temperaturfühlern (Ni/Cr/Ni-Thermoelemente (Phillips) bzw. Pt-100 Widerstandsthermometer) zum einen in Abhängigkeit von der Relativen Feuchte und zum anderen von der Kammerlufttemperatur gemessen wurden. Dabei wurde einerseits bei einer konstanten Kammertemperatur (T_{Ka}) von $(26 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ die Relative Feuchte im Bereich von 35 bis 90 % variiert. Zum anderen wurde bei einer Relativen Feuchte von $(40 \pm 10)\%$ die Kammertemperatur in einem Bereich von 20 - 34°C verändert. Die bei dem ersten Versuch beobachtete Temperaturdifferenz zwischen Kammerluft und Blatt, $\Delta T = (T_{\text{Ka}} - T_{\text{Blatt}})$, ist in Abb. 3.11 als Funktion der Relativen Feuchte aufgetragen.

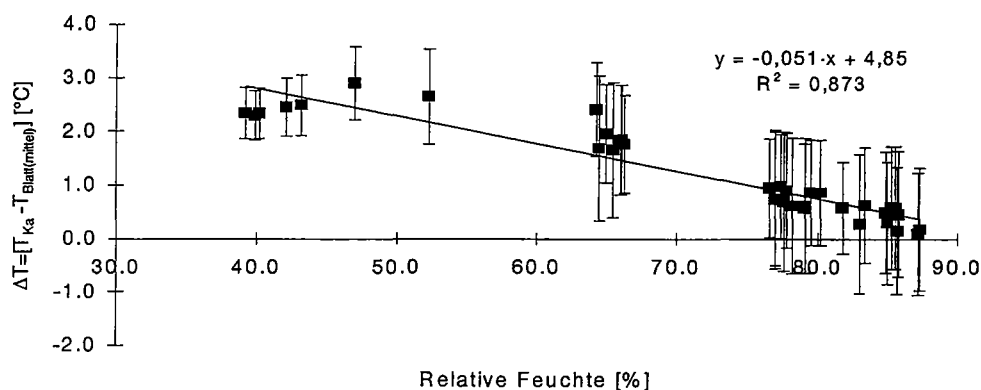


Abb. 3.11: Mittlere Blattertemperaturdifferenz $\Delta T = (T_{\text{Ka}} - T_{\text{Blatt}})$ in Abhängigkeit von der Relativen Feuchte bei einer Kammertemperatur von $26 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen (1σ) aus der Mittelung der Temperaturdifferenzen der drei vermessenen Blätter (voll beleuchtetes, Halbschatten- und Schattenblatt) dar.

Für die gemittelten Differenzen der drei Blattemperaturen wurde ein linearer Zusammenhang angenommen ($R^2 = 0,873$) entsprechend Gleichung G 3.23.

$$\Delta T(T_{Ka} - T_{Blatt(mittel)}) = f(RF) = -0,0513 \cdot RF + 4,85 \quad (R^2 = 0,873) \quad \text{G 3.23}$$

T_{Ka} = Temperatur der Kammer (Luft) [°C]

$T_{Blatt(mittel)}$ = Temperatur gemittelt aus den Blattemperaturen der drei Blätter (Sonnen-, Halbschatten- und Schattenblatt)

RF = Relative Feuchte [%]

Diese Funktion wurde für die Berechnung der Blattemperatur in den Versuchen herangezogen, in denen diese nicht separat mitgemessen wurde.

Es ist deutlich zu erkennen, daß maximale Abkühlungen des Blattes über Verdunstungswärmeverlust bei den niedrigsten Relativen Feuchten eintreten. Die meisten nachfolgend beschriebenen Versuche wurden in einem Bereich von 60-75 % relativer Luftfeuchte durchgeführt, bei der eine Temperaturdifferenz, ($T_{Ka} - T_{Blatt}$) von maximal -1 °C zu erwarten ist.

Aus der zweiten Messung der Temperaturdifferenz $\Delta T = (T_{Ka} - T_{Blatt(mittel)})$ in Abhängigkeit von der Kammertemperatur kann die Blattemperatur in erster Näherung als lineare Funktion der Kammertemperatur angenommen werden, entsprechend Gleichung G 3.24.

$$\Delta T(T_{Ka} - T_{Blatt(mittel)}) = f(T_{Ka}) = (0,13 \cdot T_{Ka} - 2,3) \quad (R^2 = 0,59) \quad \text{G 3.24}$$

Abb. 3.12 zeigt die Auftragung der Temperaturdifferenz ($\Delta T = (T_{Ka} - T_{Blatt(mittel)})$) gegen die Kammertemperatur.

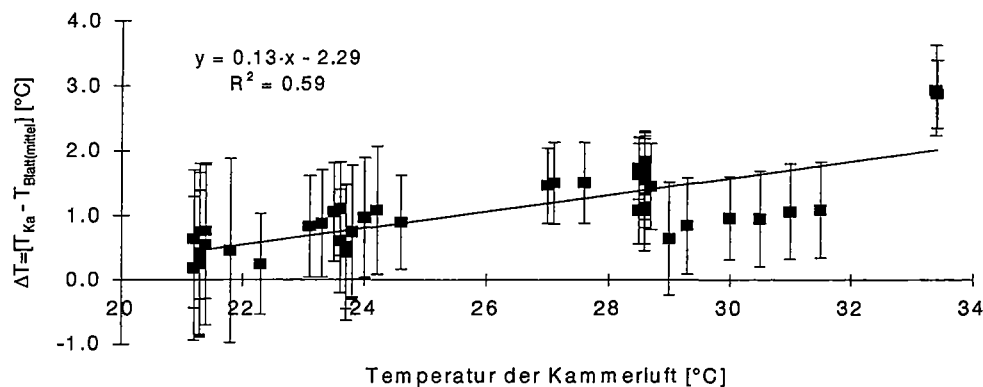


Abb. 3.12: Mittlere Blattemperaturdifferenz $\Delta T = (T_{Ka} - T_{Blatt})$ in Abhängigkeit von der Lufttemperatur der Versuchskammer bei einer Relativen Feuchte von 40 ± 10 %. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen (1σ) aus der Mittelung der Temperaturdifferenzen der drei vermessenen Blättern (voll beleuchtetes, Halbschatten- und Schattenblatt)

Mit zunehmender Kammertemperatur wird die Differenz zwischen Kammer- und Blattemperatur größer. Die in diesem Versuch erhaltenen Temperaturdifferenzen können als Obergrenze angesehen werden, da hierbei eine kleine Relative Feuchte von ca. 40 % eine maximale Transpiration

zur Folge hat. Die oben erhaltenen Ergebnisse wurden in den Versuchen zur Temperaturabhängigkeit berücksichtigt. Zum Teil wurden aber auch die Blattemperaturen während einzelner Versuche zusätzlich gemessen, so daß für diese Versuchsreihen eigene Korrekturen angebracht werden konnten.

4 Ergebnisse

Im Verlauf der experimentellen Arbeit wurden die Isopren- und Terpen-Emissionsraten von insgesamt 12 Sonnenblumen bestimmt, wobei 6 Pflanzen mittels GC/MS-Methode und weitere 6 Pflanzen mit Hilfe des GC/FID-Systems unter verschiedenen Versuchsbedingungen auf parameterbedingte Emissionsveränderungen hin untersucht wurden. Aufgrund der räumlichen Einschränkung der Pflanzenkammer konnte jeweils nur eine Pflanze eingebracht werden. Daher waren parallele Kontrollexperimente nicht möglich. Z. T. wurden verschiedene Parameteränderungen bei einer Pflanze durchgeführt (s. Tab. 4.1; Legende).

Tab. 4.1 gibt eine Übersicht über alle Versuchsreihen mit den entsprechenden Bedingungen.

Tab. 4.1: Übersicht über alle Sonnenblumen-Experimente. Die erste Zahl gibt jeweils die Nummer einer Pflanze an, die zweite Ziffer hinter dem Punkt stellt einen Versuch mit der jeweiligen Pflanze dar. Die Numerierung entspricht nicht der zeitlichen Abfolge der Versuchsdurchführungen, sondern es gilt folgende Legende: 0 = streßfrei (nach einmaliger Belastung durch den Einbau der Pflanze) 1 = Lichtvariation; 2 = Temperaturvariation; 3 = Streßversuch (s. Beschreibung); 4 = Ozonexposition; 5 = sonstiger Versuch. A, B, C, D, E bezeichnen jeweils die wiederholte Durchführung eines Versuchs. Die in der Tabelle angegebenen Größen sind: A_{Blatt} = einseitige Blattfläche [cm²]; T_{Ka} = Kammerlufttemperatur [°C]; T_{Blatt} = Blattemperatur [°C] entsprechend der Korrektur in Kap. 3.6; LI = Photosynthetisch Aktive Strahlung bzw. Strahlungsflußdichte [$\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] und im folgenden immer als Lichtintensität bezeichnet; $[O_3]$ = Ozonkonzentration in der Kammer [ppb].

Versuch	Meß-system	A_{Blatt} [cm ²]	T_{Ka} [°C]	T_{Blatt} [°C]	LI [$\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	$[O_3]$ ppb	Beschreibung
V1.0	GC/MS	1000	24,5 ± 0,5	23,8±0,5	820	—	streßfrei
V1.1	GC/MS	1000-2840	24,5 ± 0,5	23,8±0,5	270 -1090	—	Lichtvariationsversuch, eine Lichtintensität pro Tag, über 6 Tage
V2.1	GC/MS	1040-1990	30 ± 0,5	28,8±0,5	270 -1090	—	Lichtvariationsversuch, eine Lichtintensität pro Tag, über 6 Tage
V3.0	GC/MS	1670 - 1950	24,6 ± 0,5	23,7±0,5	820	—	streßfrei
V3.2	GC/MS	1670 - 1950	24,5-29,8	23,6-28,4	820	—	Temperaturvariations-Versuch, jew. eine Temperatur-Einstellung pro Tag, über 3 Tage
V4.0	GC/FID	1560 - 2100	25-26	24-24,9	820	—	streßfrei
V4.3	GC/FID	1200	25 ± 0,5	24±0,5	820	—	mechanischer Streß durch Einbau in die Kammer, hier wurden zunächst 3 Pflanzen eingebaut, wobei 2 Pflanzen nach 3 Tagen wieder entfernt wurden.
V4.4	GC/FID	1750	25 ± 0,5	24±0,5	820	114	1. Ozonexposition über 1,5 Tage
V4.5	GC/FID	2600	25 ± 0,5	24±0,5	820 - 270		2.Ozonzugabe nach 5 Tagen Ozonpause
V5.0	GC/FID	630 - 1250	25 ± 0,5	24±0,5	820	—	streßfrei
V5.1	GC/FID	2000	32	30,2	270 -1090	—	3 Tage vorher wurde für 1Tag O ₃ zugegeben(s. V5.4)
V5.2A	GC/FID	1900	29-37	26-32	1093	—	Temperaturvariations-Versuch, Variation an einem Tag
V5.2B	GC/FID	1700	17-32	17-30	1093	54	Temperaturvariations -Versuch, Variation an einem Tag
V5.3	GC/FID	2300	30 ± 0,5	27±0,5	1093	60	Wassermangel unter Ozonbelastung, Pflanze war 3 Tage vorher für 2 Tage 63 ppb O ₃ ausgesetzt, erneute Ozonzudosierung zu Beginn des Versuches

Fortsetzung Tab. 4.1:

Versuch	Meß-system	A _{Blatt} [cm ²]	T _{Ka} [°C]	T _{Blatt} [°C]	LI [μE·m ⁻² ·s ⁻¹]	[O ₃] ppb	Beschreibung
V5.4	GC/FID	1400	25 ± 0,5	23,8±0,5	270 - 820	63	1. Ozonexposition mit gleichzeitiger Lichtvariation
V6.0	GC/FID	420 - 630	25,6 ± 0,5	24,5±0,5	820	—	streßfrei
V6.3	GC/FID	1500	25,2	24±0,5	820	42	Verletzung durch Abschneiden eines Blattes am Stengel
V6.4	GC/FID	750 - 1700	25,1 ± 0,3	24±0,5	820	25/100	zunächst 1. Zudosierung von 25 ppb O ₃ , 2 h zwischendurch technischer Defekt, kein O ₃ , danach auf 100 ppb O ₃ aufgestockt und kontinuierliche Exposition über 6 Tage (abnehmende Kammerkonzentration durch ansteigende Aufnahme des Ozons durch die Pflanze)
V6.5	GC/FID MIESR	1600	25,1±0,5	24±0,5	820	40	Messung von Peroxyradikalen während Ozonbelastung am 6. Expositionstag
V7.0	GC/FID	1240 - 1750	25,2 ± 0,3	24±0,5	820	—	streßfrei
V7.3	GC/FID	3000	25(Tag)- 22,1(Nacht)	21,7 (Nacht) -24,5(Tag)	0 bzw. 820	—	mechanischer Streß durch Berührung des Ventilators mit den Blättern
V7.4	GC/FID	1950	24,7 ± 0,5	23,5±0,5	820	75	1. Ozonexposition mit [O ₃] = 74ppb (ab dem 4. Expositionstag Erhöhung von [O ₃] auf 95 ppb)
V8.0	GC/FID	830-1770	25,7 ± 0,5	24,5±0,5	820	—	streßfrei
V8.3A	GC/FID	1760	25,1 ± 0,5	24±0,5	820	—	Verletzungsstreß durch Abschneiden eines Blattes am Stengel, Versiegelung der Wunde mit Vakuumfett
V8.3B	GC/FID	1800	25,1 ± 0,5	24±0,5	820	—	Verletzungsstreß durch Abschneiden eines 2. Blattes am Stengel, 6 h nach V8.3A, Versiegelung der Wunde mit Vakuumfett
V8.4	GC/FID	1820	25,7 ± 0,5	24,3±0,5	820	68	1. Ozonexposition nach Verletzungsstreß
V9.0	GC/MS	1100-1370	25,5±0,5	24±0,5	820	—	streßfrei
V10.0	GC/MS	2900-3200	25 ± 0,5	24	1090	—	streßfrei
V11.0	GC/FID	810	25,5±0,5	24,3	820	—	streßfrei
V11.1A	GC/FID	810-1000	20	19	270 - 1090	—	Lichtvariationsversuch mit T=const., 1 Tagesversuch
V11.1B	GC/FID	1000-1300	25,5	23,2	270 - 1090	—	Lichtvariationsversuch mit T=const., 1 Tagesversuch
V11.1C	GC/FID	1300-1500	30	27	270 - 1090	—	Lichtvariationsversuch mit T=const., 1 Tagesversuch
V11.2A	GC/FID	800 - 1500	20-30	19 - 27	1090	—	Kombination der Versuche 11.1A-C) T-Variation bei konstanter Lichtintensität. Separation der Daten aus den Lichtvariationsversuchen nach konstanter Lichtintensität aus den 3 Meßreihen V11.1A - C über 3 Tage (20 - 30°C)
V11.2.B	GC/FID	800 - 1500	20-30	19 - 27	820	—	Kombination der Versuche 11.1A-C) T-Variation bei konstanter Lichtintensität. Separation der Daten aus den Lichtvariationsversuchen nach konstanter Lichtintensität aus den 3 Meßreihen V11.1A - C über 3 Tage (20 - 30°C)

Fortsetzung Tab. 4.1:

Versuch	Meß-system	A _{Blatt} [cm ²]	T _{Ka} [°C]	T _{Blatt} [°C]	LI [μE·m ⁻² ·s ⁻¹]	[O ₃] ppb	Beschreibung
V11.2D	GC/FID	800 - 1500	20-30	19 - 27	270	–	Kombination der Versuche 11.1A-C) T-Variation bei konstanter Lichtintensität. Separation der Daten aus den Lichtvariationsversuchen nach konstanter Lichtintensität aus den 3 Meßreihen V11.1A - C über 3 Tage (20 - 30°C)
V11.2E	GC/FID	800 - 1500	20-30	19 - 27	0	–	Kombination der Versuche 11.1A-C) T-Variation bei konstanter Lichtintensität. Separation der Daten aus den Lichtvariationsversuchen nach konstanter Lichtintensität aus den 3 Meßreihen V11.1A - C über 3 Tage (20 - 30°C)
V12.3	GC/FID	2200 - 4200	26±0,5	25	820	–	Stickstoffmangel über 10 Tage

Die einzelnen Datenpunkte stellen bei den Messungen mit der GC/FID-Methode jeweils 30-Minuten-Mittelwerte dar, wobei der angegebene Zeitpunkt in allen Diagrammen jeweils die Startzeit der Anreicherung ist. Die Daten, die mittels GC/MS-Methode erhalten wurden, liegen als 3-Stunden-Mittelwerte vor. Im folgenden werden die Kohlenwasserstoffe α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen mit Monoterpene und die unbekannten oxygenierten VOC als BOVOCs bezeichnet, sofern nicht individuell differenziert wird.

4.1 VOC-Emissionsraten von Sonnenblumen unter streßfreien Bedingungen

Durch den simulierten Tagesgang in der Versuchskammer, der einen Lichtintensitätsunterschied von 0 bis 820 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und einen Temperaturunterschied von 3 °C mit sich bringt, ergeben sich für alle identifizierten Kohlenwasserstoffe ausgeprägte Tagesvariationen ihrer Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$. Das Verhalten des Tag-Nacht-Rhythmus der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ kann sich auf längere Zeit gesehen, d. h. innerhalb von mehreren Tagen durch die Veränderung des Hubes oder die Zu- oder Abnahme der Emissionsraten bei den verschiedenen Substanzen verändern. In Abb. 4.1 sind die Tagesgänge der Isopren- und α -Pinen-Emissionsraten einer Sonnenblume unter streßfreien Bedingungen dargestellt.

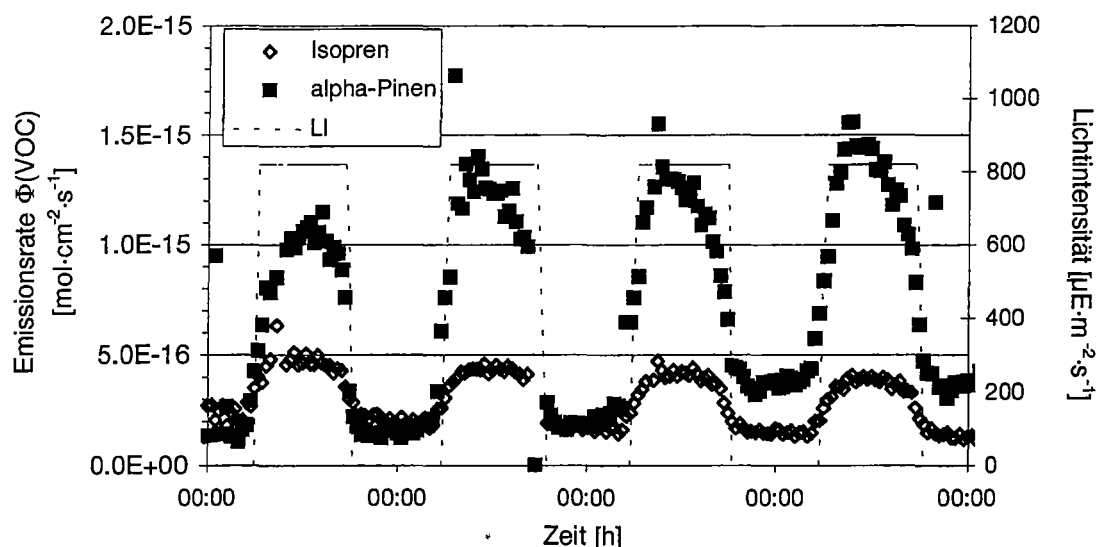


Abb. 4.1: Tagesvariation der Emissionsraten des Isoprens und α -Pinens einer Sonnenblume unter konstanten Bedingungen. (LI = Lichtintensität = $820/0 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; Temperatur $25/22^\circ\text{C}$ (Tag/Nacht); V8.0). Die Konzentrationen wurden mittels GC/FID-Methode bestimmt.

Bei Versuch V8 wurde beispielsweise eine Abnahme der Emissionsraten von Isopren und eine Zunahme der Emissionsraten von α -Pinen (s. Abb. 4.1) beobachtet. Eine systematische zeitliche Änderung der Emissionsraten konnte jedoch für die hier untersuchten Pflanzen nicht festgestellt werden.

Zunächst soll ein Überblick über die Größenordnung und die Variabilität der Emissionsraten einzelner Sonnenblumen gegeben werden. Im folgenden sind Mittelwerte und Standardabweichungen von 4 bis 22 Messungen der Emissionsraten einzelner Sonnenblumen während Messperioden von jeweils 1 - 3 Tagen (GC/MS) oder einem Tag (GC/FID) mit einer Umgebungstemperatur von $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ und einer Lichtintensität von $820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben. Die Ergebnisse in diesem Abschnitt beziehen sich auf Sonnenblumen, die zuvor keinem phytotoxischen Streß (Ozon) unterlagen. Die gemittelten Kohlenwasserstoffdaten entstammen jeweils Zeitspannen konstanter Nettphotosynthese- bzw. Transpirationsraten.

4.1.1 VOC-Emissionsraten, die mittels GC/MS-Analysen bestimmt wurden

Graphisch dargestellt sind die mittleren Emissionsraten der von Sonnenblumen emittierten Terpene in Abb. 4.2.

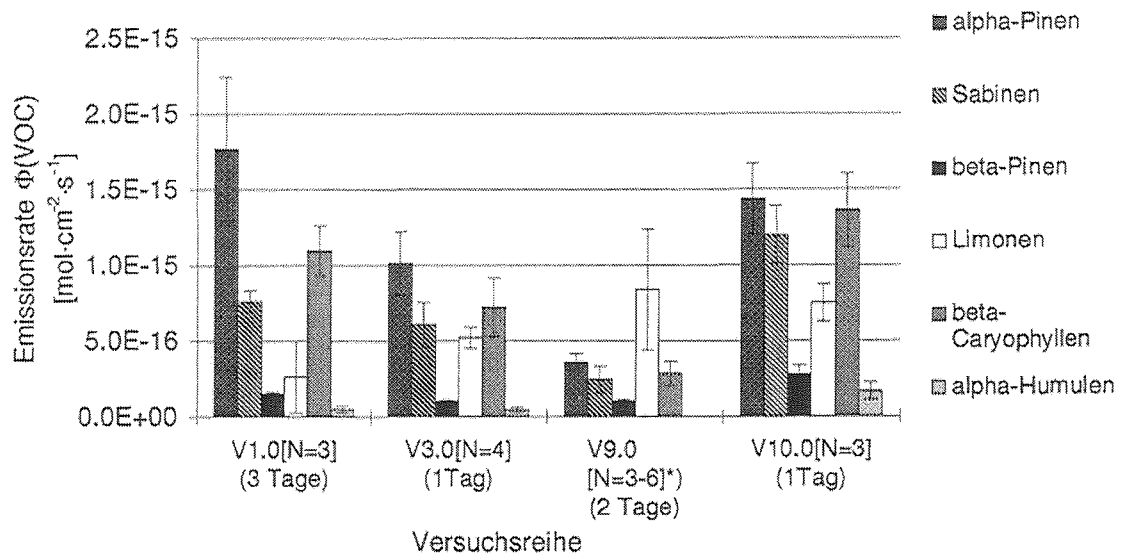


Abb. 4.2: Mittelwerte und Standardabweichungen (1σ) der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ ($T=25^\circ\text{C}$; $LI = 820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) der von einzelnen Sonnenblumen emittierten Terpene (eine Versuchsreihe entspricht jeweils einer Pflanze). Die Konzentrationen wurden mittels GC/MS-Methode quantifiziert. Die Angabe N gibt die Anzahl der zur Mittelung benutzten Messungen bei einzelnen Pflanzen an, dahinter ist jeweils die Anzahl der Tage angegeben, an denen die Messungen durchgeführt wurden. *) Während dieses Versuches standen für Caryophyllen nur 4, für Limonen 3 Messungen zur Verfügung.

Die Variabilität der Emissionsraten bei einer Pflanze wird hier durch die einfache Standardabweichung (1σ) angegeben. Diese wurde aus der Mittelung der Einzelmessungen unter konstanten und jeweils identischen Bedingungen erhalten. Für die Versuchsreihe 10.0 betrug die Lichtintensität im Gegensatz zu den anderen Versuchen $1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Für die Emissionsraten, die mittels Flüssigextraktion und GC/MS-Analyse bestimmt wurden, lag die Variabilität der Monoterpen-Emissionsraten einer Pflanze zwischen minimal 10 % und im Fall des Limonens (V9.0) maximal 60 %. Die Emissionsraten der Sesquiterpene zeigten bei den Auswertungen der Gesamtionenchromatogramme (TIC) eine Variabilität zwischen 30 und 40 %. Für α -Humulen kann die schlechtere Reproduzierbarkeit der Emissionsraten durch die geringen Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze erklärt werden.

In Tab. 4.2 sind die Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen, β -Pinen, Limonen, β -Caryophyllen und α -Humulen für jeweils unterschiedliche unbelastete Sonnenblumen aufgeführt, die mit Hilfe der GC/MS-Analytik quantifiziert wurden. Die absoluten Emissionsraten decken einen Bereich von ca. $5\cdot 10^{-17}$ bis $2\cdot 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ab. Diese Spurengasflüsse entsprechen in der Versuchskammer

vorliegenden Konzentrationen in einem Bereich von ca. 3 bis 180 ppt. Die entsprechenden Daten sind ebenfalls in Tab. 4.2 dokumentiert.

Tab. 4.2: Mittelwerte und Standardabweichungen (1σ) der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ einzelner Sonnenblumen ($T=25\pm0,5^\circ\text{C}$; $LI=820\ \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) Die Daten wurden mittels GC/MS-Methode bestimmt. Zudem ist der Bereich der Mischungsverhältnisse der Substanzen in der Versuchskammer angegeben.

Substanz	α -Pinen			Sabinen			β -Pinen		
Versuch	x_a [ppt]	$\Phi(\text{VOC})\cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]	x_a [ppt]	$\Phi(\text{VOC})\cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]	x_a [ppt]	$\Phi(\text{VOC})\cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]
V1.0	83-156	17,7	27	44-70	7,6	9	8-14	1,5	10
V3.0	34-52	10,1	21	21-34	6,1	24	4-5	1,0	7
V9.0	26-37	3,6	15	14-30	1,8	50	8-20	1,8	7
V10.0	109-158	16,2	14	87-127	13,5	14	18-30	3,2	17
Substanz	Limonen			β -Caryophyllen			α -Humulen		
Versuch	x_a [ppt]	$\Phi(\text{VOC})\cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]	x_a [ppt]	$\Phi(\text{VOC})\cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]	x_a [ppt]	$\Phi(\text{VOC})\cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]
V1.0	30	2,6	24	55-96	11,0	15	2-15	0,5	39
V3.0	22-24	5,2	13	22-40	7,2	27	1-3	0,5	35
V9.0	17-30	8,4	47	20-31	4,7	58	<NWG	-	-
V10.0	59-85	8,5	15	90-142	15,3	16	7-19	1,9	31

Aufgrund der langen Anreicherungsdauer (3 h; s. Kap. 3.4.1.1) bestehen die Mittelwerte eines Datensatzes, d. h. für jeweils eine Pflanze z. T. aus Messungen, die an verschiedenen Tagen durchgeführt wurden. Hieraus könnte sich ein Fehler aufgrund eines altersbedingten veränderten Emissionsverhaltens der Pflanzen ergeben. (s. Kap. 4.1; Abb. 4.1).

4.1.2 VOC-Emissionsraten, die mittels GC/FID-Analyse bestimmt wurden

Mit der Thermodesorptionsmethode und Detektion mittels FID-Detektor konnten aufgrund der hohen Zeitauflösung von 30 Minuten erheblich mehr Luftproben analysiert werden als mit der GC/MS-Methode. Die Emissionsraten von 5 Sonnenblumen (Mittelwerte $\pm 1\sigma$ -Standardabweichungen) unter den obengenannten Bedingungen zeigt Tab. 4.3. Bei der Mittelung der Kammerkonzentrationen wurde die Zunahme aufgrund des Wachstums der Pflanze nicht berücksichtigt. Bei den meisten Pflanzen nimmt die Blattfläche innerhalb von 12 h um ca. 100 - 200 cm² zu, so daß dadurch im Vergleich zu einer Blattfläche von 1000 - 2000 cm², diese Zunahme der Gesamtemission nur ca. ein Prozent der Konzentration ausmacht.

Tab. 4.3: Mittelwerte (über die Dauer konstanter Lichtintensität) und Standardabweichungen (1σ) der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ ($T=25\pm 0,5^\circ\text{C}$ / $LI = 820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) einzelner Sonnenblumen. Die Konzentrationen wurden mittels GC/FID-Methode quantifiziert. Außerdem sind Mittelwerte der Mischungsverhältnisse der Substanzen in der Versuchskammer angegeben.

Versuch	V4.0 (1.Tag)			V4.0 (2.Tag)					
Substanz	$\bar{x}_a$ [ppt]	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]	$\bar{x}_a$ [ppt]	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]			
Isopren	16	3,5	10,3	19	3,5	9,4			
α-Pinen	28	6,0	8,8	59	9,9	16,1			
Sabinen	21	4,7	21,8	36	6,2	16,9			
β-Pinen	15	3,2	15,0	63	12,0	12,9			
Limonen	12	2,6	31,4	19	3,3	7,6			
BOVOC442	83	17,4	18,8	44	7,6	21,3			
BOVOC460	113	29,3	19,9	53	9,4	4,3			
Versuch	V5.0 (1.Tag)			V5.0 (2.Tag)			V5.0 (3.Tag)		
Substanz	$\bar{x}_a$ [ppt]	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]	$\bar{x}_a$ [ppt]	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]	$\bar{x}_a$ [ppt]	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]
Isopren	25	10,2	17,8	15	5,6	6,3	16	4,7	6,6
α-Pinen	50	22,6	11,5	55	19,8	16,4	59	17,7	11,3
Sabinen	24	8,9	14,7	18	6,6	19,3	25	7,5	15,6
β-Pinen	62	26,6	17,7	36	13,0	6,5	38	11,4	10,4
Limonen	20	8,1	13,9	17	6,1	7,9	20	5,9	5,2
BOVOC442	15	6,5	15,3	21	7,5	16,0	30	9,8	8,6
BOVOC460	0	0	0	24	8,3	22,2	36	11,9	11,7
Versuch	V6.0			V11.0					
Substanz	$\bar{x}_a$ [ppt]	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]	$\bar{x}_a$ [ppt]	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]			
Isopren	22	13,3	10,5	13	2,7	3,4			
α-Pinen	33	19,7	12,1	25	5,0	3,8			
Sabinen	21	17,1	18,8	20	3,9	4,6			
β-Pinen	154	92,4	12,9	20	4,0	10,3			
Limonen	16	9,5	6,5	21	4,1	13,9			
BOVOC442	72	43,3	14,8	42	8,5	9,5			
BOVOC460	60	33,5	12,5	56	11,3	34,5			
Versuch	V7.0(1.Tag)			V7.0(2.Tag)					
Substanz	$\bar{x}_a$ [ppt]	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]	$\bar{x}_a$ [ppt]	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	1σ [%]			
Isopren	62	6,6	37,7	16	2,6	31,0			
α-Pinen	38	3,4	34,3	33	5,4	10,1			
Sabinen	17	2,1	31,3	19	3,1	18			
β-Pinen	76	7,3	20,5	27	4,4	14,5			
Limonen	38	5,5	25,6	10	1,7	11,2			
BOVOC442	36	3,1	31	24	3,9	30			
BOVOC460	13	1,3	50	28	4,3	37			

In Abb. 4.3 sind Mittelwerte der Emissionsraten mit den Fehlergrenzen (1σ -Standardabweichung) einzelner Sonnenblumen graphisch aufgetragen.

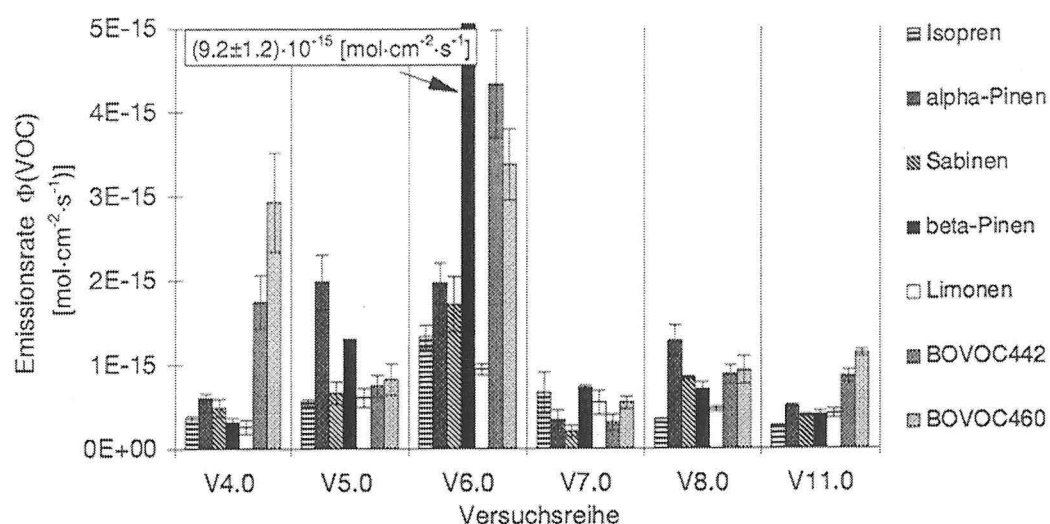


Abb. 4.3: Mittelwerte und Standardabweichungen (1σ) der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ einzelner Sonnenblumen jeweils über einen Tag gemittelt ($T=25^\circ\text{C}$; $LI=820\ \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Die Konzentrationen wurden mittels GC/FID quantifiziert.

Die Zusammensetzung der emittierten Kohlenwasserstoffe der Sonnenblumen ergibt ein charakteristisches Muster. Erste Messungen mit Rapspflanzen zeigen ebenfalls ein charakteristisches Emissionsspektrum für diese Pflanzenspezies (s. Abb. 4.4).

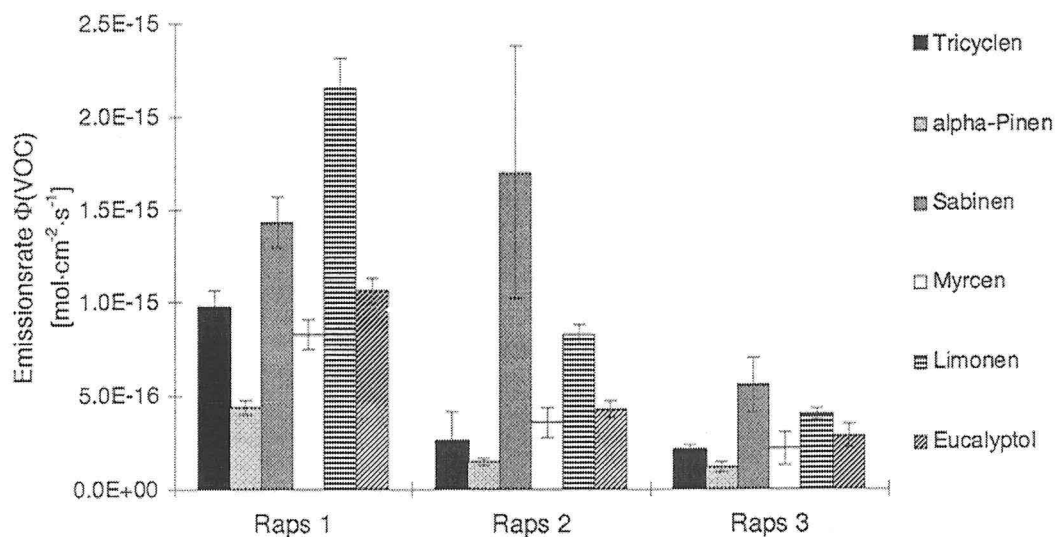


Abb. 4.4: Emissionsraten (Mittelwerte und 1σ -Standardabweichung) von Terpenen für drei unterschiedliche Rapspflanzen. Die Emissionsraten wurden bei einer Kammertemperatur von $25\pm 1^\circ\text{C}$ und einer Lichtintensität von $1090\ \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ gemessen (GC/FID).

4.2 Vergleich der Gesamtdaten

Die Zusammenfassung der Daten aller während dieser Arbeit untersuchten Sonnenblumen soll einen Eindruck vermitteln, wie groß die Schwankungen der Emissionsraten durch die biologische Variabilität sind. Die Mittelwerte der mit einer Methode erfaßten Emissionsraten sind als Mittelwerte ($N = 5 - 12$) mit der Standardabweichung (1σ) in Tab. 4.4 dargestellt. Diese Werte wurden aus den oben angegebenen Daten (Tab. 4.2 und Tab. 4.3) erhalten. Gleichzeitig sind maximale und minimale Tagesmittelwerte für einen einzelnen Versuch angegeben. Zum Vergleich mit Literaturwerten sind die Emissionsraten jeweils in $(\text{ng}\cdot\text{g}(\text{TR})^{-1}\cdot\text{h}^{-1})^1$ und $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben. Aus den Wägungen zur Bestimmung der Trockenmasse der Blätter ergab sich ein mittleres Trockengewicht von $(3,7\pm 0,85) \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Blattfläche (Mittelwert und 1σ -Standardabweichung), d. h. für die einzelnen Substanzen ergeben sich die Umrechnungsfaktoren entsprechend der Formel:

$$1 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1} = 1\cdot M_w \cdot 9,7\cdot 10^{14} \text{ ng}\cdot\text{g}(\text{TR})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}; (M_w = \text{Molmasse } [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}])$$

Tab. 4.4: Mittelwerte von Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ verschiedener Sonnenblumen [$N=12$ (GC/FID) bzw. $N=5$ (GC/MS)] bei $T=(25\pm 1)^\circ\text{C}$ und Lichtintensität $LI = 820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ mit Angabe von 1σ -Standardabweichung. Dabei stellen die 12 Datenpunkte aus den GC/FID-Messungen wiederum Mittelwerte einzelner Tage dar. Minimum- und Maximumwerte der Terpen-Emissionsraten von verschiedenen Pflanzen, jeweils an einem Tag gemessen bei $T=25^\circ\text{C}$ und Lichtintensität $LI = 820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Sesquiterpene wurden nur mit der GC/MS-Methode analysiert.

Meßmethode	GC/FID (Thermodesorption)					
	Mittelwert		Minimum		Maximum	
	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹
Isopren	5,2 ± 32	34	2,2	15	13	86
α-Pinen	12 ± 7	158	4,3	57	23	303
Sabinen	5,6 ± 4,3	74	2,0	26	17	224
β-Pinen	16 ± 25	211	1,1	15	92	1213
Limonen	4,1 ± 3	54	1,4	19	9,3	123
BOVOC442	9,5 ± 11	138	1,7	22	43	576
BOVOC460	8,0 ± 8,8	116	1,4	18	34	448
$\Sigma \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	628	690	130	151	2250	2608
	[mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	[ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹]	[mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	[ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹]	[mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	[ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹]
Meßmethode	GC/MS-Flüssigdesorption/-injektion					
	Mittelwert		Minimum		Maximum	
	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	ng·g(TR) ⁻¹ ·h ⁻¹	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	ng·g(TR) ⁻¹ ·h ⁻¹	$\Phi_{\text{VOC}} \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	ng·g(TR) ⁻¹ ·h ⁻¹
α-Pinen	9,7 ± 6,4	128	3,1	41	17,7	233
Sabinen	4,9 ± 3,2	65	1,3	17	8,0	106
β-Pinen	1,8 ± 0,7	24	1,0	13	2,8	37
Limonen	4,8 ± 2,5	63	2,1	28	8,4	111
Caryophyllen	7,5 ± 5	148	1,5	20	13,0	257
Humulen*)	0,3 ± 0,2	6	0,05	1	0,5	10
$\Sigma \cdot 10^{16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	329	381	98	120	572	754
	[mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	[ng·g(TR) ⁻¹ ·h ⁻¹]	[mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	[ng·g(TR) ⁻¹ ·h ⁻¹]	[mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	[ng·g(TR) ⁻¹ ·h ⁻¹]

*) Daten aus den Chromatogrammen der Basispeaks $m/z=93$

¹ ng Substanz pro Gramm Trockengewicht der Blätter und Stunde

α -Pinen und die bisher nicht identifizierten oxygenierten Terpene BOVOC442 und BOVOC460 sind im Durchschnitt mit Raten von $10 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ die am stärksten emittierten Substanzen. Die Emissionsraten von β -Caryophyllen liegen durchschnittlich mit $8 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ in der gleichen Größenordnung. Aufgrund der für die Sesquiterpene noch nicht charakterisierten Verlustprozesse in der leeren Kammer könnten deren Emissionsraten aber um 30 % höher liegen (s. Kap. 3.4.3). Auch für α -Humulen, das eine um einen Faktor 25 kleinere Emissionsrate als β -Caryophyllen aufweist, können Verlustprozesse in der Kammer nicht ausgeschlossen werden.

Die Emissionsraten von Limonen und Sabinen liegen im Mittel zwischen 3 und $5 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Bei β -Pinen zeigt sich eine Diskrepanz in Abhängigkeit von der Analyse-methode: Bei dem Flüssig-extraktionsverfahren liegen die berechneten Emissionsraten mit $1,5 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ um einen Faktor 7 niedriger als beim Thermodesorptionsverfahren mit knapp $10 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dieses Phänomen kann auf die Verwendung des Ozonscrubbers zurückgeführt werden, der bei der Versuchsreihe V.4 eine Erhöhung der vermeintlichen β -Pinen-Konzentration um einen Faktor 5 bewirkte (s. Kap. 3.4.2.5., Tabelle 3.8). Eine mögliche Erklärung der erhöhten Konzentrationen von β -Pinen könnte die bei der Thermodesorption stattfindende Zersetzung oder Umlagerung anderer nicht erfaßter Substanzen zum β -Pinen sein, die bei der Flüssigextraktion keine thermische Belastung erfahren.

Für den Versuch (V4.4) wurden für die Konzentrationen von β -Pinen und der BOVOCs die entsprechenden Korrekturfaktoren miteinbezogen (s. Kap. 3.4.2.5). Da der Einfluß des Ozon-scrubbers im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig charakterisiert wurde, kann nicht geschlossen werden, daß sich dieser Einfluß konstant verhält. Deshalb müssen die Daten der anderen Versuche, bei denen keine Korrekturen diesbezüglich angebracht wurden, sowohl in bezug auf die β -Pinen- als auch der BOVOC-Emissionsraten unter Vorbehalt interpretiert werden. Für die Emissionsraten der BOVOCs bedeutet dieses Ergebnis, daß es sich auch bei dieser Verbindungs-klasse um Untergrenzen handeln kann. Jedoch sollte diese Einschränkung der Datenqualität auf Verhältnisbildungen und Abhängigkeitsbestimmungen der Emissionsraten z. B. bei der Variation der Kammertemperatur oder der Lichtintensität, keinen großen Einfluß haben.

Für die Monoterpene α -Pinen, Sabinen und Limonen stimmen die Emissionsraten unabhängig von der Methode im Allgemeinen sehr gut überein. Insgesamt fällt, trotz einer für die Pflanzenspezies Sonnenblume typischen Emissionscharakteristik, eine relativ große Schwankungsbreite der absoluten Emissionsraten für unterschiedliche Pflanzen auf, was auf eine erhebliche biologische Variabilität hinweist.

4.3 VOC-Emissionsraten der Sonnenblume in Abhängigkeit von äußeren Parametern

4.3.1 Temperaturabhängigkeit der VOC-Emissionsraten

Um die Temperaturabhängigkeit der Terpen-Emissionsraten zu bestimmen, wurden drei Versuche mit zwei Sonnenblumen bei einer Lichtintensität von $820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und variierenden Lufttemperaturen in einem Bereich von 17 bis 36 °C durchgeführt (Versuch V3.2, V5.2A und V5.2B, s. Tab. 4.1). Außerdem wurden bei einer weiteren Sonnenblume an drei Tagen drei verschiedene Temperaturen eingestellt (20, 25 und 30 °C (T_{Ka}), V11.2A bis V11.2C). Dabei wurde jeweils an einem Tag bei konstanter Temperatur die Lichtintensität von 0 bis $1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ variiert, so daß die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit bei unterschiedlichen Lichtintensitäten möglich war.

Die Konzentrationen der Spurengase O_3 , NO_2 und NO lagen in 7 von 8 Versuchen jeweils unterhalb von 1 ppb (O_3) bzw. 150 ppt (NO_x). Nur während des Versuchslaufs, gekennzeichnet mit V5.2B, lag eine konstante Ozonkonzentration von ca. 60 ppb vor, die Stickoxidkonzentrationen lagen hierbei in einem Bereich ≤ 1 ppb.

In den meisten Temperaturvariationsexperimenten, konnte eine exponentielle Zunahme der Emissionsraten mit steigender Temperatur beobachtet werden. Die Auftragung der logarithmierten Emissionsraten gegen die inverse absolute Temperatur resultierten für alle Monoterpene in linearen Korrelationen. Aus den Steigungen dieser Geraden ergeben sich Größen, die in Analogie zur CLAPEYRONschen Gleichung der Form

$$\ln \Phi(\text{VOC})_T = \ln \Phi(\text{VOC})_{T_0} - \frac{\Delta H_E}{R \cdot T} \quad \text{G 4.1}$$

ΔH_E = „Emissionsenthalpie“ [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

R = allgemeine Gaskonstante $8,31 \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$

T = absolute Temperatur [K]

als Enthalpien betrachtet werden können. Im Unterschied zur Verdampfungsenthalpie ΔH_v sollen sie im folgenden als „Emissionsenthalpien“ ΔH_E bezeichnet werden.

Die Abb.4.5 und 4.6 stellen einige exemplarische Ergebnisse der Temperaturvariationsversuche dar, die den exponentiellen Anstieg der Emissionsraten mit zunehmender Temperatur belegen.

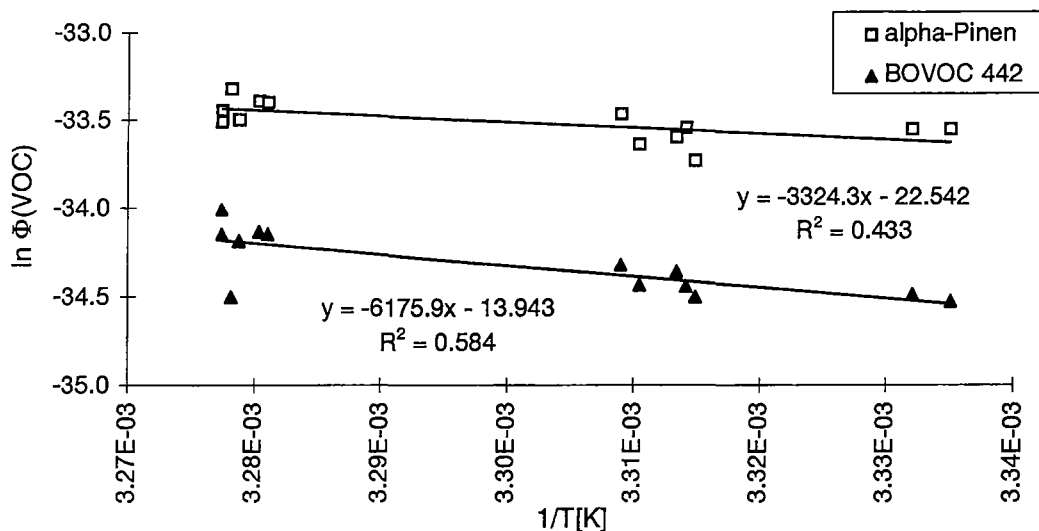


Abb.4.5: Auftragung von $\ln \Phi(\text{VOC})$ gegen $1/T$ für die Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 (V5.2A, $LI=1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).

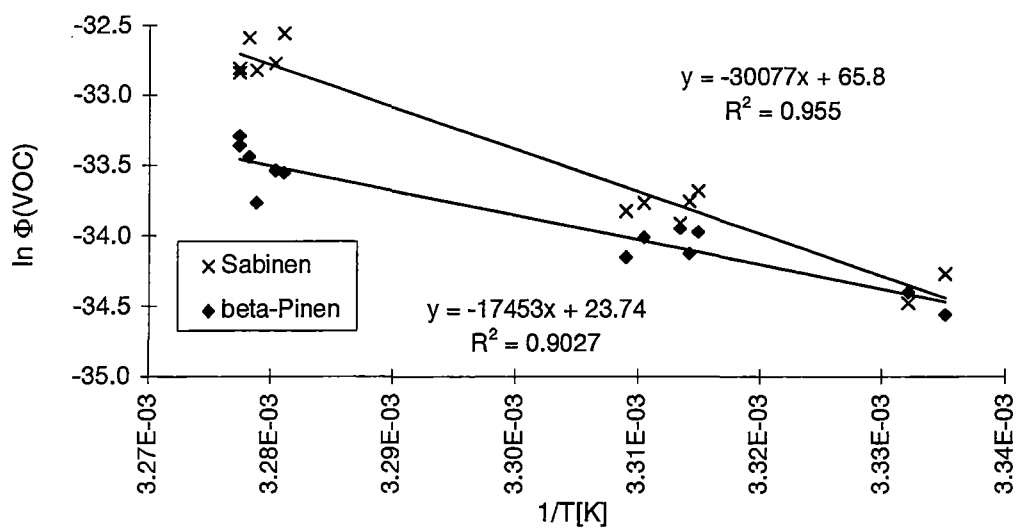


Abb. 4.6: Auftragung von $\ln \Phi(\text{VOC})$ gegen $1/T$ für die Emissionsraten von Sabinen und β -Pinen (V5.2B; $LI=1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und $[\text{O}_3] = 60 \text{ ppb}$)

Die Ergebnisse der berechneten linearen Regressionen von $\ln \Phi(\text{VOC})$ als Funktion von $1/T$ sind in Tab. 4.5 angegeben.

Tab. 4.5: Steigungen ($\Delta H_E/R$) und daraus berechnete prozentuale Steigerungsraten $\Delta\Phi(\text{VOC})/\Delta T$ in $[\% \cdot K^{-1}]$. Die Fehlergrenzen geben den Standardfehler aus der Berechnung der Regression an, außerdem sind die Korrelationskoeffizienten R^2 der aus der Regression erhaltenen Geraden aufgeführt.

	α-Pinen			Sabinen			β-Pinen		
Versuch	$\Delta H_E/R$	$\% \cdot K^{-1}$	R^2	$\Delta H_E/R$	$\% \cdot K^{-1}$	R^2	$\Delta H_E/R$	$\% \cdot K^{-1}$	R^2
V3.2 [N=7] (GC/MS)	5798 $\pm$ 2938	6,6 $\pm$ 3,3	0,44	4292 $\pm$ 2313	5,3 $\pm$ 2,6	0,41	6049 $\pm$ 3272	7,0 $\pm$ 3,6	0,406
V5.2A [N=13] (GC/FID)	3324 $\pm$ 1145	3,8 $\pm$ 1,2	0,436	30077 $\pm$ 1957	40,2 $\pm$ 2,1	0,955	17453 $\pm$ 1728	21,6 $\pm$ 1,8	0,902
V5.2B [N=12] (GC/FID)	15183 $\pm$ 765	18,3 $\pm$ 0,9	0,974	11307 $\pm$ 931	13,5 $\pm$ 1,6	0,936	9058 $\pm$ 1076	10,7 $\pm$ 1,2	0,876
V11.2A [N=16] (GC/FID)	8661 $\pm$ 997	10,1 $\pm$ 1,1	0,829	11083 $\pm$ 1915	13,3 $\pm$ 2,2	0,69	6678 $\pm$ 890	7,8 $\pm$ 1	0,781
V11.2B [N=12] (GC/FID)	6941 $\pm$ 733	8,0 $\pm$ 0,8	0,901	11915 $\pm$ 1178	14,3 $\pm$ 1,3	0,914	6713 $\pm$ 501	7,7 $\pm$ 0,6	0,948
V11.2C [N=16] (GC/FID)	5674 $\pm$ 357	6,5 $\pm$ 0,4	0,947	10594 $\pm$ 996	12,6 $\pm$ 1,1	0,892	6035 $\pm$ 572	7,0 $\pm$ 0,7	0,888
V11.2D [N=17] (GC/FID)	3268 $\pm$ 396	3,7 $\pm$ 0,5	0,799	3997 $\pm$ 1100	4,6 $\pm$ 1,3	0,439	1517 $\pm$ 723	1,7 $\pm$ 0,8	0,201
V11.2E [N=35] (GC/FID)	5071 $\pm$ 280	5,8 $\pm$ 0,3	0,907	8947 $\pm$ 1212	10,6 $\pm$ 1,4	0,621	3555 $\pm$ 504	4,0 $\pm$ 0,6	0,592
	Limonen			Isopren			BOVOC442		
Versuch	$\Delta H_E/R$	$\% \cdot K^{-1}$	R^2	$\Delta H_E/R$	$\% \cdot K^{-1}$	R^2	$\Delta H_E/R$	$\% \cdot K^{-1}$	R^2
V3.2	4590 $\pm$ 3029	5,3 $\pm$ 3,4	0,31	-	-	-	-	-	-
V5.2A	18471 $\pm$ 2230	23 $\pm$ 2,4	0,862	3794 $\pm$ 3513	4,4 $\pm$ 3,8	0,096	6175 $\pm$ 1571	7,2 $\pm$ 1,7	0,584
V5.2B	11159 $\pm$ 641	13,3 $\pm$ 0,7	0,968	8740 $\pm$ 1094	10,3 $\pm$ 1,2	0,861	13724 $\pm$ 1507	16,7 $\pm$ 1,7	0,868
V11.2A	3356 $\pm$ 517	3,8 $\pm$ 0,6	0,724	8541 $\pm$ 860	10,1 $\pm$ 0,9	0,863	11646 $\pm$ 1170	13,9 $\pm$ 1,3	0,864
V11.2B	3258 $\pm$ 647	3,7 $\pm$ 0,7	0,718	9742 $\pm$ 463	11,6 $\pm$ 0,5	0,979	9702 $\pm$ 783	11,5 $\pm$ 0,9	0,941
V11.2C	1425 $\pm$ 684	1,6 $\pm$ 0,8	0,233	9585 $\pm$ 1370	11,4 $\pm$ 1,6	0,778	5480 $\pm$ 810	6,3 $\pm$ 0,9	0,778
V11.2D	48 $\pm$ 677	0,05 $\pm$ 0,7	<0,01	4825 $\pm$ 707	5,6 $\pm$ 0,8	0,73	2719 $\pm$ 893	3,1 $\pm$ 1,0	0,352
V11.2E	1446 $\pm$ 322	1,6 $\pm$ 0,4	0,37	3974 $\pm$ 596	4,6 $\pm$ 0,7	0,568	2483 $\pm$ 720	2,8 $\pm$ 0,8	0,261
	BOVOC460			β-Caryophyllen			α-Humulen		
Versuch	$\Delta H_E/R$	$\% \cdot K^{-1}$	R^2	$\Delta H_E/R$	$\% \cdot K^{-1}$	R^2	$\Delta H_E/R$	$\% \cdot K^{-1}$	R^2
V3.2	-	-	-	6831 $\pm$ 3224	7,9 $\pm$ 3,6	0,47	8834 $\pm$ 3740	10,4 $\pm$ 4	0,53
V5.2A	-1410 $\pm$ 1042	-1,6 $\pm$ 1,13	0,14	-	-	-	-	-	-
V5.2B	20286 $\pm$ 2457	25,6 $\pm$ 2,8	0,873	-	-	-	-	-	-
V11.2A	13490 $\pm$ 1270	16,4 $\pm$ 1,4	0,88	-	-	-	-	-	-
V11.2B	12955 $\pm$ 661	15,7 $\pm$ 0,8	0,974	-	-	-	-	-	-
V11.2C	5853 $\pm$ 940	6,8 $\pm$ 1,1	0,749	-	-	-	-	-	-
V11.2D	-121 $\pm$ 1060	-0,14 $\pm$ 1,2	<0,01	-	-	-	-	-	-
V11.2E	-1473 $\pm$ 930	-1,7 $\pm$ 1,0	0,07	-	-	-	-	-	-

Aus den meisten der Auftragungen von $\ln\Phi(\text{VOC})$ gegen $1/T$ gehen gute lineare Korrelationen hervor mit Koeffizienten von $R^2 \approx 0,7 - 0,9$. Für die meisten Emissionsraten werden Steigerungsraten in einem Bereich von 4 - 17 $\% \cdot K^{-1}$ erhalten. In einzelnen Versuchen z. B. in V5.2A liegen die prozentualen Steigerungsraten aber auch deutlich höher z. B. für Sabinen bei 40 $\% \cdot K^{-1}$ ($R^2 = 0,955$).

Die Temperaturabhängigkeiten der Monoterpen-Emissionsraten von Sabinen, β -Pinen und Limonen sind bei Versuch V5.2B, um ca. 40 - 70 % kleiner als im vorangegangenen Versuch V5.2A. In der Versuchsreihe V5.2B lag eine konstante Ozonkonzentration von ca. 60 ppb in der Kammer vor. Der stationäre Zustand der Pflanze bezüglich der Kohlenwasserstoffemission war dennoch gegeben; das geht aus den kleinen Variabilitäten der Emissionsraten hervor, die für konstante Temperaturen unter 15 % lagen. Im Gegensatz zu V5.2A zeigt in V5.2B auch die Emissionsrate von α -Pinen eine ausgeprägte exponentielle Temperaturabhängigkeit, mit einer Steigerungsrate von $(18,3 \pm 0,9) \% \cdot K^{-1}$. Auch die beiden Oxo-Verbindungen BOVOC442 und BOVOC460 zeigen in diesem Versuch (V5.2B) eine deutliche Zunahme der Emissionsraten mit zunehmender Temperatur, wobei die Steigerungsraten bei $(16,7 \pm 1,7) \% \cdot K^{-1}$ für BOVOC442 und $(25,6 \pm 2,8) \% \cdot K^{-1}$ für BOVOC460 liegen. Aufgrund der Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,89$ und $0,87$ sind auch hier die Temperaturabhängigkeiten signifikant.

Eine weitere Temperaturabhängigkeit der Terpen-Emissionsraten konnte aus einem kombinierten Temperatur-Lichtvariations-Versuch gewonnen werden. In den mit V11.2A-E bezeichneten Versuchsreihen wurden bei drei unterschiedlichen konstanten Temperaturen jeweils die Lichtintensitäten innerhalb eines Tages (ca. 10 h Versuchsdauer) variiert. Faßt man diese, an drei Tagen gewonnen Daten, jeweils nach dem Kriterium konstanter Lichtintensität zusammen, so lassen sich hieraus Temperaturabhängigkeiten der Emissionsraten bei unterschiedlichen Lichtintensitäten erhalten. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die unterschiedlichen Temperaturen jeweils an aufeinanderfolgenden Tagen eingestellt wurden im Gegensatz zu den oben beschriebenen Versuchen (V5.2), die immer innerhalb eines Tages (10 h) abgeschlossen waren. Daß sich daraus möglicherweise Fehler ergeben, kann aus der Darstellung der Variabilität der Kohlenwasserstoffemissionen in Kapitel 4.1 vermutet werden. Dort wurde gezeigt, daß sich die Emissionsraten einer Pflanze über einen Tag zwar nur gering verändern; über einen längeren Zeitraum von mehreren Tagen können sich die Verhältnisse der Terpen-Emissionsraten untereinander aber durchaus verschieben.

Innerhalb des Strahlungsflußbereiches von 550 bis $1090 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ liegen bei diesen Versuchen (V11.2) die Steigerungen der Emissionsraten des Isoprens und der Monoterpene Sabinen und β -Pinen konstant bei Werten zwischen 7 und $14 \% \cdot K^{-1}$. Sie sind z. T. etwas niedriger als die Emissionsratenerhöhungen aus den vorausgegangenen Versuchen. Eine detaillierte Auflistung der Steigerungsraten unter Angabe der entsprechenden Lichtintensität findet sich in Tab. 4.5. Für die Emissionsraten des Limonens ergibt sich lediglich eine prozentuale Steigerungsrate von $(3,8 \pm 1) \% \cdot K^{-1}$, die deutlich kleiner ist als in Versuch V5.2A und V5.2B. Sowohl für Isopren als auch für die oben genannten Terpene α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen sinken die Temperaturabhängigkeiten der Emissionsraten bei einer Lichtintensität von $270 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ um ca. die Hälfte ab. Aufgrund der durch die geringe Lichtintensität bedingten kleineren Emissionsraten und daraus resultierenden kleineren Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe, nähern sich die Signale im

Chromatogramm der Nachweisgrenze, weshalb in diesem Bereich die Abhängigkeit der Emissionsraten von der Temperatur große Fehler besitzt. Im Fall des Limonens kann bei dieser Lichtintensität keine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden, der Korrelationskoeffizient R^2 beträgt nur noch 0,001 im Vergleich zu den Verhältnissen bei höheren Lichteinwirkungen mit $R^2 = 0,62$ ($550 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) bis $0,72$ ($1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).

Allen Terpenemissionen ist aber eine eindeutige Temperaturabhängigkeit im Dunkeln gemeinsam, die vergleichbar mit den Werten ist, die bei einer Lichtintensität von $550 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ beobachtet wurden. Bei Isopren ist die Temperaturabhängigkeit mit $(4,6\pm 0,7) \% \cdot \text{K}^{-1}$ im Dunkeln ähnlich der, wie sie bei einer Lichtintensität von $270 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ vorlag, und um 50 % niedriger als bei den anderen Lichtintensitäten ($550 - 1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).

In Tab. 4.6 sind die Verdampfungsenthalpien ΔH_V von Monoterpenen und deren prozentuale Steigerungsraten für die Dampfdrücke in $[\% \cdot \text{K}^{-1}]$ den Mittelwerten ΔH_E der identifizierten Substanzen und ihrer prozentualen Steigerungsraten aus den Temperaturversuchen angegeben, in denen Korrelationskoeffizienten $R^2 \geq 0,5$ vorlagen.

Tab. 4.6: Aus der Literatur bekannte Verdampfungsenthalpien ΔH_V von Monoterpenen und daraus erhaltene prozentuale Steigerungsraten. (n. WEAST et al., 1987), sowie Mittelwerte ($\pm 1\sigma$ -Standardabweichung) der aus den in Tab. 4.5 aufgelisteten ΔH_E (für Korrelationen mit $R^2 \geq 0,5$) und die daraus erhaltenen mittleren prozentualen Steigerungsraten.

Substanz	ΔH_{verd} [kJ/mol]	proz. Steigerung $\% \cdot \text{K}^{-1}$	ΔH_E [kJ/mol]	proz. Steigerung $\% \cdot \text{K}^{-1}$
Isopren	28,8	3,9	$60,9 \pm 22,7$	$8,5 \pm 2,8$
α -Pinen	41,1	5,6	$61,8 \pm 35$	$8,7 \pm 4,8$
Sabinen	-	-	116 ± 66	$17, \pm 8,4$
β -Pinen	42,7	5,9	68 ± 40	$9,7 \pm 6,3$
Limonen	40,4	5,6	75 ± 60	$10,7 \pm 7,9$
BOVOC442	-	-	77 ± 29	$11,1 \pm 4,1$
BOVOC460	-	-	109 ± 49	$15,9 \pm 6,7$

Die mittleren Emissionsenthalpien, die sich aus den semilogarithmischen Auftragungen $\ln\Phi(\text{VOC})$ gegen $1/T$ ergeben, sind durchschnittlich um einen Faktor 1,5 - 2 höher als die Werte, die aus den Verdampfungsenthalpien erwartet werden. Für einzelne Versuche existieren bei einzelnen Substanzen noch stärkere Unterschiede z. B. für die Emissionsraten von Limonen um einen Faktor 4 (V5.2A; s. Tab. 4.5).

4.3.2 Lichtabhängigkeit der VOC-Emissionsraten

Zur Bestimmung der Lichtabhängigkeit der Emissionsraten der Mono- und Sesquiterpene bei Sonnenblumen wurden Lichtintensitäten variiert, indem einzelne Lampen der Beleuchtungsanlage zu- oder abgeschaltet wurden (s. Kap.3.2.2). Auch hier war es zum Teil wegen der Wärmestrahlung der Lichtquelle nötig, die Temperatur entsprechend zu regulieren und die Einstellung einer konstanten Blattertemperatur abzuwarten. Insgesamt wurden 5 Sonnenblumen den unterschiedlichen Lichtintensitäten von 0 bis $1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bei jeweils unterschiedlichen, aber während der Lichtvariation konstanten Temperaturen (T_{Ka}) von 20 - 32 °C ausgesetzt.

Während der Dunkelphase wurden im Vergleich zu kleinen Lichtintensitäten relativ hohe Emissionsraten der Monoterpene gefunden. Da im Dunkeln die Energiegewinnung in der Pflanze anders verläuft als am Tag, was u. a. in einer Abgabe von CO_2 zum Ausdruck kommt, kann vermutet werden, daß nachts ein anderer Emissionsmechanismus für die Monoterpene abläuft. Deshalb wurden die Lichtabhängigkeiten der Emissionsraten nur für die Emissionen während der Lichtphase, d. h. in einem Lichtintensitätsbereich von 270 - $1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ berücksichtigt.

Es zeigt sich, daß die Emissionsraten aller Substanzen in diesem Bereich annäherungsweise als lineare Funktion der Lichtintensität beschrieben werden können. Deshalb wurden lineare Regressionen berechnet, deren Ergebnisse in Tab. 4.7 aufgeführt sind. Die Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d(LI)$, d. h. die pro Mol absorbierter Photonen (=1 Einstein) abgegebene Menge [mol] der Substanz, wird hier als Ausbeute definiert (s. Tab. 4.7). Eine Multiplikation dieser Steigungen mit der Anzahl der C-Atome ergibt eine Ausbeute, die sich auf ein mol C-Atome bezieht.

Tab. 4.7: Lichtabhängigkeiten der Emissionsraten $d\Phi(\text{VOC})/d(LI)$ aus der linearen Regression, Achsenabschnitte und Korrelationskoeffizienten R^2 . Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen den Standardfehlern aus der Berechnung der linearen Korrelationen. (Daten aus GC/MS-Messungen)

Versuch	V1.1 ($T_{\text{Ka}}=24\pm0,5 \text{ °C}$; GC/MS)			V2.1 ($T_{\text{Ka}}=30\pm0,5 \text{ °C}$; GC/MS)		
Substanz	$\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d(LI)} \cdot 10^9$ [$\frac{\text{mol}(\text{VOC})}{\text{Einstein}}$]	Achsenabschnitt $\cdot 10^{16} [\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$	R^2	$\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d(LI)} \cdot 10^9$ [$\frac{\text{mol}(\text{VOC})}{\text{Einstein}}$]	Achsenabschnitt $\cdot 10^{16} [\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$	R^2
α -Pinen*)	7 $\pm$ 9	10,3 $\pm$ 7	0,133	2,1 $\pm$ 2,5	4,4 $\pm$ 2	0,191
Sabinen	4,7 $\pm$ 1,9	2,9 $\pm$ 1,4	0,611	-0,5 $\pm$ 1,2	5,2 $\pm$ 0,9	0,135
β -Pinen	0,9 $\pm$ 0,4	0,6 $\pm$ 0,3	0,614	0,8 $\pm$ 1,5	0,5 $\pm$ 0,1	0,09
Limonen	2,5 $\pm$ 1,2	1,5 $\pm$ 0,9	0,599	-0,4 $\pm$ 0,9	2,5 $\pm$ 0,7	0,067
Caryophyllen*)	24,5 $\pm$ 2,3	-8,0 $\pm$ 1,9	0,664	8,5 $\pm$ 2,5	2,1 $\pm$ 2	0,794
Humulen*)	0,9 $\pm$ 0,1	-0,3 $\pm$ 0,1	0,975	0,4 $\pm$ 0,07	0,08 $\pm$ 0,05	0,905

*) Daten aus den Chromatogrammen der Basispeaks $m/z=93$.

In Versuch V2.1 kann zumindest für die Monoterpene aufgrund kleiner Korrelationskoeffizienten von $R^2 \leq 0,2$ bis $0,4$ keine Aussage bezüglich der Lichtabhängigkeit der Emissionsraten getroffen werden. Deutliche Abhängigkeiten können aber in Versuch V1.1 für die Emissionsraten von β -Pinen, Limonen und Sabinen beobachtet werden.

Auffällig ist bei den beiden oben gezeigten Meßreihen die starke Lichtabhängigkeit der Emissionsraten von β -Caryophyllen und α -Humulen, die zudem mit Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,66$ bis $0,975$ statistisch belastbar sind. Die Ausbeuten für die Emissionsraten des β -Caryophyllens sind im Vergleich zu denen der Monoterpene um einen Faktor 3 - 9 höher. Zudem werden hierbei z. T. negative oder innerhalb der Fehlergrenzen um 0 schwankende Achsenabschnitte erhalten, im Gegensatz zu den Regressionsgeraden der Monoterpen-Emissionsraten, die alle einen signifikanten positiven Achsenabschnitt aufweisen. Abb. 4.7 zeigt am Beispiel von V2.1 die starke Lichtabhängigkeit der β -Caryophyllen-Emissionsraten.

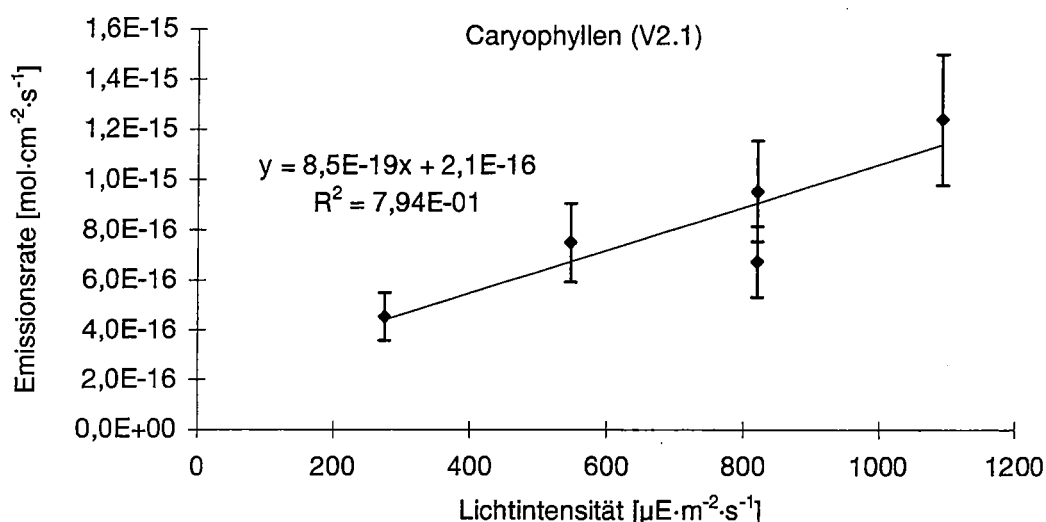


Abb. 4.7: Lichtabhängigkeit der Emissionsraten von β -Caryophyllen bei einer Kammertemperatur von 30°C (V2.1). (Die Fehlergrenzen geben den berechneten Fehler für die Flußdichten $\Phi(\text{VOC})$ an, s Kap. 3.5.)

Auch für die Sonnenblumen 5 und 11 (Konzentrationen ermittelt mit GC/FID-System) kann eine deutliche Lichtabhängigkeit der Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen, und Limonen beobachtet werden. Die dazu gehörenden Werte zeigt Tab. 4.8.

Tab. 4.8: Lichtabhängigkeiten der Emissionsraten $\frac{d\Phi(VOC)}{d(LI)}$ aus der linearen Regression, Achsenabschnitte und Korrelationskoeffizienten R^2 . (Versuche V5.1 und V11.1; VOC-Konzentrationsbestimmung mittels GC/FID)

Versuch	V5.1 ($T_{ka}=32\pm0,5\text{ °C}$)			V11.1A ($T_{ka}=20\pm0,5\text{ °C}$)		
Substanz	$\frac{d\Phi(VOC)}{d(LI)} \cdot 10^9$ $\left[\frac{\text{mol(VOC)}}{\text{Einstein}}\right]$	Achsenabschnitt $\cdot 10^{16}$ $[\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$	R^2	$\frac{d\Phi(VOC)}{d(LI)} \cdot 10^9$ $\left[\frac{\text{mol(VOC)}}{\text{Einstein}}\right]$	Achsenabschnitt $\cdot 10^{16}$ $[\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$	R^2
Isopren	0,6±0,4	3,4±0,3	0,114	1,0±0,1	1±0,1	0,819
α-Pinen	26,4±2,6	3,7±1,9	0,906	1,5±0,1	2,6±0,1	0,863
Sabinen	27,5±3,9	8,9±3	0,817	1,6±0,3	2,0±0,2	0,584
β-Pinen	-4,9±2,4	26,9±1,8	0,272	0,5±0,2	2,7±0,2	0,248
Limonen	10,7±1,4	4,5±1,1	0,832	1,4±0,2	2,6±0,1	0,797
BOVOC442	27,6±3,2	0,5±2,5	0,871	7,1±0,4	0,1±0,3	0,961
BOVOC460	55,3±5,3	-14,2±4,1	0,908	7,2±0,5	0,7±0,4	0,929
	V11.1B ($T_{ka}=25\pm0,5\text{ °C}$)			V11.1C ($T_{ka}=30\pm0,5\text{ °C}$)		
Substanz	$\frac{d\Phi(VOC)}{d(LI)} \cdot 10^9$ $\left[\frac{\text{mol(VOC)}}{\text{Einstein}}\right]$	Achsenabschnitt $\cdot 10^{16}$ $[\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$	R^2	$\frac{d\Phi(VOC)}{d(LI)} \cdot 10^9$ $\left[\frac{\text{mol(VOC)}}{\text{Einstein}}\right]$	Achsenabschnitt $\cdot 10^{16}$ $[\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$	R^2
Isopren	1,3±0,2	1,5±0,1	0,772	3,7±0,9	1,6±0,6	0,488
α-Pinen	1,5±0,2	3,5±0,2	0,756	6,1±0,6	2,6±0,4	0,849
Sabinen	2,4±0,5	2,3±0,4	0,518	8,6±0,8	2,2±0,6	0,850
β-Pinen	0,8±0,3	3,5±0,3	0,216	3,4±0,3	2,9±0,2	0,843
Limonen	1,2±0,2	3,3±0,2	0,575	2,8±0,3	2,5±0,2	0,804
BOVOC442	9,3±0,6	0,3±0,4	0,936	23,3±1,6	-3,8±1,1	0,917
BOVOC460	11,6±0,8	0,4±0,6	0,920	33,6±2,4	-6,5±1,7	0,909

Die Zunahme der Emissionsraten einzelner VOC mit ansteigender Lichtintensität liegt zwischen 1 und $27\cdot 10^{-9} \text{ mol(VOC)}\cdot\text{E}^{-1}$. Die Emissionsraten der unbekannten Substanzen BOVOC442 und BOVOC460 weisen die stärkste Lichtabhängigkeit auf. Die Zunahme der Emissionsraten der BOVOCs bezüglich der Lichtintensität liegt in der Versuchsreihe V11.1 um einen Faktor 3 - 12 höher als für die Monoterpen-Emissionsraten. In Versuch V5.1 ist dieser große Unterschied nur für die Emissionsraten des BOVOC460 zutreffend, da während dieses Versuches auch die Emissionsraten der Terpene α-Pinen, Sabinen und Limonen mit Ausbeuten zwischen 10 und $28\cdot 10^{-9} \text{ mol(VOC)}\cdot\text{E}^{-1}$ sehr starke Lichtabhängigkeiten aufweisen, die vergleichbar mit denen der Steigungen von Φ_{BOVOC442} sind. In diesem Versuch kann für die Emissionsraten von BOVOC460 die maximale Ausbeute von $(55\pm 5)\cdot 10^{-9} \text{ mol(VOC)}\cdot\text{E}^{-1}$ beobachtet werden. Ähnlich hohe Steigungen wurden in Versuch V1.1 für die Emissionsraten des β-Caryophyllens festgestellt (s. Tab. 4.7).

Die Messungen mit der Sonnenblume 11 wurden, wie bereits erwähnt, bei drei verschiedenen Temperaturen aber gleichem Lichtbereich durchgeführt. Insbesondere die Emissionsraten der BOVOCs zeigen dabei eine zunehmende Lichtabhängigkeit mit steigender Temperatur, aber auch die Emissionsraten der Monoterpene scheinen eine temperaturabhängige Lichtabhängigkeit

aufzuweisen. Die Ausbeuten bei einer Temperatur von 30 °C (T_{Ka}) sind für alle Substanzen um einen Faktor 4 - 7 gegenüber denen, die bei einer Temperatur von 20 °C (T_{Ka}) erhalten wurden, erhöht.

Abb. 4.8 und 4.9 zeigen die Auftragungen einiger Monoterpen-Emissionsraten gegenüber der Lichtintensität bei einer Kammertemperatur von 32 °C für Versuch V5.1. Bei näherer Betrachtung kann eine Tendenz zu einer Abhängigkeit höherer Ordnung vermutet werden. Jedoch wird in dem hier eingesetzten Lichtbereich die Annahme eines linearen Zusammenhangs aufgrund der statistischen Signifikanz ($R^2 \geq 0,5$) gemacht.

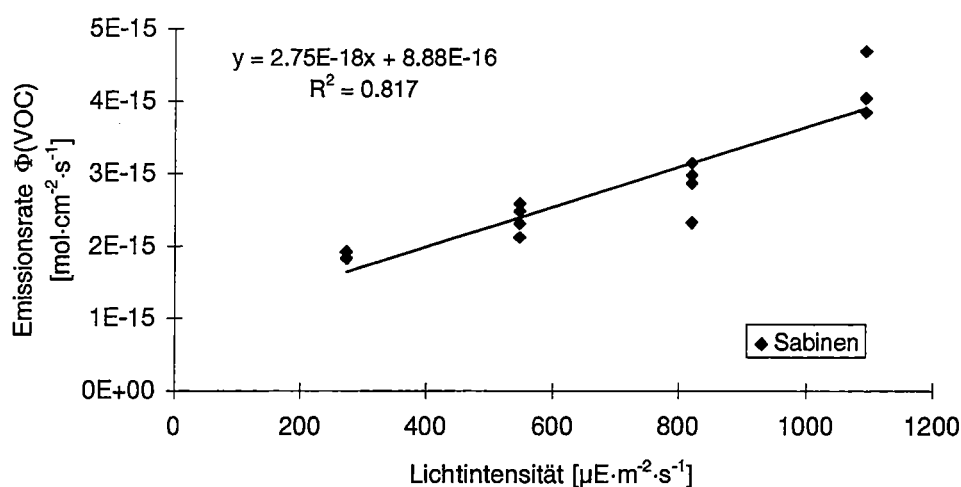


Abb. 4.8: Emissionsraten von Sabinen in Abhängigkeit von der Lichtintensität ($T_{Ka}=32$ °C; V5.1)

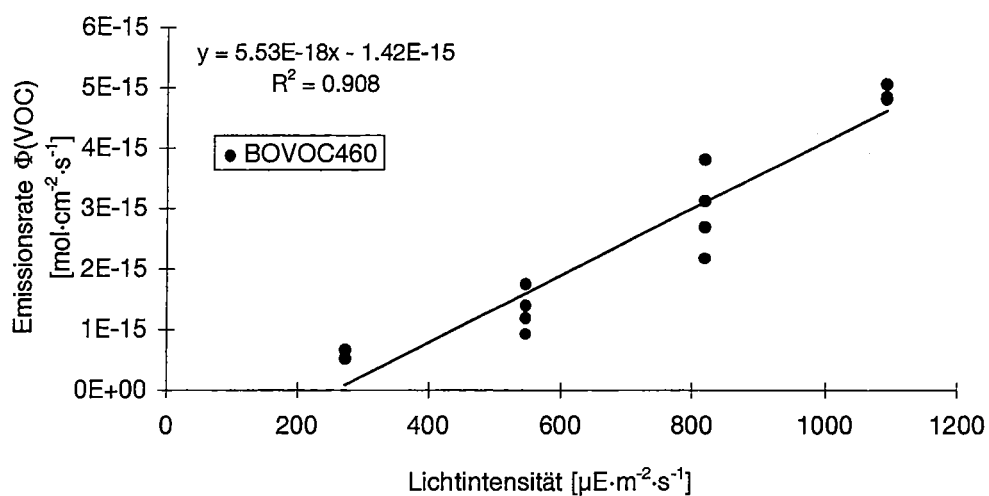


Abb. 4.9: Emissionsraten von BOVOC460 in Abhängigkeit von der Lichtintensität ($T_{Ka}=32$ °C; V5.1)

4.4 Auswirkung von Streß auf die VOC-Emissionsraten der Sonnenblume

4.4.1 Mechanische Beanspruchung

Im Zusammenhang mit Streßeinwirkung auf die Kohlenwasserstoffemission von Pflanzen wurden Versuche zur Abschätzung der Effekte mechanischer Beanspruchung, die bei verstärktem Einfluß auch zu Verletzung des Pflanzengewebes führen kann, durchgeführt.

Beim Einbau in die Kammer unterliegt die Pflanze mechanischer Beanspruchung (z. B. durch Schütteln). Dieser Streßeinfluß resultiert in einer bis zu 60-fachen Verstärkung der Monoterpen-Emissionsraten. Die Emissionsraten des Isoprens und der BOVOCs liegen im Gegensatz zu denen der Monoterpene bei Größenordnungen, wie sie auch nach der Adaptationsphase von einem Tag vorliegen (s. Anhang B; Abb. 8.4). In Abb. 4.10 ist der Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen und Limonen nach dem Einbau einer Pflanze in die Kammer dargestellt (V4.3).

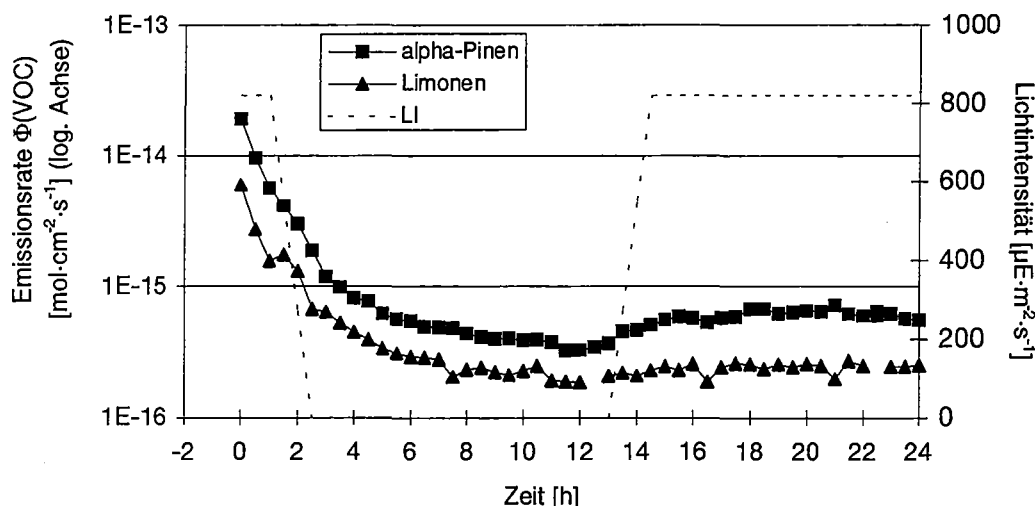


Abb. 4.10: Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen und Limonen bei einer Sonnenblume, die mechanischer Beanspruchung durch den Einbau in die Expositions-kammer unterlag (V4.3). (LI = Lichtintensität) Die Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ sind auf einer logarithmischen Achse dargestellt. Der Einbau fand zum Zeitpunkt $t = 0$ statt.

Nach der erhöhten Emission der Monoterpene sinken die Emissionsraten innerhalb von ca. 6 - 8 Stunden auf einen konstanten Wert ab. Dabei kann dem zeitlichen Abfall der Emissionsraten für α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen in erster Näherung eine Exponentialfunktion angepaßt werden, mit der die Berechnung einer Art Geschwindigkeitskonstanten 1.Ordnung, k [s⁻¹], nach Gleichung G 4.2 durchgeführt werden kann:

$$\Phi(\text{VOC}) = \Phi(\text{VOC})_0 \cdot (1 + e^{-k \cdot t} \cdot f_v)$$

G 4.2

$\Phi(\text{VOC})_0$ = Emissionsrate im streßfreien Zustand

k = Geschwindigkeitskonstante 1.Ordnung für den zeitlichen Abfall der Emissionsraten nach der streßbedingten Erhöhung [s^{-1}]

t = Zeit [s]

f_v = Verstärkungsfaktor bei Streßeinwirkung ($\Phi(\text{VOC})_{\text{max}} = \Phi(\text{VOC})_0 \cdot f_v$)

Dabei stellt $\Phi(\text{VOC})_{\text{max}}$ immer einen 30-Minuten-Mittelwert dar.

Die hieraus erhaltenen Daten sind für Versuch V4.3 in Tab. 4.9 angegeben.

Tab. 4.9: Maximale Emissionsraten der einzelnen Terpene beim Einbau einer Pflanze in die Expositions-kammer (V4.3), sowie Verstärkungsfaktoren f_v , die aus der exponentiellen Regression erhaltenen Zeitkonstanten k mit Angabe der Korrelationsgüte R^2 . Die Fehlerbereiche geben den Standardfehler aus der Berechnung der Regression an.

Substanz	$k \cdot 10^4$ [s^{-1}]	R^2 (N=6)	Φ_{max} [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	f_v
Isopren	-	-	$3,4 \cdot 10^{-16}$	1
α -Pinen	$2,4 \pm 0,18$	0,977	$1,6 \cdot 10^{-14}$	30,6
Sabinen	$2,5 \pm 0,35$	0,929	$2,3 \cdot 10^{-14}$	67,6
β -Pinen	$1,4 \pm 0,17$	0,943	$1,7 \cdot 10^{-15}$	4,8
Limonen	$2,1 \pm 0,35$	0,898	$4,7 \cdot 10^{-15}$	22,3
BOVOC442	-	-	$2,1 \cdot 10^{-15}$	1
BOVOC460	-	-	$1,2 \cdot 10^{-15}$	1

In Versuch V7.3 wurde mechanischer Streß durch die Berührung der oberen Blätter einer Pflanze mit dem Ventilator in der Versuchskammer (s. Kap. 3.2.2) verursacht. Der zeitliche Verlauf der Kohlenwasserstoff-Emissionsraten zeigt einen langsamen Anstieg der Emissionsraten zu einem Maximalwert, wobei die Emissionsraten noch vor Beendigung der Streßsituation wieder abfallen (s. Abb.4.11).

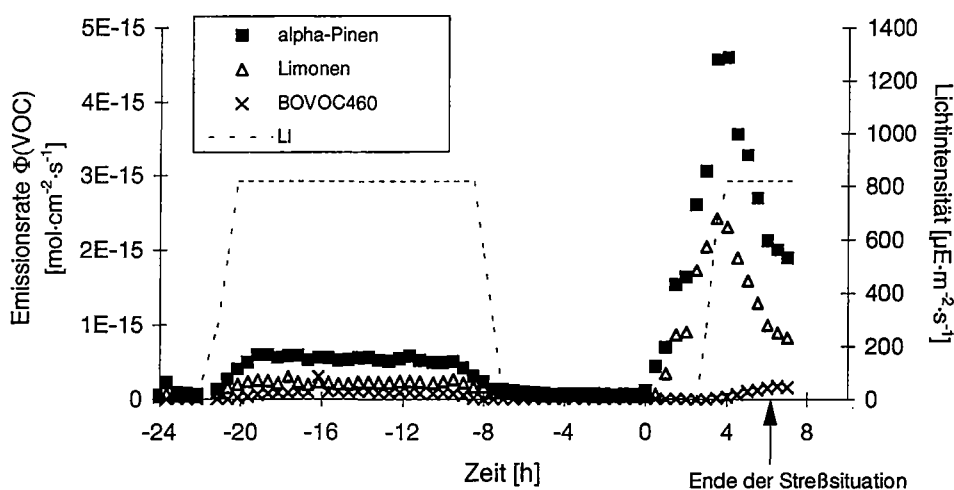


Abb.4.11: Zeitlicher Verlauf der Emissionsraten von α -Pinen, Limonen und BOVOC442 während einer mechanischen Streßsituation einer Sonnenblume, die durch Berührung der Blätter mit einem rotierenden Ventilator verursacht wurde (V7.3). (LI=Lichtintensität) Zum Zeitpunkt $t = 0$ begann die mechanische Beanspruchung.

Hierbei konnten erhöhte Kohlenwasserstoff-Emissionsraten während der Dunkelphase beobachtet werden. In diesem Fall wurde auch die Grenze zum Verletzungsstreß überschritten, da ein Blatt eine äußerliche Veränderung aufwies. In Übereinstimmung mit Versuch V4.3 wirkte sich auch hier der mechanische Streß nur auf die Emissionen der Monoterpene α -Pinen, Sabinen, β -Pinen, Limonen und BOVOC442 aus. Die Emissionsraten von Isopren und BOVOC460 blieben während der Streßsituation nahezu konstant niedrig und stiegen erst zu Beginn der Lichtphase an (s. Abb.4.11 und Anhang B, Abb. 8.10).

Obwohl die Streßsituation bei dieser Sonnenblume 6 Stunden andauerte, wurde vor Beendigung dieser Streßsituation ein Maximum der Emissionsraten überschritten. Der Beginn einer Abklingphase der erhöhten Emissionen wurde noch vor Aussetzung der Streßsituation sichtbar. Der Verlauf des Anstieges der Emissionsraten wird in diesem Fall durch den gleichzeitigen Beginn der Lichtphase überlagert. Die lichtbedingte Erhöhung der Emissionsraten muß daher bei der Bestimmung des Maximums berücksichtigt werden. Unter der Voraussetzung, daß die Monoterpen-Emissionsraten linear mit zunehmender Lichtintensität (ohne Temperatenausgleich, s. Abb. 4.1) ansteigen, wurde das Maximum bezüglich der zu dieser Zeit herrschenden Lichtintensität korrigiert. Da eine Überlagerung zwischen Lichteinfluß und Streß vorliegt, kann auch die Beschreibung der Abklingphase der Emissionsraten mit Hilfe einer Exponentialfunktion hier nicht vorge-

nommen werden. In Tab. 4.10 sind daher für den Versuch V7.3 die in bezug auf die Lichtintensität korrigierten maximalen Emissionsraten, und die entsprechenden Verstärkungsfaktoren angegeben.

Tab. 4.10: Maximale Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})_{\text{max}}$ und Verstärkungsfaktoren einer Sonnenblume unter mechanischem Streß ($\text{LI}=0$) (V7.3).

Substanz	$\Phi(\text{VOC})_{\text{max}}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	f_v
Isopren	$8,2 \cdot 10^{-17}$	1
α -Pinen	$4,3 \cdot 10^{-15}$	64,2
Sabinen	$4,7 \cdot 10^{-15}$	130
β -Pinen	$6,2 \cdot 10^{-16}$	4,2
Limonen	$2,2 \cdot 10^{-15}$	52
BOVOC442	$1,6 \cdot 10^{-16}$	10
BOVOC460	$<1 \cdot 10^{-17}$	-

Aus diesem Versuch geht hervor, daß Streßreaktionen in Form erhöhter Kohlenwasserstoffemissionen auch nachts vorkommen können.

4.4.2 Verletzungsstreß

Verletzungsstreß wurde durch das Abschneiden von Blättern am Stengel der Sonnenblumen erreicht. Die zeitlichen Verläufe der Emissionsraten von Sabinen, BOVOC460 und β -Pinen bei der Beschädigung des Pflanzengewebes der beiden Versuchsreihen V6.3 und V8.3A und V8.3B sind in Abb. 4.12 und Abb. 4.13 dargestellt.

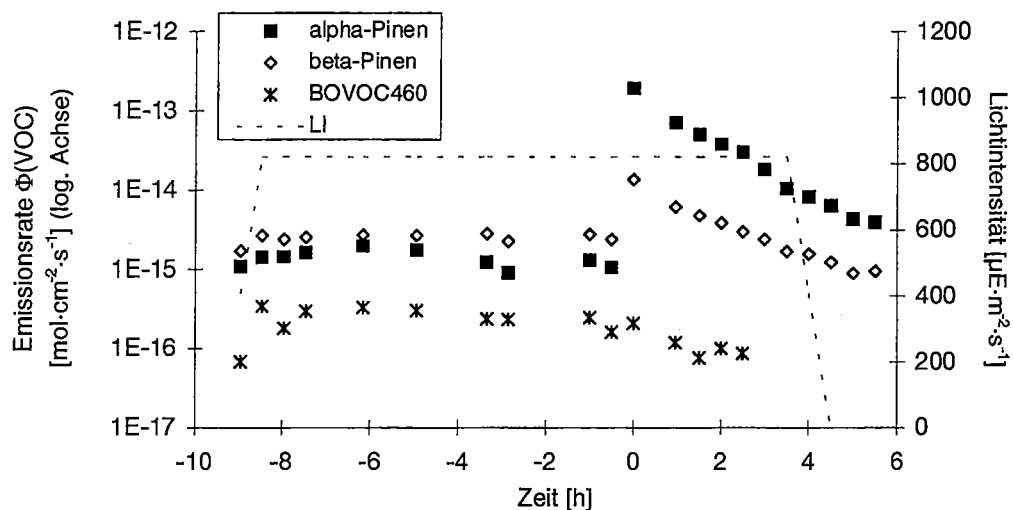


Abb. 4.12: Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen, β -Pinen und BOVOC460 bei der Verletzung einer Sonnenblume durch Abschneiden eines Blattes zum Zeitpunkt $t=0$ (V6.3).

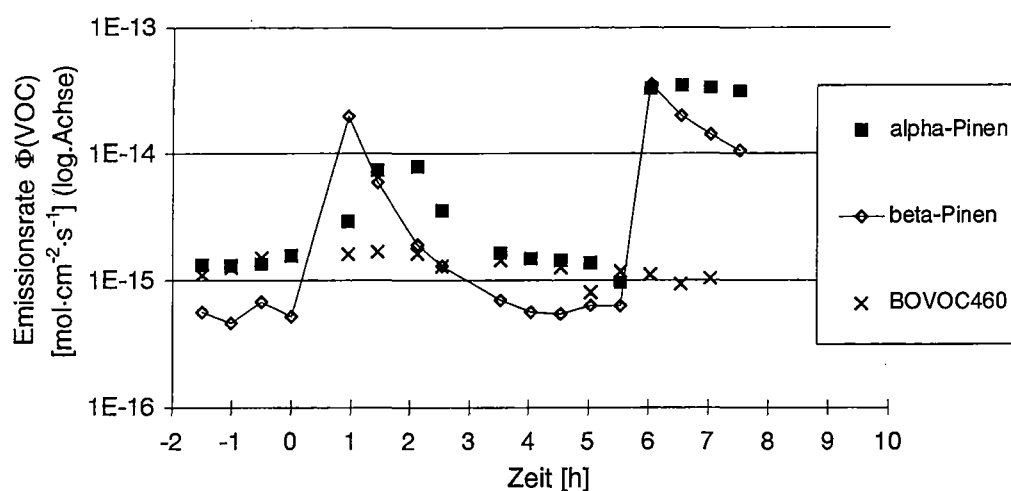


Abb. 4.13: Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen, β -Pinen und BOVOC460 bei der Verletzung einer Sonnenblume durch aufeinanderfolgendes Abschneiden zweier Blätter (1. Blatt zum Zeitpunkt $t = 0$; 2. Blatt zum Zeitpunkt $t = 6$ h) mit anschließender Versiegelung der Wundfläche durch Siliconfett (V8.3A und V8.3B; $LI = 820 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$).

Der Unterschied zwischen den beiden Versuchen V6.3 und V8.3 bestand in der Versiegelung der Wundfläche mit Siliconfett in Versuch V8.3A und V8.3B. Die Verletzung mit anschließendem Wundverschluß wurde nach 6 Stunden noch einmal wiederholt (V8.3B). Die maximalen Emissionsraten der Terpene sind in Tab. 4.11 zusammengefaßt.

Tab. 4.11: Maximale Emissionsraten und Verstärkungsfaktoren während Verletzungsstreß

Versuch:	V6.3 $T = 25^{\circ}C, LI = 820 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}, 120 \text{ ppb } O_3, \text{ offene Wunde}$		V8.3A $T = 25^{\circ}C, LI = 820 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}, \text{ ohne } O_3, \text{ Versiegelung der Wunde mit Vakuumfett}$		V8.3B $T = 25^{\circ}C, LI = 820 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}, \text{ ohne } O_3, \text{ Versiegelung der Wunde mit Vakuumfett}$	
Substanz	$\Phi(VOC)_{\max}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	f_v	$\Phi(VOC)_{\max}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	f_v	$\Phi(VOC)_{\max}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	f_v
Isopren	$1,04 \cdot 10^{-15}$	1,2	$1,0 \cdot 10^{-15}$	2,9	$4,0 \cdot 10^{-16}$	1,1
α -Pinen	$1,9 \cdot 10^{-13}$	136,0	$7,4 \cdot 10^{-15}$	5,3	$3,3 \cdot 10^{-14}$	23,7
Sabinen	$7,6 \cdot 10^{-14}$	75,8	$4,0 \cdot 10^{-15}$	3,4	$4,5 \cdot 10^{-14}$	37,4
β -Pinen	$1,35 \cdot 10^{-14}$	5,2	$5,9 \cdot 10^{-15}$	10,6	$3,5 \cdot 10^{-14}$	63,8
Limonen	$1,85 \cdot 10^{-14}$	25,4	$6,8 \cdot 10^{-16}$	1,2	$1,7 \cdot 10^{-15}$	3
BOVOC442	$3,3 \cdot 10^{-15}$	7	$1,4 \cdot 10^{-15}$	1,2	$3,0 \cdot 10^{-15}$	2,6
BOVOC460	$2,1 \cdot 10^{-16}$	0,8	$1,6 \cdot 10^{-15}$	1	$1,2 \cdot 10^{-15}$	1

In allen Fällen wurde eine Erhöhung der Emissionsraten der Monoterpene sowie von BOVOC442 um z. T. über zwei Größenordnungen (α -Pinen, V6.3; s. Abb. 4.12, s. auch Anhang B, Abb. 8.8 und 8.12) bewirkt. Die Emissionsraten von BOVOC460 blieben in beiden Fällen dagegen nahezu unbeeinflusst, während die Isopren-Emissionsraten in V6.3 um 22 % und bei V8.3A um einen Faktor 3 anstiegen (s. Tab. 4.11). Aus Abb. 4.13 (V8.3) geht hervor, daß die erste Verletzung mit versiegelter Wundfläche einen geringeren Effekt im Vergleich zu V6.3 oder auch zu V8.3B hatte.

Die Emissionsraten der Terpene stiegen in V8.3A erst langsam an, erreichten um eine Größenordnung (β -Pinen) erhöhte Emissionsraten und fielen dann wieder ab. Die Emissionsrate von β -Pinen zeigte hier einen schnellen Anstieg und einen Abfall, wie er für alle anderen Substanzen erst bei der zweiten Verletzung beobachtet wurde.

Für den Versuch V8.3A wurde nur für die Abnahme der β -Pinen-Emissionsrate eine Konstante, k , nach Gleichung G 4.2 ermittelt, obwohl sich hier für die Emissionsraten eine Funktion höherer Ordnung andeutet (s. Abb.4.11). Während der Abnahme der Emissionsraten in Versuch V8.3B standen nur 4 Meßpunkte zur Verfügung; es wurde daher auf eine Regressionsberechnung verzichtet.

Tab. 4.12: Aus den exponentiellen Regressionen erhaltene Konstanten k für den Verlauf der Emissionsraten während der Abklingphase als Funktion der Zeit nach Streßinduktion durch Verletzung. Für Versuch V8.3A wurde nur für die Emissionsrate von β -Pinen eine exponentielle Regression berechnet, während für Versuch V8.3B keine Anpassung durchgeführt wurde.

Versuch	V6.3 (N=6)		V8.3A (N=9)	
Substanz	$k \cdot 10^4 [s^{-1}]$	R^2	$k \cdot 10^4 [s^{-1}]$	R^2
Isopren	$0,8 \pm 1,3$	0,897	-	-
α -Pinen	$2,1 \pm 0,15$	0,979	-	-
Sabinen	$2,1 \pm 1,5$	0,979	-	-
β -Pinen	$1,6 \pm 0,1$	0,974	$1,9 \pm 0,4$	0,772
Limonen	$1,8 \pm 0,06$	0,996	-	-
BOVOC442	$1,5 \pm 0,1$	0,972	-	-

4.4.3 Wassermangel als Streß

Das Hydrokultursystem ermöglichte die Herbeiführung eines gezielten Wassermangels einer Sonnenblume, der jedoch nicht mit realistischem Trockenstreß in Erde zu vergleichen ist. Die Zielsetzung des Versuches V5.3 betraf in erster Linie die Auswirkungen erhöhter Emissionsraten auf die Ozondeposition. In diesem Versuch lag daher eine Ozonkonzentration von ca. 50 - 70 ppb vor.

Die Nährlösung wurde für einen Zeitraum von ca. 1,5 Stunden komplett entfernt. Danach wurde die Wasserversorgung wieder hergestellt. Die zeitlichen Verläufe der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442, sind in Abb. 4.14 dargestellt. Außerdem sind in dieser Abbildung die Transpirations- und die negative Nettophotosyntheserate ($-\Phi(CO_2)$) gezeigt.

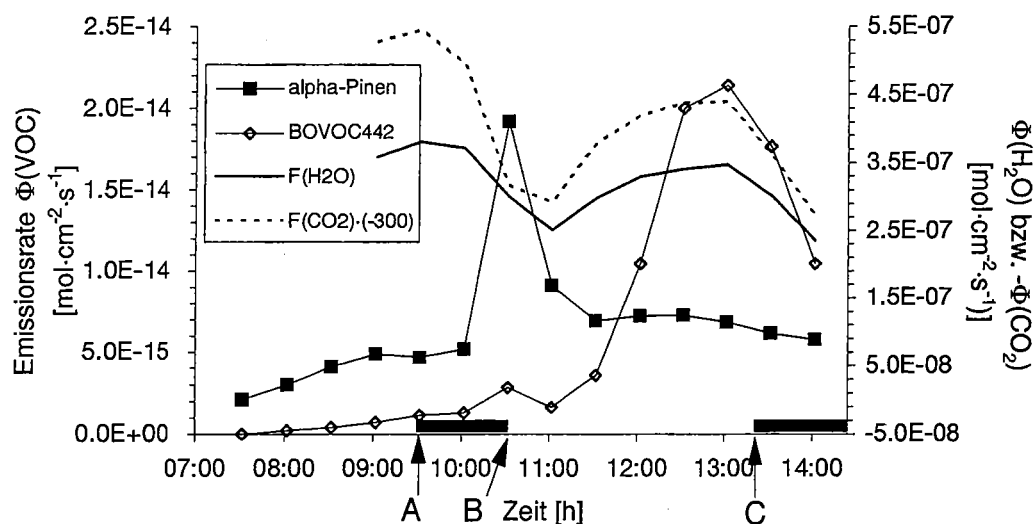


Abb. 4.14: Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 einer Sonnenblume unter Wasserstreß (N5.3). Ebenfalls mit angegeben sind die Transpirationsrate, $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ in der Legende als $F(\text{H}_2\text{O})$ und die negative Nettophotosyntheserate $-\Phi(\text{CO}_2)$ in der Legende mit $F(\text{CO}_2)$ bezeichnet. Zum Zeitpunkt A (9:30) wurde die Wasserversorgung komplett entfernt, und zum Zeitpunkt B (10:40) wieder hergestellt. Eine erneute Wassermangelsituation wurde zum Zeitpunkt C (13:00) herbeigeführt. Die Dauer des Wassermangels wird durch die schwarzen Balken auf der x-Achse dargestellt.

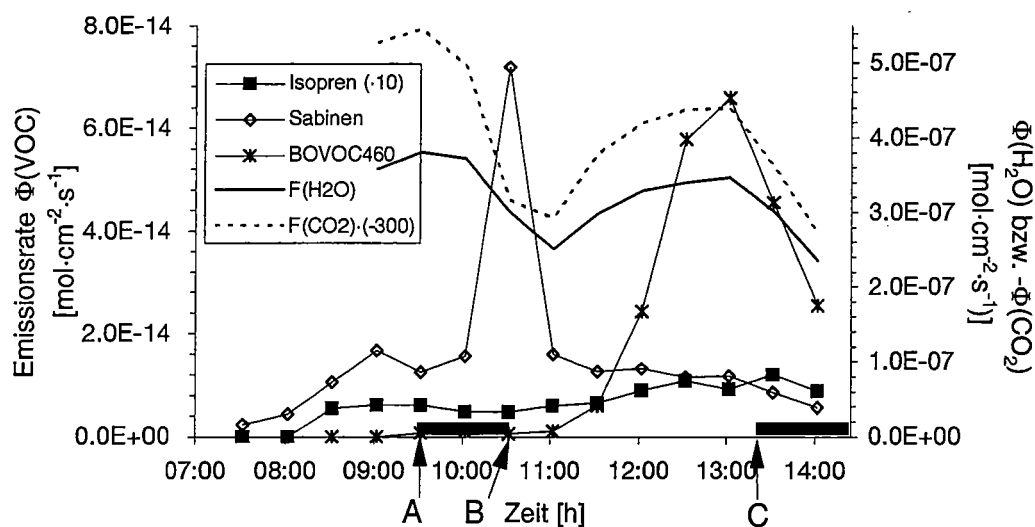


Abb. 4.15 wie Abb. 4.14 für die Emissionsraten von Isopren, Sabinen und BOVOC460.

Aus der Abnahme der Transpirationsrate nach ungefähr 1,5 h und parallel dazu der Abnahme der Nettophotosyntheserate, konnte eindeutig die Schließung der Stomata verfolgt werden. Gleichzeitig mit diesem Abfall, d. h. mit einer Verzögerung von 1 h nach der Herbeiführung der Streß-situation stiegen die Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen um einen Faktor von ca. 4 bis 6 an. Die erhöhten Emissionsraten fielen nach Wiederherstellung der Wasserver-

sorgung innerhalb von 1 h wieder ab. Danach erreichten die Emissionsraten von β -Pinen und Sabinen wieder ihren ursprünglichen Wert. Diese Abnahme kann durch die während dieses Zeitraumes wiederhergestellte Wasserversorgung verursacht worden sein. Die α -Pinen-Emissionsraten wiesen danach über eine Zeitspanne von 2 h konstant erhöhte Werte auf (α -Pinen s. Abb. 4.14, Limonen und β -Pinen s. Anhang B; Tab. 8.8).

Ganz anders verhielten sich die Emissionsraten von BOVOC442 und BOVOC460, die erst nach 3,5 h ihr Emissionsmaximum erreichten, das für BOVOC442 um eine, für BOVOC460 um fast zwei Größenordnungen höher lag als die Werte unter streßfreien Bedingungen (s. Abb. 4.14 und Tab. 4.13). Zum Zeitpunkt des Wiederanstiegs von Transpirations- und Nettophotosyntheserate, stiegen auch die Emissionsraten von BOVOC442 und BOVOC460 innerhalb von 3 Stunden auf ein Maximum an. Der anschließende Abfall der Emissionsraten zeigt keine exponentielle Abhängigkeit mit der Zeit. Parallel zu den BOVOC-Emissionen verlief die Isopren-Emissionsrate, die sich allerdings insgesamt auf niedrigerem Niveau von maximal $1 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bewegte und eine Verstärkung um einen Faktor 2 zeigte. Die maximalen Emissionsraten und Verstärkungsfaktoren sind in Tab. 4.13 angegeben.

Tab. 4.13: Maximale Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})_{\text{max}}$ sowie die Verstärkungsfaktoren f_v nach der jeweiligen (substanzspezifischen) Induktionsdauer zur Erhöhung der VOC-Emissionsraten bei Wassermangel.

V6.3 (T = 30°, LI = 1090 $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 60 ppb O_3)		
Substanz	$\Phi_{\text{max}} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	f_v
Isopren	$1,1 \cdot 10^{-15}$	2
α -Pinen	$1,9 \cdot 10^{-14}$	4,1
Sabinen	$7,2 \cdot 10^{-14}$	5,2
β -Pinen	$7,8 \cdot 10^{-15}$	3,8
Limonen	$2,8 \cdot 10^{-14}$	6,0
BOVOC442	$2,1 \cdot 10^{-14}$	10
BOVOC460	$6,6 \cdot 10^{-14}$	83

4.4.4 Nährstoffmangel als Streßfaktor

In der Natur ist Trockenstreß eng mit Nährstoffmangel verknüpft. Wie sich Nährstoffmangel in Form von Stickstoffmangel auf die Kohlenwasserstoffemissionen von Sonnenblumen auswirkt, wurde in einem Einzelversuch untersucht (V12.3). Da die Nahrungsversorgung der Pflanzen über ein Hydroponiksystem vollzogen wurde (s. Kap. 3.3.2), konnte das Nitrat sehr einfach quantitativ entfernt werden, ohne die Wasserversorgung zu beeinträchtigen. Die Zugabe der restlichen Nährstoffelemente in Form von 10-fach konzentrierter stickstofffreier Nährstofflösung erfolgte dann manuell in regelmäßigen Abständen (s. Kap. 3.3.2). In Abb. 4.16 und Abb. 4.17 sind die Zeit-

verläufe der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 mit Kennzeichnung der Zeitpunkte des Stickstoffzufuhrstopps und der erneuten Zugabe von Nitrat dargestellt.

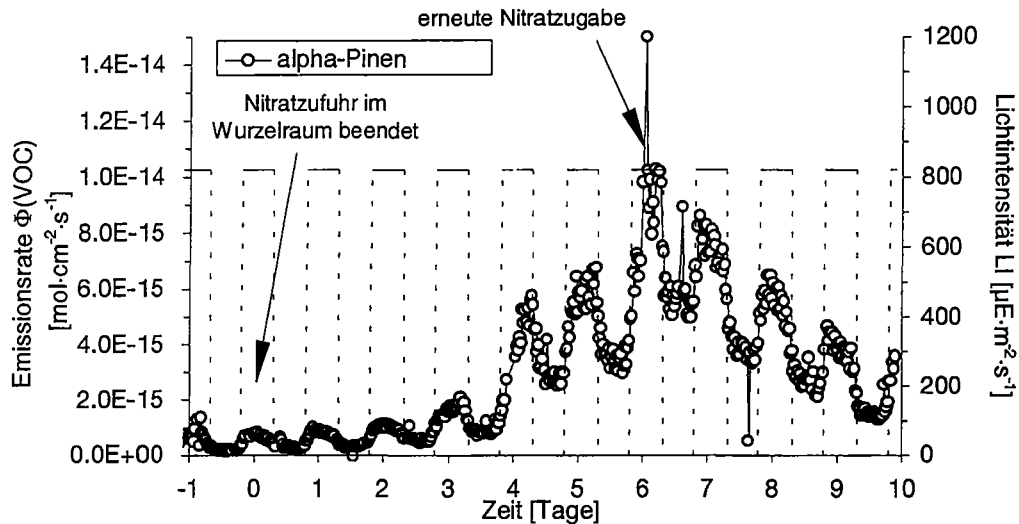


Abb. 4.16: Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen unter Stickstoffmangelbedingungen (V11.3). Nitrat wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ aus der Nährlösung entfernt, nach 6 Tagen ($t = 6$ Tage) wieder zugegeben.

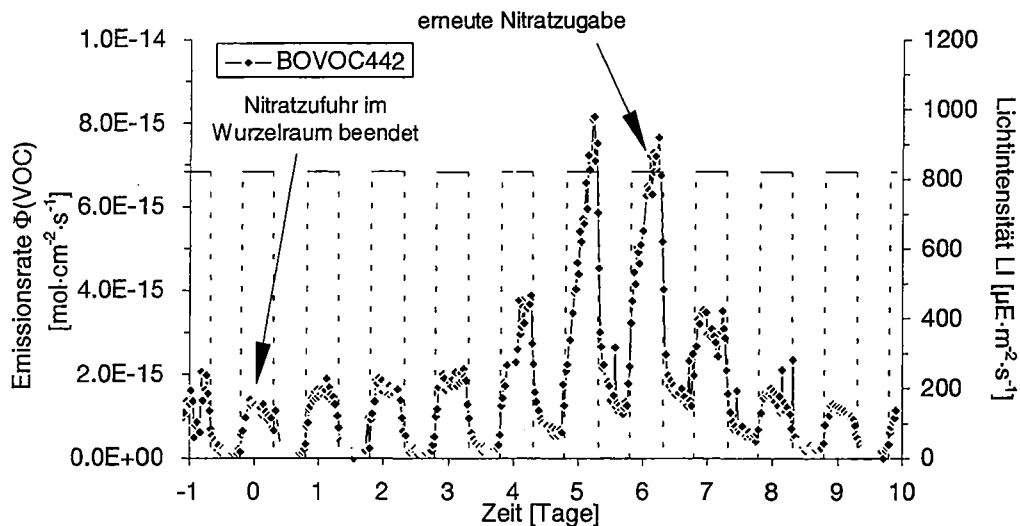


Abb. 4.17: Zeitverlauf der Emissionsraten von BOVOC442 unter Stickstoffmangelbedingungen (V11.3). Nitrat wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ aus der Nährlösung entfernt, nach 6 Tagen ($t = 6$ Tage) wieder zugegeben.

Deutlich ist zu erkennen, daß nach einer Induktionszeit von ca. drei Tagen eine längerfristige starke Erhöhung der Emissionsraten von α -Pinen und des Oxo-Kohlenwasserstoffes BOVOC442 die Folge eines Stickstoffmangels sind. Auch die Emissionen der anderen Monoterpene Sabinen, β -Pinen und Limonen und des BOVOC460 zeigten dieses Verhalten. Dagegen blieben die

Emissionsraten des Isoprens über den gesamten Zeitverlauf der Stickstoffmangelsituation nahezu konstant (s. Anhang B, Abb. 8.16).

Nach 6 Tagen unter Stickstoffmangel war noch keine Sättigung der Verstärkung der Emissionen zu beobachten. Zu diesem Zeitpunkt wurde das Nitrat wieder zur Nährlösung hinzugegeben.

Betrachtet man die zu diesem Zeitpunkt herrschenden Tagesgänge der BOVOC-Emissionen etwas näher, so deuten sie auf einen weiteren Anstieg. Während der Lichtphase mit einer konstanten Lichtintensität von $820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ fällt der starke Anstieg der Emissionsraten der BOVOCs auf. (s. Abb. 4.17). Ein ähnlicher aber nicht so ausgeprägter Verlauf kann auch für die α -Pinen-Emission beobachtet werden (s. Abb. 4.16).

Nach der erneuten Nitratzugabe reagierte die Pflanze mit einer Reduktion der Emissionsraten aller Kohlenwasserstoffe. Insgesamt verlief die Abnahme der Emissionsraten der Monoterpene langsam; wie beim Anstieg fielen jetzt die Emissionsraten ebenfalls während der Lichtphase kontinuierlich ab. Wegen der über die konstante Lichtphase variierenden Emissionsraten wurden hier nicht die Mittelwerte der $\Phi(\text{VOC})$ betrachtet, sondern die über die Zeit aufsummierten Kohlenwasserstoffflüsse. Diese wurden mit ebenfalls über den gleichen Zeitraum integrierten Emissionsraten der streßfreien Phase verglichen. Hieraus ergeben sich die in Tab. 4.14 gezeigten Werte.

Tab. 4.14: Über gleiche Zeiträume (8,5 h) aufsummierte Flußdichten $\Phi(\text{VOC})$ einer Sonnenblume unter streßfreien und unter Nahrungsmangelbedingungen. Verstärkungsfaktoren, f_i , wurden durch den Vergleich von über gleiche Zeiträume integrierten Emissionsraten vor und während der Nährstoffmangelsituation erhalten: $f_i = \frac{\Sigma\Phi(\text{VOC})_{\text{Streß}} \cdot t}{\Sigma\Phi(\text{VOC})_0 \cdot t}$.

Substanz	Emission vor Nährstoffmangel (integriert über 8,5 h) $10^{12} [\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}]$	Emission während Nährstoffmangel am 6.Tag (integriert über 8,5 h) $10^{12} [\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}]$	Verstärkungsfaktor f_i (bez. auf Integral)
Isopren	7,0	9,1	1,3
α -Pinen	17,9	270,3	15,1
Sabinen	20,1	456,2	22,7
β -Pinen	8,3	43,7	5,3
Limonen	10,7	184,9	17,3
BOVOC442	30,6	182,5	36,5
BOVOC460	41,7	377,5	9,1

4.5 Ozonexpositionsexperimente

4.5.1 Ozon als Streßfaktor

Die Auswirkung der Ozonaufnahme auf die Abgabe von VOC bei Sonnenblumen wurde bei 5 Exemplaren untersucht (V4.4, V5.4, V6.4; V7.4; V8.4, s. Tab. 4.1). Hierzu wurden unterschiedliche Ozonmengen in einem Konzentrationsbereich von 25 - 120 ppb in der Kammerluft eingestellt und die Kohlenwasserstoffkonzentrationen vor, während und nach der Exposition mitgemessen. Die hier beschriebenen Ozonexpositionsversuche wurden mit zuvor nahezu unbelasteten Pflanzen durchgeführt, d. h. in den oben angegebenen Versuchsreihen wurde die Pflanze jeweils zum ersten Mal höheren Ozonkonzentrationen ausgesetzt. Während der Anzucht wird die Luft nicht gefiltert, so daß dort geringere Ozonkonzentrationen vorliegen können. Eine Messung der Ozonkonzentration im Anzuchttraum lieferte einen Wert von ca. 30 ppb (J. WILDT, priv. Mitteilung).

Abb. 4.18 zeigt den Zeitverlauf der Kohlenwasserstoff-Emissionsraten im Versuch V4.4 während der Ozonbelastung der Pflanze mit 114 ppb Ozon (Kammerkonzentration).

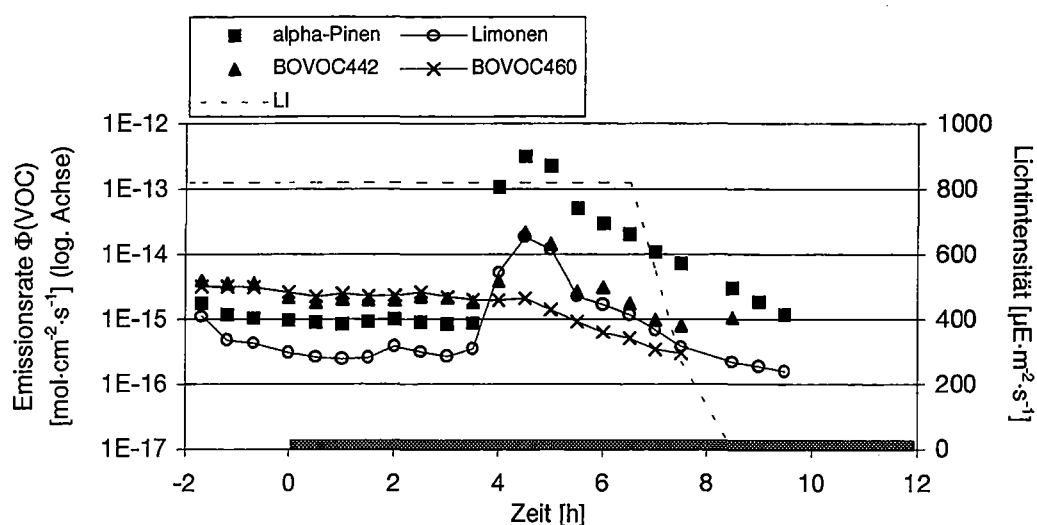


Abb. 4.18: Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen, Limonen und der BOVOCs während einer Ozonbelastung einer Sonnenblume mit 114 ppb Ozon (V4.4). Zum Zeitpunkt $t = 0$ wurde erstmalig Ozon zudosiert. Dargestellt ist der erste Tag der Exposition. Der graue Balken auf der Zeitachse symbolisiert die Dauer der Ozonzugabe.

Aus der Abbildung geht hervor, daß eine Ozonzugabe in den ersten 3 Stunden der Exposition keinen Effekt auf die Kohlenwasserstoff-Emissionsraten der Monoterpene ausübt (s. auch Anhang B; Abb. 8.4). Bei einer Ozonkonzentration von 114 ppb in der Versuchskammer wird die α -Pinen-Konzentration um 5 % ($k^{\text{O}_3} = 8,6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, s. Tabelle 2.4) die Konzentration des

Limonens um 11 % ($k^{O_3} = 2,0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; s. Tab. 2.4) reduziert. Diese Abnahmen liegen innerhalb der Meßgenauigkeit (s. Kap. 3.4.2.5).

Auffällig ist die scheinbare Abnahme der Emissionsraten bzw. der Konzentrationen der BOVOCs sofort nach Zugabe von Ozon in die Versuchskammer. Hierauf und auf andere Gasphasenreaktionen wird näher in Kapitel 4.5.2 eingegangen.

Die zum Zeitpunkt $t = -1,5 \text{ h}$ erhöhte Emissionsrate von α -Pinen und Limonen kann darauf zurückgeführt werden, daß zu diesem Zeitpunkt eine von drei Pflanzen aus der Versuchskammer entfernt wurde, so daß sich hier ein Einfluß von mechanischem Streß bemerkbar machte.

Im weiteren Verlauf fällt der starke Anstieg der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 nach 4 Stunden auf. Auch die Emissionsraten der Terpene Sabinen und β -Pinen entsprechen diesem Verhalten (s. Anhang B; Abb. 8.4). Es sind Verstärkungen der Emissionsraten bis zu einem Faktor von 300 zu verzeichnen. Zum Zeitpunkt $t = 4,5 \text{ h}$ wurde nochmals eine Pflanze aus der Kammer entfernt. Deshalb ist es denkbar, daß die beobachtete VOC-Erhöhung z. T. durch mechanischen Streßeinfluß überlagert wird. Allerdings sollte die Pflanze, die entfernt wurde, eher als die in der Kammer verbleibende Pflanze verstärkt Kohlenwasserstoffe ausstoßen. Deshalb kann der beobachtete Anstieg in erster Linie dem Einfluß von Ozon zugeschrieben werden.

Nach dem Erreichen eines Emissionsmaximums fallen die Raten kontinuierlich auf das Ausgangsniveau ab. Der zeitliche Verlauf der abnehmenden Emissionen kann auch hier, wie es zuvor bei Verletzungsstreß beobachtet wurde, mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden. Die maximalen Emissionsraten, sowie die Verstärkungsfaktoren und die berechneten Konstanten für den zeitlichen Abfall werden in Tab. 4.15 angegeben. Im Gegensatz zu den Emissionsraten der Monoterpene bleiben die Emissionsraten von BOVOC460 über den gesamten Zeitraum nahezu konstant.

Für alle Ozonexpositionsexperimente wurde zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors f_v (s. Kap. 4.4.1, G 4.2) $\Phi(\text{VOC})_0$ aus den Messungen während der Ozonzugabe vor dem Anstieg der VOC-Emissionsraten gemittelt, so daß sich der nicht berücksichtigte Gasphasenverlust der BOVOCs oder der Terpene nicht bemerkbar macht.

Tab. 4.15: Maximale Emissionsraten induziert durch Ozonstreß, Verstärkungsfaktoren, f_v , und Zeitkonstanten, k , aus einem exponentiellen Fit für die Abklingphase der Emissionsraten nach durchlaufenem Maximum unter Angabe des Korrelationskoeffizienten R^2 (V4.4; $[O_3] = 114 \text{ ppb}$).

Substanz	$k \cdot 10^4 [\text{s}^{-1}]$	R^2 (N=6)	$\Phi(\text{VOC})_{(\text{max})}$ [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	f_v
Isopren	$1,9 \pm 0,4$	0,871	$1,9 \cdot 10^{-15}$	5,1
α -Pinen	$3,9 \pm 0,4$	0,955	$3,1 \cdot 10^{-13}$	330,8
Sabinen	$5,3 \pm 0,9$	0,901	$1,3 \cdot 10^{-13}$	182,3
β -Pinen	$3,0 \pm 0,3$	0,95	$5,0 \cdot 10^{-15}$	14,6
Limonen	$3,8 \pm 0,5$	0,925	$1,8 \cdot 10^{-14}$	55,5
BOVOC442	$3,5 \pm 0,5$	0,907	$2,2 \cdot 10^{-14}$	10,4
BOVOC460	-	-	$2,0 \cdot 10^{-15}$	0,8

Ein ähnliches Bild zeigt sich in Versuch V5.4. Abb. 4.19 zeigt den zeitlichen Verlauf der Emissionsraten einiger ausgewählter Terpene für diesen Versuch.

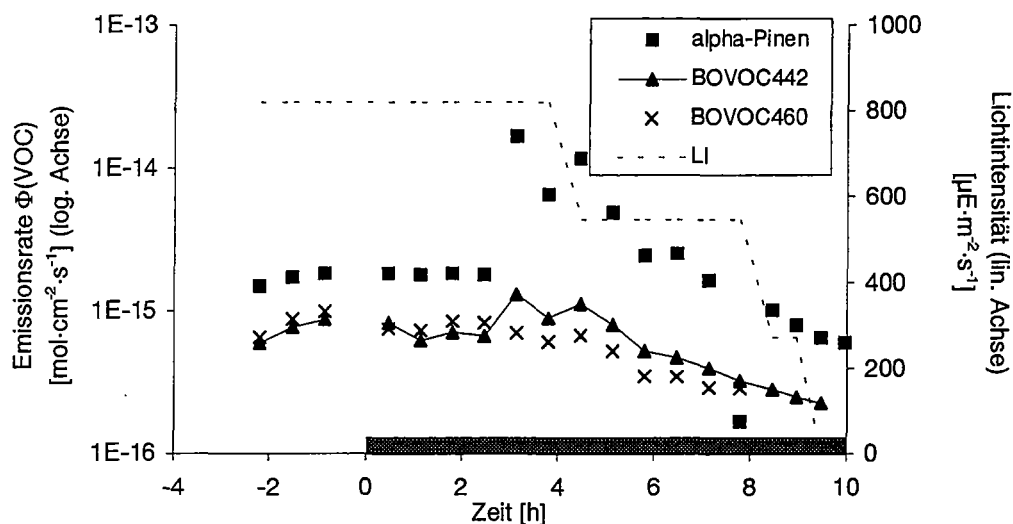


Abb. 4.19: Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen, BOVOC442 und BOVOC460 während einer Ozonbelastung einer Sonnenblume (V5.4). Zum Zeitpunkt $t=0$ wurde Ozon ($[\text{O}_3]=63$ ppb) zur Kammerluft zugegeben. Dargestellt ist der erste Tag der Exposition. Die Dauer der Zugabe von O_3 wird durch den grauen Balken auf der Zeitachse symbolisiert (LI = Lichtintensität).

Hier wurde die Pflanze einer niedrigeren Konzentration von 63 ppb Ozon ausgesetzt. Auch während dieses Versuches stiegen die Emissionsraten einiger Terpene nach ca. 3 Stunden stark an. Die Verstärkungsfaktoren und maximalen Emissionsraten sind in Tab. 4.16 angegeben.

Tab. 4.16: Maximale Emissionsraten induziert durch Ozonstreß, Verstärkungsfaktoren f_v und Zeitkonstanten, k aus einem exponentiellen Fit für die Abklingphase der Emissionsraten nach durchlaufenem Maximum unter Angabe des Korrelationskoeffizienten R^2 . (V5.4)

Substanz	$k \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	R^2 (N=8)	$\Phi_{\text{VOC(max)}}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	f_v
Isopren	-	-	$4,3 \cdot 10^{-16}$	1
α -Pinen ^{*)}	$1,5 \pm 0,22$	0,879	$1,7 \cdot 10^{-14}$	9,3
Sabinen ^{*)}	$1,3 \pm 0,21$	0,865	$1,6 \cdot 10^{-14}$	17,4
β -Pinen	$0,6 \pm 1,06$	0,842	$2,8 \cdot 10^{-15}$	2,6
Limonen ^{*)}	$1,3 \pm 0,12$	0,949	$9,5 \cdot 10^{-15}$	16,9
BOVOC442	3 Messpunkte	-	$1,3 \cdot 10^{-15}$	1,8
BOVOC460	-	-	$7 \cdot 10^{-16}$	1

^{*)} = bei der exponentiellen Korrelation der abfallenden Emissionsraten gegenüber der Zeit wurden die Emissionsraten bezüglich der abnehmenden Lichtintensität korrigiert, da 4 h nach der Ozonzugabe die Lichtintensität nur noch $550 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ betrug.

In diesem Versuch blieben die Emissionsraten des Isoprens und von BOVOC460 über die gesamte Dauer der Exposition konstant, bzw. variierten nur entsprechend der Lichtintensität, während die Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen wie in V4.4 nach einer Verzögerungszeit von ca. 3 h einen starken Anstieg aufwiesen (s. Anhang B; Abb. 8.6). Allerdings ist die absolute Erhöhung der Emissionsraten hier nicht so stark ausgeprägt wie in V4.4. Die Emissionsraten der Monoterpene erreichten Verstärkungen um Faktoren von 3 bis 17. Die Emissionsraten von BOVOC442 stiegen in V5.4 nur um 75 % an, im Gegensatz zu V4.4 bei dem eine Erhöhung um einen Faktor von 10 erfolgte. Für die Abklingphase der Emissionsraten nach dem Anstieg können die zeitlichen Verläufe wiederum mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden. Die Zeitkonstanten liegen um einen Faktor 3 - 6 niedriger als in Versuch V4.4.

In der Versuchsreihe V6.4 wurde die Sonnenblume zunächst für zwei Stunden mit nur 25 ppb Ozon belastet. Danach wurde die Zugabe für weitere 2 h ausgesetzt, dann wurde erneut Ozon zur Kammerluft hinzudosiert, so daß eine Kammerkonzentration von 100 ppb erhalten wurde.

Der Versuchsablauf unterscheidet sich im zeitlichen Profil von den anderen Ozonexpositionsexperimenten, wie es in Abb. 4.20 dargestellt ist.

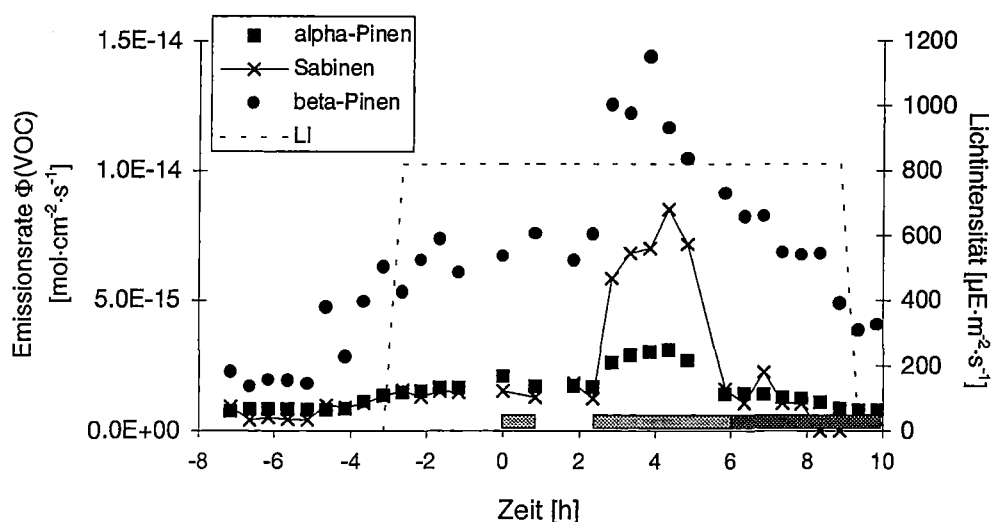


Abb. 4.20: Zeitverlauf der Emissionsraten der Monoterpene α -Pinen, Sabinen und β -Pinen während einer Ozonbelastung mit 25 (Zeitpunkt $t=0$) bzw. 100 ppb Ozon ($t=6$ h) (V6.4). Dargestellt ist der erste Tag der Exposition. Die grauen Balken auf der Zeitachse symbolisieren die Dauer der Ozonexposition, wobei die hellgraue Schraffur eine O_3 -Konzentration von 25 ppb, die dunkelgraue Schraffur eine Konzentration von 100 ppb andeuten.

Obwohl die Pflanze auch in diesem Fall nach einer Induktionszeit von ca. 3 - 4 Stunden mit einer Erhöhung der Emissionsraten der Terpene auf die erste Ozonzugabe reagiert, liegt das Maximum der Emissionsraten niedriger als in den anderen Versuchen. In diesem Versuch zeigt auch die Isopren-Emissionsrate eine Reaktion auf die Ozonbehandlung und steigt ebenfalls 4 h nach Beginn der Ozonzudosierung auf das doppelte an (s. auch Anhang B, Abb.8.6). Während die Emissionsrate von BOVOC442 denen der Monoterpene α -Pinen und Limonen folgt, bleibt die

Emissionsrate von BOVOC460 wiederum konstant (s. Anhang B, Abb. 8.8). Für die Emissionsrate des β -Pinens kann eine exponentielle Abklingkurve beobachtet werden, dagegen nehmen die Emissionsraten der anderen Substanzen zu dem Zeitpunkt sprunghaft ab, da mehr Ozon in die Kammer gegeben wurde. Dieser drastische Abfall kann nicht durch Ozonolyse erklärt werden. Die Konzentrationen von α -Pinen, Sabinen und Limonen nehmen um 20 - 50 % ab, obwohl bei einer Ozonkonzentration von 100 ppb nur 4 % (α -Pinen) bis 10 % (Limonen) dieser VOC abgebaut werden sollten. Aus diesem Grund wurde nur für β -Pinen eine Zeitkonstante k bestimmt (s. Tab. 4.17). Die maximalen Emissionsraten sowie die Verstärkungsfaktoren sind in Tab. 4.17 aufgeführt.

Tab. 4.17: Maximale Emissionsraten induziert durch Ozonstreß und Verstärkungsfaktoren f_v . Für die Abklingphase der Emissionsraten von β -Pinen wurde eine Zeitkonstante, k , aus einem exponentiellen Fit berechnet (Angabe von R^2). ($N_6.4$) ($[O_3] = 25$ ppb, nach 4 h erhöht auf 100 ppb).

Substanz	$k \cdot 10^4 [s^{-1}]$	R^2 (N=7)	$\Phi(VOC)_{max}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	f_v
Isopren	-	-	$2,1 \cdot 10^{-15}$	1,9
α -Pinen	-	-	$3,1 \cdot 10^{-15}$	1,7
Sabinen	-	-	$8,5 \cdot 10^{-15}$	5,8
β -Pinen	0,5 ($\pm 0,3$)	0,973	$1,4 \cdot 10^{-14}$	2,1
Limonen	-	-	$1,2 \cdot 10^{-15}$	1,4
BOVOC442	-	-	$4,3 \cdot 10^{-15}$	1,3
BOVOC460	-	-	$3,3 \cdot 10^{-15}$	1

Abb. 4.21 zeigt den Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 aus einem weiteren Ozonexpositionsexperimentes (V7.4)

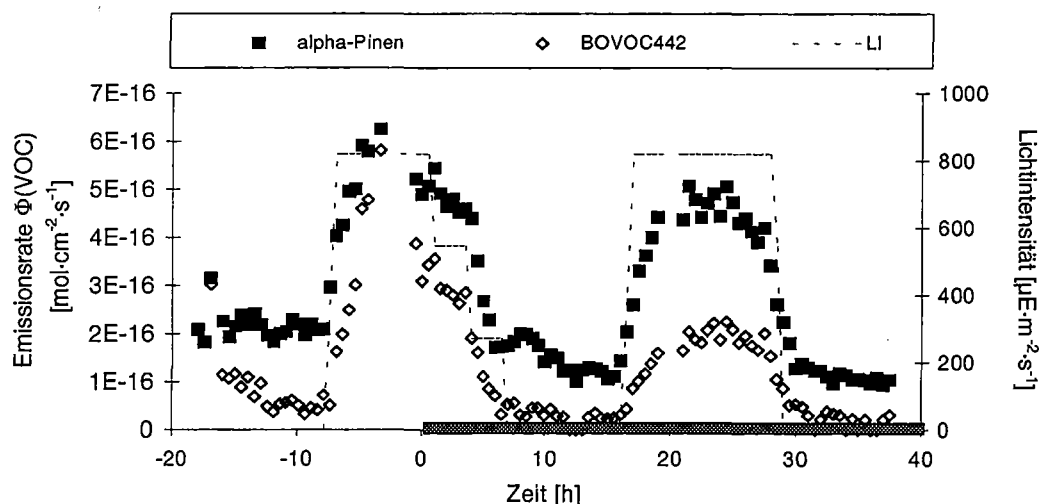


Abb. 4.21: Zeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 während einer Ozonbelastung mit $[O_3] = 74$ ppb (V7.4). Zum Zeitpunkt $t = 0$ wurde erstmalig Ozon in die Versuchskammer zugegeben. Dabei wurde gleichzeitig eine Lichtvariation durchgeführt, so daß die Lichtintensität während der ersten Stunden der Exposition verringert wurde. Der graue Balken auf der Zeitachse symbolisiert die Dauer der Ozonzugabe.

In Versuch V7.4 wurde die Ozonzudosierung von 74 ppb Ozon nach 7 Lichtstunden gestartet. Außerdem wurde an diesem Tag die Lichtintensität mit zunehmender Zeit stufenweise verringert, so daß die Pflanze nur 2 h bei einer Lichtintensität von $820 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 74 ppb Ozon ausgesetzt war. Die darauffolgenden 3 h herrschte eine Lichtintensität von $550 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, gefolgt von drei weiteren Stunden bei einer Lichtintensität von $270 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Insofern unterscheidet sich dieser Versuch von den zuvor dargestellten Tagesverläufen, in denen die Lichtintensität während der Ozonbelastung bis zum Anstieg konstant war. Wie Abb. 4.21 zeigt, kann eine verzögerte Reaktion aber auch hier während der Dunkelphase beobachtet werden. Vergleicht man die zum Zeitpunkt $t = 8 \text{ h}$ gemessenen Emissionsraten von α -Pinen mit denen der vorangegangenen Nacht, ist die Erhöhung zwar nicht signifikant. Allerdings wird nach der Ozonzugabe ein Maximum der Emissionsraten überschritten, das im Vergleich zur darauffolgenden Dunkelphase beispielsweise für α -Pinen um einen Faktor 2 höher liegt. Die Emissionsraten der Monoterpene zum Zeitpunkt $t = 8 \text{ h}$ sind im Vergleich zur mittleren Emissionsrate zwischen Zeitpunkt $t = 31 - 37 \text{ h}$ in Tab. 4.18 aufgeführt.

Tab. 4.18: Maximale Emissionsraten (Dunkelwerte) der Monoterpene aufgrund von Ozonstreß im Vergleich zu Emissionsraten, die in der nachfolgenden Nacht gemessen wurden (V7.4).

Substanz	$\Phi(\text{VOC})_0 \cdot 10^{-16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹] (nachfolgende Nacht)	$\Phi(\text{VOC})_{\text{max}} \cdot 10^{-16}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹] Nachtemission	f_v
Isopren	0,7	0,9	1,3
α -Pinen	1,0	2,0	2,0
Sabinen	< 0,1	1,9	-
β -Pinen	1,6	2,4	1,5
Limonen	0,6	1,1	1,8
BOVOC442	0,3	0,6	2
BOVOC460	<0,1	<0,1	-

Übereinstimmend mit den anderen Versuchsreihen ist aber die Konstanz der BOVOC460-Emissionsrate. Durch die geringe Steigerung der Emissionsraten während der Dunkelphase ist es schwierig den Verlauf der Abklingphase zu charakterisieren, weshalb eine Beschreibung durch eine Exponentialfunktion hier nicht sinnvoll ist.

In einem einzigen Fall, dem Versuch mit der Bezeichnung V8.4, blieb das oben beschriebene Phänomen einer zeitverzögerten streßinduzierten Kohlenwasserstoffemissionsverstärkung unter Ozonbelastung aus (s. Abb. 4.22).

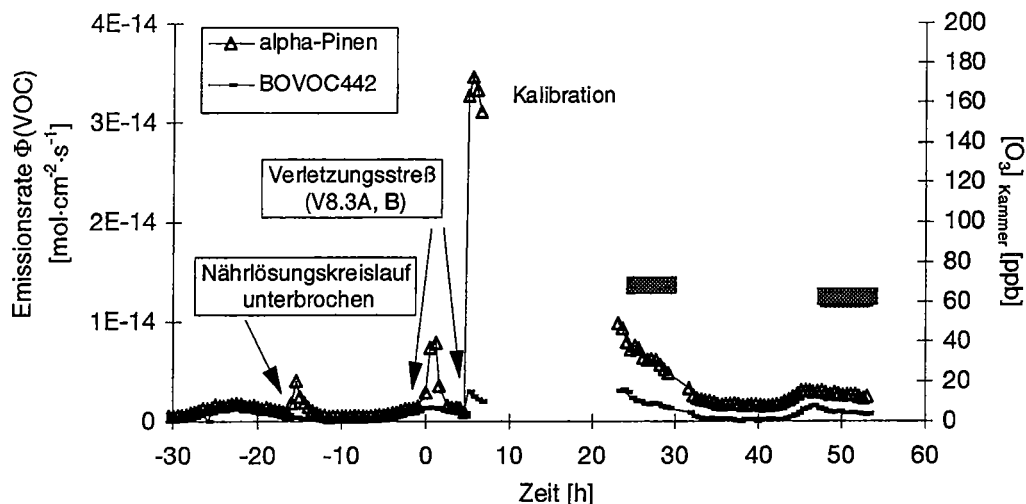


Abb. 4.22: Langzeitverlauf der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 bei der Sonnenblume 8, die vor der Ozonexposition unter Verletzungsstreß (Zeitpunkt $t = 0$) stand, und davor eine kurzfristige Versorgungsstörung erlitt (markierte Positionen im Feld, $t = -17$ h). Zum Zeitpunkt $t = 24$ h fand die erstmalige Ozonexposition mit $[O_3] = 68$ ppb statt, deren Dauer durch den 1. grauen Balken gekennzeichnet ist. In dem Zeitraum zwischen Zeitpunkt $t = 10$ h und $t = 24$ h liegen aufgrund einer Kalibration des Meßgerätes keine Daten vor. Die 2. Ozonexposition zum Zeitpunkt $t = 47$ h ist gekennzeichnet durch den 2. grauen Balken.

Es wurde hierbei eine Konzentration von 68 ppb Ozon in der Kammer eingestellt. Während der gesamten Lichtphase bei einem Strahlenfluß von $820 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, der nach Ozonzugabe weitere 7 Stunden andauerte, konnte keine erhöhte Emission festgestellt werden. Obwohl während der Expositionszeit eine konstante Lichtintensität herrschte, ist nach dem lichtbedingten Anstieg am Morgen ein kontinuierlicher Abfall der Emissionsraten aller Verbindungen (dargestellt nur α -Pinen und BOVOC442, s. Anhang B; Abb. 8.12), mit Ausnahme von β -Pinen und BOVOC460, über den Tag festzustellen. Dabei muß bedacht werden, daß die gleiche Pflanze am vorangegangenen Tag Verletzungsstreß ausgesetzt war, d. h. es wurden 2 Blätter abgeschnitten (s. V8.3A und V8.3B, Kap. 4.4.2, Abb. 4.22).

Nachdem während der Nacht ($t = 30 - 42$ h) kein Ozon zugegeben wurde, fand am nächsten Tag eine erneute Ozonzugabe (Zeitpunkt $t = 47$ h) mit einer Konzentration von 60 ppb (2. Balken, s., Abb. 4.22) statt. Außer dem auch zuvor beobachteten Gasphasenabbau von BOVOC442 und BOVOC460, tritt keine Veränderung der Emissionsraten im Laufe des 2. Expositionstages ein.

Insgesamt wurde für die hier untersuchten Pflanzen beobachtet, daß Sonnenblumen auf eine erstmalige Belastung mit Ozon mit einer verstärkten Kohlenwasserstoffemission reagieren. Dieser induzierten Response auf oxidativen Streß unterliegen vornehmlich die Emissionsraten der Terpene α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen. Zwar werden auch die Emissionsraten von BOVOC442 zum Teil erhöht, doch ist hierbei die Verstärkung längst nicht so ausgeprägt. Dagegen

werden die Emissionen von Isopren und der Oxoverbindung BOVOC460 unter Ozonstreß nicht signifikant beeinflußt.

In allen Versuchen, in denen Ozon schon am „Morgen“ zur Pflanze gegeben wurde, konnte eine reproduzierbare Induktionszeit von 3 - 4 Stunden bis zu einer sichtbaren Wirkung, d. h. einer starken Kohlenwasserstoffemissionsverstärkung beobachtet werden. Weder in Versuchen, in denen nur kurzfristige Ozonexpositionen von 1 - 2 Tagen mit zwischenzeitlichen Pausen vorlagen, noch in Versuch V6.4, in dem eine Langzeitexposition der Pflanze mit Ozon bestand, konnten außer am 1. Expositionstag erhöhte Kohlenwasserstoffemissionen registriert werden (s. Abb. 4.23).

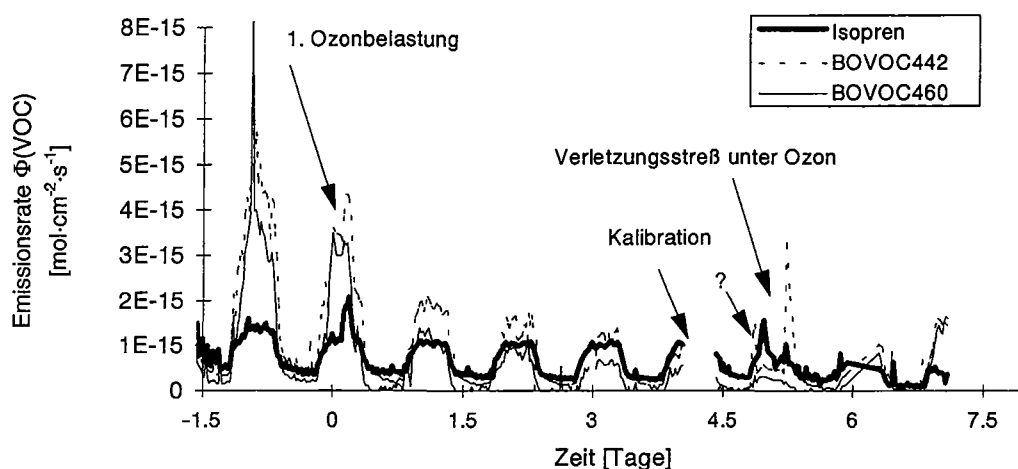


Abb. 4.23 Langzeitverlauf der Emissionsraten von Isopren und den BOVOCs einer Pflanze unter ständiger Ozonbelastung ($LI = 820 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$). Erstmalige Ozonzugabe zum Zeitpunkt $t = 0$ (V6.4). Die gekennzeichnete Position zum Zeitpunkt $t = 5,3$ h entspricht Versuch V6.3.

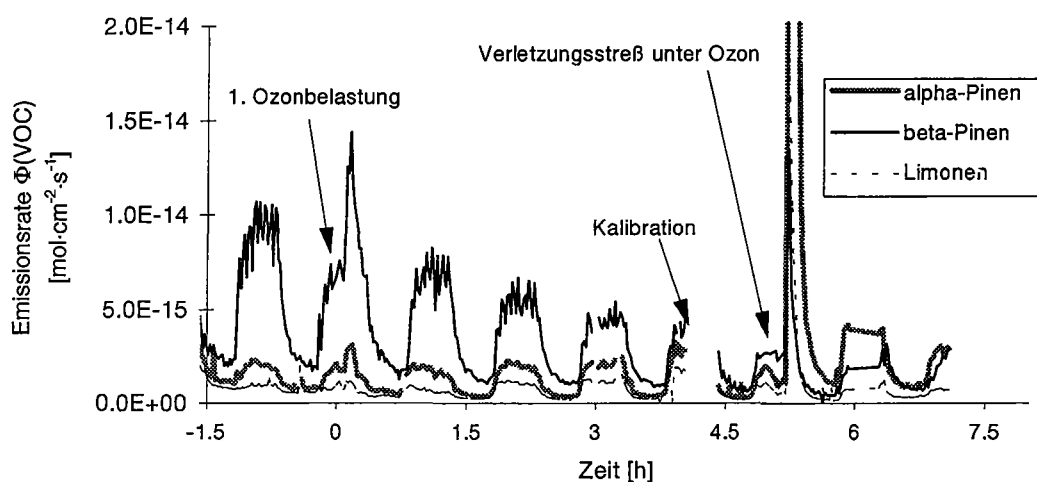


Abb. 4.24 wie Abb. 4.23 für α -Pinen, β -Pinen und Limonen.

4.5.2 Betrachtung der Gasphasenverluste der BOVOCs

Die Konzentrationen der BOVOCs (442 und 460) fielen bei fast allen Ozonexpositionsexperimenten sofort nach der Ozonzugabe signifikant ab. Aus den BOVOC-Konzentrationen vor und während der Ozonzugabe wurden Konzentrationsverhältnisse, $\frac{[\text{BOVOC}]_t}{[\text{BOVOC}]_0}$ gebildet, die in Tab. 4.19 für verschiedene Ozonexpositionsexperimente dargestellt sind. Hierbei stellt t die Aufenthaltszeit in der Kammer dar. $[\text{BOVOC}]_t$ entspricht dem Konzentrationswert während der Ozonzugabe.

Tab. 4.19: Nach Ozonzugabe beobachteter relativer Anteil der BOVOC442 und BOVOC460-Konzentrationen in der Versuchskammer. Angegeben sind die Ozonkonzentrationen und die Verhältnisse $[\text{BOVOC}]_t/[\text{BOVOC}]_0$, sowie die Aufenthaltszeit t in der Versuchskammer.

	V4.4 (nach 1.O ₃ -Exposition berechnet bei Abschalten des Ozons; t=194 s)	V4.5 (2.O ₃ -Exposition nach 4 Tagen Pause, berechnet bei Zugabe v. Ozon; t=196 s)	V5.4 (1.O ₃ -Exposition, berechnet bei Zugabe von Ozon; t=203 s)	V7.4 (1.O ₃ -Exposition, berechnet bei Zugabe von Ozon t=227 s)	V8.4 (2.O ₃ -Expositionstag, berechnet bei Zugabe von Ozon; t=202 s)
$[\text{O}_3]$ [ppb]	102	43	63	74	61
$\frac{[\text{BOVOC442}]_t}{[\text{BOVOC442}]_0}$ [%]	67,8	84,7	95,0	72,0	78,5
$\frac{[\text{BOVOC442}]_t}{[\text{BOVOC442}]_0}$ [%]	55,8	78,0	76,0	61,0	69,5

Setzt man voraus, daß die BOVOCs nur über Ozon abgebaut werden und dieser Abbau gemäß einer Reaktion pseudo-1. Ordnung abläuft, so können hieraus Geschwindigkeitskonstanten $k^{\text{O}_3}_{\text{BOVOC}}$ nach Gleichung G 4.3 bestimmt werden:

$$\frac{[\text{BOVOC}]_t}{[\text{BOVOC}]_0} = e^{-k[\text{O}_3] \cdot t} \quad \text{G 4.3}$$

wobei $[\text{BOVOC}]_t$ der BOVOC-Konzentration nach einer Aufenthaltsdauer t , $[\text{BOVOC}]_0$ der BOVOC-Konzentration vor der Ozonzugabe entspricht.

Z. T. wurden zur Bestimmung dieser Geschwindigkeitskonstanten auch Messungen verwendet, die nicht am 1. Expositionstag stattfanden (s. Tab. 4.19; V4.5 und V8.4) und deshalb im obigen Kapitel (4.5.1) nicht gezeigt wurden. Die entsprechenden Versuchsbedingungen sind jeweils in Tab. 4.19 angegeben.

Hieraus ergeben sich Geschwindigkeitskonstanten für die Ozonolyse von BOVOC442 von $(0,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-15}$ und BOVOC460 von $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-15} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$, wobei sich die Fehlergrenzen der k -Werte aus dem Fehler der Konzentrationsbestimmungen von O_3 und VOC ergeben.

4.6 Abschätzung der OH-Radikalkonzentration in der Versuchskammer

Um die OH-Konzentration in der Versuchskammer abschätzen zu können und um einzuschätzen inwieweit Gasphasenverluste durch OH die Konzentrationen der VOC in der Kammer beeinflussen, wurde eine Einzelmessung der Konzentration von HO₂ und der Summe der Peroxyradikale, ΣRO_2 , in Versuch V6.5, einem Ozonexpositionsexperiment, von D. MIHELIC (ICG2²) durchgeführt. Dabei beinhaltet die Summe ΣRO_2 alle organischen Peroxyradikale außer HO₂.

Die Messung der Peroxyradikalkonzentration wurde mittels MIESR³-Methode vorgenommen (MIHELIC et al., 1985). Zusätzlich wurden die Konzentrationen biogener VOC, NO, NO₂, Ozon und organischer wasserlöslicher Hydroperoxide (ROOH) bestimmt. Die Versuchsbedingungen während dieses Versuchs, sowie die gemessenen Spurenstoffkonzentrationen sind in Tab. 4.20 zusammengefaßt.

Tab. 4.20: Versuchsbedingungen und gemessene Spurenstoffkonzentrationen während eines Ozonexpositionsversuches (V6.5). In der 3. Spalte sind die relativen Ausbeuten von OH aus der Ozonolyse von Terpenen angegeben (s. Auch Tab. 2.4, Kap. 2.3.1.2).

Bedingungen		
T	25,2 °C	
Lichtintensität	820 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	
Aufenthaltszeit in der Kammer	200 s	
Spurenstoffspezies	steady-state Konzentration in der Versuchskammer	α^{OH} Ausbeuten für OH aus der Ozonolyse der Terpene
Ozon	40 ppb	
NO	83 ppt	
NO ₂	1,7 ppb	
H ₂ O	2,19 %	
Isopren	36,8 ppt	0,68 ^{a)}
α -Pinen	72,8 ppt	0,85 ^{b)}
Sabinen	59,5 ppt	0,26 ^{b)}
β -Pinen	111 ppt	0,35 ^{b)}
Limonen	36,6 ppt	0,86 ^{b)}
BOVOC442	20,5 ppt	1,0 ^{**)}
BOVOC460	13 ppt	1,0 ^{**)}
Caryophyllen*)	30 ppt*)	0,06 ^{c)}
$\Sigma\text{RO}_2+\text{HO}_2$	190 ppt	
HO ₂	76 ppt	
ΣROOH (wasserlöslich)	700 ppt (Gasphasenkonzentration)	

a) PAULSON et al., 1992; b) ATKINSON et al., 1992b; c) SHU und ATKINSON, 1994

*) Caryophyllen wurde während dieses Versuches nicht mitgemessen. Es wurde eine Konzentration von 30 ppt (ohne Ozon, d. h. keine steady-state-Konzentration) für den Umsatz mit Ozon angenommen, um eine Obergrenze von OH zu berechnen.

**) Für die BOVOCs wurde eine Ausbeute α^{OH} von 1 angenommen.

² ICG2 = Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2, Forschungszentrum Jülich

³ Matrix-Isolation-Elektronen-Spin-Resonanz

In der Versuchskammer ist die Photolyse von Ozon durch kurzwelliges Licht ($\lambda \leq 310$ nm) (s. Reaktion R 2.1; und Kap. 3.2) als Quelle für OH-Radikale ausgeschlossen. Ansonsten ist die Photolyse von salpetriger Säure, HONO, das durch Licht mit Wellenlängen unterhalb von 400 nm in OH-Radikale und NO zerfällt, ebenfalls unwahrscheinlich, da die in die Kammer eintretende Luft mehrmals gefiltert wird. Eine unbestimmte Quelle für OH könnten Wandreaktionen unter Bildung von HONO sein, die allerdings nicht zu quantifizieren sind. Die einzige bekannte Quelle für OH-Radikale in der Expositionskammer ist die Ozonolyse von Kohlenwasserstoffen.

Andererseits werden OH-Radikale durch die Umwandlung von HO₂-Radikalen in der Reaktion von HO₂ mit NO (s. R 2.10) und mit O₃ (s. R 4.1) gebildet und stellen daher quasi-primäre Produktionsprozesse dar.



$$k_{4.1} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ [cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ (ATKINSON et al., 1992a)}$$

Für den stationären Zustand ist die Änderung der OH-Konzentration durch die Produktions- und Verlustprozesse gegeben, die im Gleichgewicht stehen. Die Produktionsrate von OH, P_{OH} , in der Kammer ist gegeben durch:

$$P_{OH} = k_{2.10} \cdot [HO_2] \cdot [NO] + \sum k_i^{O_3} [VOC]_i \cdot [O_3] \cdot \alpha_i^{OH} + k_{4.1} \cdot [O_3] \cdot [HO_2] \quad \text{G 4.4}$$

α_i^{OH} gibt die Ausbeute für OH bei der Ozonolyse der einzelnen Kohlenwasserstoffe, $[VOC]_i$, an. Die Werte sind für die gemessenen VOC in Tab. 4.20 (3. Spalte) angegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_i^{O_3}$ entsprechen den Werten in Tabelle 2.4. Für die nicht identifizierten BOVOCs wurden die in Kap. 4.5.2 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Ozon eingesetzt und eine OH-Ausbeute von $\alpha^{OH} = 1$ angenommen, so daß sich für die Produktion von OH aus den gemessenen VOC eine Obergrenze ergibt.

β -Caryophyllen wurde in diesem Versuch nicht mitgemessen. Aufgrund seiner hohen Reaktivität gegenüber Ozon ergibt sich ein erheblicher Umsatz mit Ozon, und damit möglicherweise eine effektive OH-Bildung bei der Ozonolyse. Daher wurde β -Caryophyllen mit einer Konzentration von 30 ppt berücksichtigt, die für den Umsatz mit Ozon zur Verfügung steht. Eine Konzentration von 30 ppt sollte repräsentativ sein, betrachtet man mittlere Emissionsraten, die bei Sonnenblumen ohne Ozonbelastung beobachtet wurden (s. Kap. 4.1; Tab. 4.2).

Entsprechend Gleichung G 4.4 ergibt sich so eine Gesamtproduktionsrate für OH von $3,7 \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, wobei die Hauptquelle mit einem Anteil von 85 % die Umwandlung von HO₂ in OH über die Reaktion mit NO ist. Durch die Ozonolyse der gemessenen Kohlenwasserstoffe werden lediglich knapp 5 % der OH-Radikale produziert.

Die Verlustprozesse für OH sind durch mehrere Reaktionen gegeben: Wichtig ist die Reaktion mit CO (R 2.11), dessen Konzentration während dieses Versuches aber nicht quantifiziert wurde. Da die Luftversorgung der Versuchskammer mit Außenluft betrieben wird, wobei das CO durch die

benutzten Filter nicht effektiv entfernt wird, und das Labor in einer anthropogen belasteten Umgebung platziert ist, kann eine mittlere CO-Konzentration von 300 ppb angenommen werden. Die anderen Verlustprozesse ergeben sich aus den Reaktionen von OH mit den VOCs, mit Ozon (R 4.2), mit HO₂ (R 4.3) sowie die Reaktion von NO₂ mit OH (R 4.4). Methan ($k^{\text{OH}} = 7,0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, ATKINSON et al., 1992a) wird nicht durch den Pt-Katalysator aus der in die Kammer strömenden Luft entfernt, so daß hierfür eine Konzentration von 1,7 ppm angenommen wurde.



$$k_{4.2} = 6,7 \cdot 10^{-14} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ (Atkinson et al. 1992a) } T=298 \text{ K}$$

$$k_{4.3} = 1,1 \cdot 10^{-10} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ (Atkinson et al. 1992a) } T=298 \text{ K}$$

$$k_{4.4} = 1,2 \cdot 10^{-11} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \text{ (Atkinson et al. 1992a) bei } p=1,01 \text{ bar und } T=298 \text{ K}$$

Für die Verluste der OH-Radikale, L_{OH} , ergibt sich damit:

$$L_{\text{OH}} = k_{2.11} \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{OH}] + \sum k_i^{\text{OH}} \cdot [\text{VOC}]_i \cdot [\text{OH}] + k_{4.2} \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{OH}] + k_{4.3} \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{OH}] + k_{4.4} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{OH}] \quad \text{G 4.5}$$

Für dieses Experiment wird der größte Anteil der Verluste für OH durch die Oxidation von CO mit 50 % verursacht. Über die Reaktionen von OH mit den gemessenen Kohlenwasserstoffen gehen 22 % des OH verloren. Durch die Bildung von Salpetersäure (R 4.4) werden 14 % der OH-Radikale abgebaut. Mit den oben angegebenen Daten und den Geschwindigkeitskonstanten der VOC gegenüber OH entsprechend Tabelle 2.3 ergibt sich ein Verlustterm von $L_{\text{OH}} = 3,64 \cdot [\text{OH}]$. Für die OH-Konzentration im stationären Zustand gilt:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = P_{\text{OH}} - L_{\text{OH}} = 0 \quad \text{G 4.6}$$

und demnach:

$$[\text{OH}] = \frac{k_{2.10} \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{NO}] + \sum k_i^{\text{O}_3} [\text{VOC}]_i \cdot [\text{O}_3] \cdot \alpha_i + k_{4.1} \cdot [\text{HO}_2] \cdot [\text{O}_3]}{k_{2.11} \cdot [\text{CO}] + \sum k_i^{\text{OH}} \cdot [\text{VOC}]_i + k_{4.2} \cdot [\text{O}_3] + k_{4.3} \cdot [\text{HO}_2] + k_{4.4} \cdot [\text{NO}_2]} \quad \text{G 4.7}$$

So erhält man eine abgeschätzte OH-Konzentration von $1,0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ für den oben beschriebenen Versuch, d. h. in Gegenwart von Ozon.

Eine OH-Konzentration von $1,0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ bewirkt bei einer Aufenthaltszeit von 200 s in der Versuchskammer einen Abbau der Terpene z. B. des α -Pinens um 10 %, des gegenüber OH reaktivsten Monoterpens Limonens um 30 %. (s. auch Kap. 5.1). Wie hoch allerdings die OH-Konzen-

tration unter ozonfreien Versuchsbedingungen in der Kammer ist, kann aufgrund fehlender HO₂-Messungen unter ozonfreien Bedingungen nicht abgeschätzt werden. Solange durch Ozon keine anderen sehr viel reaktiveren Kohlenwasserstoffe emittiert werden, als die hier gemessenen, sollte die Produktionsrate für OH bei Gegenwart von Ozon eine Obergrenze darstellen. Wie sich die Ozonolyse biogener VOC auf die Bildung von HO₂-Radikalen auswirkt ist weitgehend unbekannt. Das Problem wird in Kap. 5.12 diskutiert.

Unter der Voraussetzung, daß OH-Konzentrationen auch in anderen Experimenten etwa 1·10⁷ cm⁻³ betragen, bedeutet das eine Unterschätzung der Emissionsraten um maximal 10 - 30 %.

4.6.1 Gasphasenverluste der VOC bei Ozonzugabe in die Versuchskammer

Die Ozonolyse der Terpene konnte in der oben durchgeführten Abschätzung nicht als Hauptquelle für OH-Radikale identifiziert werden. Der Anteil an der Produktion war nur 5 %. Falls aus der Ozonolyse aber auf anderem Weg eine OH-Bildung resultiert, sollte ein deutlicher Abbau der VOC-Konzentrationen nach der Zugabe von Ozon in die Kammer zu beobachten sein, außer dem, der durch die Ozonolyse verursacht wird, vorausgesetzt die Emissionsraten bleiben unter Zugabe von Ozon zunächst konstant.

Für die in Kap. 4.5.1 (s. auch Tab. 4.19) gezeigten Ozonexpositionsversuche wurden zunächst die Verluste berechnet, die auf die Ozonolysereaktionen zurückzuführen sind. Die relativen Abbaumengen ergeben sich aus dem Verhältnis :

$$\frac{[VOC]_t}{[VOC]_0} = e^{-k \cdot [O_3] \cdot t} \quad \text{G 4.8}$$

[VOC]₀ = VOC-Konzentration ohne Ozon

[VOC]_t = VOC-Konzentration mit Ozon (nach Aufenthaltsdauer t [s])

In Tab. 4.21 sind die Ozonkonzentrationen, Aufenthaltszeiten und Werte $\left(1 - \frac{[VOC]_t}{[VOC]_0}\right)$ in % für 5 Versuche angegeben.

Tab. 4.21: Berechneter relativer Abbau der Kohlenwasserstoffe durch Ozon entsprechend einer Reaktion pseudo-1.-Ordnung (s. G 4.8) für verschiedene Ozonexpositionsexperimente (s. 2. Zeile der Tabelle: Angabe der O₃-Konzentration). Angegeben ist die relative Abnahme der VOC-Konzentration als $\{1 - ([VOC]_t/[VOC]_0)\}$ in %, wobei $[VOC]_t$ = VOC-Konzentration nach einer Aufenthaltsdauer $t[s]$ in der Versuchskammer, $[VOC]_0$ = VOC-Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$, d. h. vor der Ozonzugabe.

	V4.4 (nach 1. O ₃ -Exposition; ber. Abbau bei Abschalten des Ozons; t=194 s)	V4.5 (2. O ₃ -Exposition nach 4 Tagen Pause; ber. Abbau bei Zugabe v. Ozon; t=196 s)	V5.4 (1. O ₃ -Exposition, ber. bei Zugabe von Ozon; t=203 s)	V7.4 (1. O ₃ -Exposition, ber. Abbau bei Ozonzugabe; t=227 s)	V8.4 (2. O ₃ -Expositionstag, ber. Abbau bei Ozonzugabe; t=202 s)
[O ₃] [ppb]	102	43	63	74	61
	$1 - \frac{[VOC]_t}{[VOC]_0}$ [%]	$1 - \frac{[VOC]_t}{[VOC]_0}$ [%]	$1 - \frac{[VOC]_t}{[VOC]_0}$ [%]	$1 - \frac{[VOC]_t}{[VOC]_0}$ [%]	$1 - \frac{[VOC]_t}{[VOC]_0}$ [%]
Isopren	0,6	0,2	0,4	0,5	0,4
α-Pinen	4,1	1,8	2,7	3,5	2,6
Sabinen	4,1	1,8	2,7	3,5	2,8
β-Pinen	0,7	0,3	0,5	0,6	0,5
Limonen	9,7	4,3	6,4	8,3	6,2

Um nun den beobachteten Konzentrationsabfall von Isopren, α-Pinen, Sabinen, β-Pinen und Limonen nach der Ozonzugabe zu bestimmen, wurden jeweils die Werte der Konzentrationen aus drei Messungen vor und nach der Ozonzugabe gemittelt und als Fehlergrenze die daraus erhaltene Standardabweichung angenommen (1σ). Die Daten sind in Tab. 4.22, jeweils in der 2. und 3. Spalte aufgeführt.

Aus dem Verhältnis der gemittelten Kohlenwasserstoffkonzentrationen

$$\left(\frac{[\overline{VOC}]_{mit\ O_3}}{[\overline{VOC}]_{ohne\ O_3}} \right)_{beobachtet}$$

kann die beobachtete Abnahme bestimmt werden.

Aus der Subtraktion des durch Ozon berücksichtigten Abbaus der VOC (s. Tab. 4.21), sollte dann die Abnahme resultieren, die durch die über die Ozonolyse zusätzlich gebildeten OH-Radikale, [OH]_{O₃}, verursacht wird. Aus den verbleibenden Verhältnissen (s. G 4.9):

$$\left(\frac{[\overline{VOC}]_{mit\ O_3}}{[\overline{VOC}]_{ohne\ O_3}} \right)_{beobachtet} - \left(1 - \frac{[VOC]_t}{[VOC]_0} \right) = e^{-k[OH]_{O_3} \cdot t} \quad \text{G 4.9}$$

können dann mittels der bekannten Geschwindigkeitskonstanten k_{VOC}^{OH} die zusätzlich gebildeten OH-Konzentrationen berechnet werden. Die berechneten OH-Konzentrationen, [OH]_{O₃}, sind in Tab. 4.22 in Spalte 4 angegeben. Hieraus wurde ein Mittelwert gebildet, soweit dieser >0 war und dessen Standardabweichung als Fehlergrenze angegeben.

Es wurden jeweils für die individuellen VOCs Produktionsraten für OH, P_i^{OH} , bestimmt, die nur aus der Ozonolyse resultieren. Diese sind in Spalte 4 der Tab. 4.22 dargestellt. Außerdem wurde unter Berücksichtigung der BOVOC- und Caryophyllenozonolyse eine Gesamtproduktionsrate ΣP_{OH} be-

stimmt, die jeweils in der Zeile darunter zu finden ist. Diese Gesamtproduktionsraten wurden mit einer Caryophyllenkonzentration von 30 ppt und einer OH-Ausbeute von 1 für die Ozonolyse der BOVOCs berechnet.

Tab. 4.22: Beobachtete VOC-Konzentrationen (Mittelwerte $\pm 1\sigma$) aus jeweils 3 Messungen vor und während der Ozonbelastung (Spalte 2 und 3). Produktionsraten P_i^{OH} für einzelne Substanzen, sowie die Gesamtproduktionsrate der gemessenen VOC (inc. BOVOCs und Caryophyllen), ΣP_{OH} , die sich aus der Ozonolyse ergibt (Spalte 4). In der letzten Spalte sind die OH-Konzentrationen ($[OH]_{O_3}$) angegeben, die durch Ozonolyse erzeugt werden müßten, um die beobachtete Reduktion der Konzentration der VOC abzüglich des durch Ozon verursachten Abbaus zu erklären. Die für die einzelnen Substanzen ermittelten OH-Konzentrationen wurden gemittelt. Diese mittlere, durch Ozon verursachte, OH-Konzentration ist in Spalte 5 jeweils am Ende einer jeden Versuchsbeschreibung angegeben.

Substanz	V4.4(nach 1.O ₃ -Exposition ber. beim Abschalten des Ozons; t=194 s; NO ₂ nicht gemessen)			
[O ₃] [ppb]	VOC-Mischungsverhältnis [ppt]		$P_i^{OH} \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$[OH]_{O_3} \cdot 10^6 [\text{cm}^{-3}]$
102	ohne Ozon	mit Ozon	$\{k_i \cdot [VOC]_i \cdot [O_3] \cdot \alpha_i\}$	berechnet
Isopren	18,1 $\pm$ 0,2	16,1 $\pm$ 0,1	0,97	2,6
α -Pinen	34,3 $\pm$ 3,8	29,2 $\pm$ 2,4	15,4	11
Sabinen	-	-	-	-
β -Pinen	54,1 $\pm$ 4,8	56,8 $\pm$ 5,9	10	-3,5
Limonen	9,9 $\pm$ 0,4	7,2 $\pm$ 0,5	0,8	5,8
			$\Sigma P_{OH} = \Sigma k_i \cdot [VOC]_i \cdot [O_3] \cdot \alpha_i^{OH}$ 1,7$\cdot$10⁶ [cm⁻³ · s⁻¹] (inc. BOVOCs und Caryophyllen)	$[\overline{OH}]_{O_3, \text{mittel}} = (3,9 \pm 6) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Substanz	V4.5 (2.O ₃ -Exposition, ber. bei Zugabe v. Ozon; t=196 s; NO ₂ nicht gemessen)			
[O ₃] [ppb]	VOC-Mischungsverhältnis [ppt]		$P_i^{OH} \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$[OH]_{O_3} \cdot 10^6 [\text{cm}^{-3}]$
43	ohne Ozon	mit Ozon	$\{k_i \cdot [VOC]_i \cdot [O_3] \cdot \alpha_i\}$	berechnet
Isopren	34,3 $\pm$ 18	55,6 $\pm$ 26	0,8	-2,5
α -Pinen	82,9 $\pm$ 6,4	83,8 $\pm$ 0,8	15,9	-2,5
Sabinen	99,7 $\pm$ 22,7	97,6 $\pm$ 9,3	5,8	0,7
β -Pinen	82,1 $\pm$ 3,7	88,4 $\pm$ 2,4	1,1	-4,6
Limonen	35,1 $\pm$ 1,6	33,5 $\pm$ 2,5	15,7	-0,06
			$\Sigma P_{OH} = \Sigma k_i \cdot [VOC]_i \cdot [O_3] \cdot \alpha_i^{OH}$ 6,6$\cdot$10⁶ [cm⁻³ · s⁻¹] (inc. BOVOCs und Caryophyllen)	$[\overline{OH}]_{O_3, \text{mittel}} = 0$

Fortsetzung Tab. 4.22:

Substanz	V5.4 (1. O ₃ -Exposition, ber. Bei Zugabe von Ozon; t=203 s; NO ₂ =6 ppb)			
[O ₃] [ppb]	VOC-Mischungsverhältnis [ppt]		P _i ^{OH} · 10 ⁴ [cm ³ · s ⁻¹]	[OH] _{O₃} · 10 ⁶ [cm ⁻³]
63	ohne Ozon	mit Ozon	{k _i · [VOC] _i · [O ₃] · α _i }	berechnet
Isopren	16,4±0,9	16,7±0,03	0,6	-1,3
α-Pinen	68,0±2,9	70,4±0,5	19,1	-5,6
Sabinen	36,3±0,9	33,5±2,6	3,1	2,3
β-Pinen	38,7±1	41,7±3,1	0,77	-5,2
Limonen	24,1±2,3	20,2±2,5	15,8	3,2
			$\Sigma P_{OH} = \Sigma k_i \cdot [VOC]_i \cdot [O_3] \cdot \alpha_i^{OH}$ 3,8 · 10⁶ [cm⁻³ · s⁻¹] (inc. BOVOCs und Caryophyllen)	$\overline{[OH]}_{O_3, mittel} = 0 \text{ [cm}^{-3}\text{]}$
Substanz	V7.4 (1. O ₃ -Exposition, ber. Bei Ozonzugabe; t=227 s; NO ₂ =4,6 ppb)			
[O ₃] [ppb]	VOC-Mischungsverhältnis [ppt]		P _i ^{OH} · 10 ⁴ [cm ³ · s ⁻¹]	[OH] _{O₃} · 10 ⁶ [cm ⁻³]
74	ohne Ozon	mit Ozon	{k _i · [VOC] _i · [O ₃] · α _i }	berechnet
Isopren	17,1±6,4	16,7±0,8	0,7	0,7
α-Pinen	35,2±1,6	34,2±2	11,6	0
Sabinen	17,6±2,2	20,4±1,2	1,8	-6,6
β-Pinen	29,5±1,8	33,2±3,9	0,7	-6,8
Limonen	11,0±0,7	11,0±1,1	8,5	-2,0
			$\Sigma P_{OH} = \Sigma k_i \cdot [VOC]_i \cdot [O_3] \cdot \alpha_i^{OH}$ 4,3 · 10⁶ [cm⁻³ · s⁻¹] (inc. BOVOCs und Caryophyllen)	$\overline{[OH]}_{O_3, mittel} = 0 \text{ [cm}^{-3}\text{]}$
Substanz	V8.4 (2. O ₃ -Expositionstag, nach, bei Ozonzugabe; t=202 s; NO ₂ nicht gemessen)			
[O ₃] [ppb]	VOC-Mischungsverhältnis [ppt]		P _i ^{OH} · 10 ⁴ [cm ³ · s ⁻¹]	[OH] _{O₃} · 10 ⁶ [cm ⁻³]
61	ohne Ozon	mit Ozon	$\Sigma k_i \cdot [VOC]_i \cdot [O_3] \cdot \alpha_i$	berechnet
Isopren	51,9±0,1	66,1±3,2	1,7	-11,7
α-Pinen	197,8±5,5	194,1±7,7	53,7	0
Sabinen	125,2±6,6	127,5±15,4	10,3	-1,3
β-Pinen	35,9±3,8	44,1±5	0,7	-13,0
Limonen	71,7±1,3	66,2±3,6	45,5	0,5
			$\Sigma P_{OH} = \Sigma k_i \cdot [VOC]_i \cdot [O_3] \cdot \alpha_i^{OH}$ 9,1 · 10⁶ [cm⁻³ · s⁻¹] (inc. BOVOCs und Caryophyllen)	$\overline{[OH]}_{O_3, mittel} = 0 \text{ [cm}^{-3}\text{]}$

Insgesamt muß festgestellt werden, daß innerhalb der Fehlergrenzen in 4 (V4.5; V5.4; V7.4; V8.4) von 5 Versuchen kein zusätzlicher Abbau außer dem durch Ozon gefordert werden muß. Abb. 4.25 verdeutlicht dieses mit Hilfe der berechneten mittleren OH-Konzentration als Funktion der Ozonkonzentration. Dabei wurden die in Tab. 4.22 bestimmten OH-Konzentrationen jeweils für einen Versuch gemittelt (aus den Ergebnissen der Verhältnisse der 5 betrachteten Substanzen) und die daraus erhaltene Standardabweichung als Fehlergrenzen eingetragen.

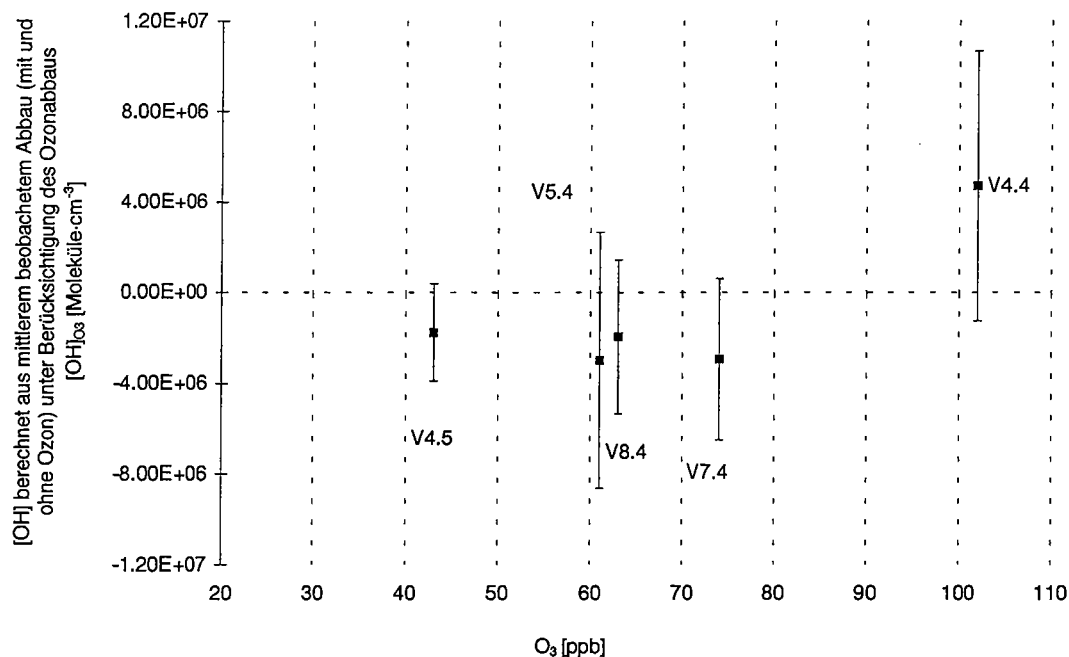


Abb. 4.25: Berechnete zusätzliche OH-Konzentration in der Versuchskammer (gemittelt über alle Substanzen), die vorliegen müßte, um einen zusätzlichen -außer durch Ozon verursachten- Abbau der VOCs zu erklären (s. Tab. 4.22) als Funktion der Ozonkonzentration. Z. T. ergeben sich negative Werte, da innerhalb der Fehlergrenzen kein Abbau feststellbar war.

Selbst in Versuch V4.4, bei dem eine mittlere zusätzlich durch Ozon erzeugte OH-Konzentration von ca. $(4 \pm 6) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ berechnet wurde, kann innerhalb der Fehlergrenzen nicht auf einen signifikanten Abbau geschlossen werden, der durch die aus der Ozonolyse entstandenen zusätzlichen OH-Radikale verursacht wird.

Da kein relevanter zusätzlicher Abbau der Kohlenwasserstoffe im Rahmen der Fehler beobachtet werden kann, muß gefolgert werden, daß keine signifikanten Mengen an OH-Radikalen zusätzlich durch die Ozonolyse gebildet werden. Ob auch ohne Ozon ein signifikanter Abbau der VOC durch OH stattfindet kann nicht entschieden werden, da die OH-Konzentration unter solchen Bedingungen nicht bekannt ist (s. oben).

Aufgrund fehlender HO₂-Daten kann für die in Tab. 4.22 dargestellten Versuche keine steady-state-OH-Konzentration angegeben werden.

Für zwei Versuche (V5.4 und V7.4) liegen NO₂-Konzentrationen vor. Diese lagen für die Versuche oberhalb von 4 ppb. Sie sind ebenfalls in Tab. 4.22 angegeben.

Wenn die über die Ozonolyse der VOC existierenden OH-Produktionsraten, ΣP_i^{OH} , (s. Tab. 4.22) in Betracht gezogen werden, so ergibt sich hieraus eine OH-Konzentration im stationären Zustand aus der Produktionsrate $P'_{\text{OH}} = \Sigma P_i^{\text{OH}}$ und der Lebensdauer τ_{OH} entsprechend Gleichung G 4.10:

$$[\text{OH}] = P'_{\text{OH}} \cdot \tau_{\text{OH}} \quad \text{G 4.10}$$

Bedingt durch die Reaktion von OH mit NO₂ (R 4.4) ist die Lebensdauer τ_{OH} der OH-Radikale kürzer als 1 s. Damit ergeben sich als Erhöhungen der OH-Konzentration aus der Ozonolyse im Mittel Werte von maximal $3,8 \cdot 10^6$ (V4) bzw. $4,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ (V7.4). Der dadurch hervorgerufene zusätzliche Abbau der VOC liegt mit 14 % schon für das gegenüber OH reaktive Limonen im Rahmen der Meßgenauigkeit.

5 Diskussion

5.1 Vergleich der Emissionsraten von Sonnenblumen unter streßfreien Bedingungen mit Literaturdaten

Die Quantifizierung der Kohlenwasserstoffflüsse ergab, daß der Hauptanteil, ca. 70 % der gemessenen Kohlenwasserstoffemissionen, bei den hier untersuchten Sonnenblumen von Monoterpenen bestritten wird. α -Pinen wird dabei mit den höchsten Emissionsraten von durchschnittlich $1 \cdot 10^{-15}$ mol·cm⁻²·s⁻¹ bzw. ca. 180 ng·g(TR)⁻¹·h⁻¹ in die Atmosphäre abgegeben (s. Tabelle 4.4). In einer ähnlichen Größenordnung werden bei den hier untersuchten Sonnenblumen zwei oxygenierte Verbindungen emittiert (BOVOC442 und BOVOC460), mit Emissionsraten um $0,9 \cdot 10^{-15}$ mol·cm⁻²·s⁻¹ bzw. 150 ng·g(TR)⁻¹·h⁻¹. Dem Sesquiterpen β -Caryophyllen muß aufgrund einer durchschnittlichen Emissionsrate von $\geq (0,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-15}$ mol·cm⁻²·s⁻¹ bzw. ≥ 160 ng·g(TR)⁻¹·h⁻¹, die vergleichbar zu der der Monoterpene ist, entsprechende Aufmerksamkeit entgegengebracht werden, vor allen Dingen im Hinblick auf die hohe Reaktivität gegenüber Ozon (s. Tab. 2.4).

Die meisten Untersuchungen, die bisher zu biogenen VOC-Emissionen durchgeführt wurden, fanden an Koniferen, d. h. Nadelbäumen, und an Laubbäumen, hierbei bevorzugt an Eichen oder Eucalyptusbäumen, statt (s. FEHSENFELD et al., 1992; TINGEY et al., 1991, dort zit. Lit.). Bei Fichten lagen die Emissionsraten einzelner Monoterpene in einem Bereich von 5 - 7000 ng·g(TR)⁻¹·h⁻¹ (SCHINDLER und KOTZIAS, 1989 und KHALIL und RASMUSSEN, 1992; s. Tab. 2.10; Kap. 2.5).

Schon bei dieser Pflanzengruppe wird deutlich, daß sich die Emissionsraten einzelner Substanzen um 3 Größenordnungen unterscheiden können. Bei den Laubbäumen liegen die Emissionsraten einzelner Monoterpene in einem Bereich von 500 - 20000 ng·g(TR)⁻¹·h⁻¹ (KHALIL und RASMUSSEN, 1992). Allerdings wurden die Messungen von KHALIL und RASMUSSEN in subtropischen Gebieten, d. h. bei höheren Temperaturen durchgeführt.

Die dritte Klasse der untersuchten Pflanzenspezies sind landwirtschaftliche Nutzpflanzen. AREY et al. (1991) und WINER et al. (1992) gingen gezielt auf die Emissionsraten von Pflanzen dieser Gruppe ein und bestimmten vorzugsweise die Emissionsraten oxygenierter Substanzen. Zudem beobachteten sie Emissionsraten der gesamten Monoterpene in einem Bereich von 20 - 800 ng·g(TR)⁻¹·h⁻¹, wobei die Messungen meistens bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C durchgeführt wurden. Einzelne Pflanzenarten, beispielsweise Lemonen, Orangen oder Baumwolle, wiesen dabei auch Emissionsraten um 1000 ng·g(TR)⁻¹·h⁻¹ auf. Pistazien und Tomaten zeigten eine extrem starke Emission von Monoterpenen, mit Raten von 12000 bis 70000 ng·g(TR)⁻¹·h⁻¹. Die während dieser Arbeit erstmals an Sonnenblumen quantifizierten Emissionsraten von Monoterpenen liegen im Vergleich dazu am unteren Ende der Emissionsskala der oben genannten Daten. Die Summe der mittleren Monoterpen-Emissionsraten liegt bei ca. 350 ng·g(TR)⁻¹·h⁻¹, wobei diese Werte alle bei einer Temperatur von 25 °C und einem Lichtfluß von 820 $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ erhalten wurden. Eine Temperaturerhöhung von 5 °C bewirkt eine Erhöhung der Emissionsraten

um ca. 85 % (s. Kap. 4.3.1; Tabelle 4.5 und 4.6), eine Erhöhung der Lichtintensität auf $1500 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ eine Erhöhung um ca. 20 % (s. Kap. 4.3.2), so daß die Gesamt-Monoterpen-Emissionsrate bei vergleichbaren Bedingungen immer noch mit $800 - 1000 \text{ ng}\cdot\text{g}(\text{TR})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ im unteren Bereich der sonst beobachteten Messungen liegt. An blühenden Sonnenblumen im Feld wurden Emissionsraten z. B. für α -Pinen zwischen 2000 und $12000 \text{ ng}\cdot\text{g}(\text{TR})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ beobachtet (A. WEDEL, pers. Mitteilung), die um 1 - 2 Größenordnungen höher liegen, wie sie bei den Laboruntersuchungen während dieser Arbeit festgestellt wurden.

Eine andere krautige Pflanzenspezies z. B. Salbei emittiert nach DEMENT et al. (1975) Campher mit Raten von 800 bis $5800^1 \text{ ng}\cdot\text{g}(\text{TR})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ bei Temperaturen zwischen 20 und 30 °C. Diese Raten liegen ebenfalls bis zu einem Faktor 40 höher, als es für einzelne Monoterpene bei den Sonnenblumen beobachtet werden konnte.

Die Emissionsraten der Sesquiterpene bei den Sonnenblumen sind vergleichbar zu Emissionsraten bei Gummibaum und Zypresse ($50\text{-}300 \text{ ng}\cdot\text{g}(\text{TR})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (s. Tab. 2.10); KHALIL und RASMUSSEN, 1992) und anderen landwirtschaftlichen Nutzpflanzen ($100 - 800 \text{ ng}\cdot\text{g}(\text{TR})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), die von WINER et al. (1992) untersucht wurden.

Alle Sonnenblumen emittierten zwei BOVOCs (BOVOC442 und BOVOC460), mit zu α -Pinen vergleichbaren Emissionsraten. In der Literatur berichten AREY et al. (1991) von der Emission des Z-3-Hexen-1-ol und Z-3-Hexenylacetat als oxygenierte Substanzen bei landwirtschaftlichen Nutzpflanzen. Ihre Emissionsraten bewegen sich in einem Bereich von $100\text{-}1300 \text{ ng}\cdot\text{g}(\text{TR})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Verglichen mit den BOVOC-Emissionsraten der Sonnenblume liegen diese z. T. in der gleichen Größenordnung z. T. aber um eine Größenordnung höher. Zu den bei den hier untersuchten Sonnenblumen beobachteten vergleichbare Emissionsraten für oxygenierte Substanzen konnten KÖNIG et al. (1995a) bei unterschiedlichen Pflanzenarten feststellen.

Insgesamt ergeben sich unter streßfreien Bedingungen für die während dieser Arbeit untersuchten Sonnenblumen um bis zu zwei Größenordnungen niedrigere Emissionsraten von Monoterpenen als bei im Feld untersuchten Pflanzen. Die Frage liegt deshalb nahe, was der Grund für solch niedrige Emissionsraten ist.

a) Verluste der Kohlenwasserstoffe durch Wandreaktionen

Wie in Kap. 3.4.3 gezeigt wurde, konnten nur im Rahmen der Meßgerätegenauigkeit liegende Wandraten von maximal 12 % für die identifizierten Kohlenwasserstoffe angenommen werden. Für Sesquiterpene muß dies jedoch noch überprüft werden.

b) Gasphasenreaktionen

Meßbare Verluste für die Kohlenwasserstoffe in der Gasphase könnten durch Abbaureaktionen mit OH-Radikalen stattfinden, wobei OH z. B. durch Vorläufersubstanzen oder durch heterogene Reaktionen an den Wandoberflächen entstehen kann. In Kapitel 4.6 wurde für ein Ozon-

¹ Im Original geben die Autoren die Emissionsraten in $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ an. Hier wurde mittels der spezifischen Trockenbiomasse der hier untersuchten Sonnenblumen die Emissionsrate umgerechnet (s. Kap. 4.1)

expositionsexperiment (V6.5) eine OH-Radikalkonzentration von $1,0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt. Hierdurch könnte ein maximaler Abbau der gemessenen VOC in der Gasphase von 10 - 32 % in Abhängigkeit von der Reaktivität der VOC erklärt werden. Um die um einen Faktor von 10-100 „zu kleinen“ Emissionsraten im Vergleich zu Literaturdaten zu erklären, müßte die OH-Konzentration um einen Faktor von 10 - 20 höher liegen, d. h. eine OH-Konzentration von $1 - 2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ vorliegen. So hohe Konzentrationen von OH-Radikalen sind allerdings unwahrscheinlich.

c) Einfluß der Pflanzenspezies

Ein drittes Argument, daß die Pflanzenart einen Einfluß auf die Größe der Emissionsraten haben könnte, kann anhand von Einzelmessungen in der Versuchskammer an anderen Pflanzenspezies, z. B. Raps, nicht bestätigt werden. Die Emissionsraten der einzelnen Substanzen lagen dabei im Wesentlichen in der gleichen Größenordnung wie bei Sonnenblumen (s. Abbildung 4.4, Kap. 4.1). Da sich die hier untersuchten Sonnenblumen mit einem Alter von 3 - 4 Wochen im vegetativen Stadium befanden, könnte allerdings das Alter der Pflanzen eine Rolle für die Höhe der Emissionsraten spielen. So fanden LERDAU et al. (1994a) bei Untersuchungen an Fichten heraus, daß die Emissionsraten der Monoterpene stark saisonabhängig sind. Dabei wurde aber eine erhöhte Emission im vegetativen Stadium festgestellt, die im Herbst nachläßt.

d) Gerätemeßfehler

Der Vergleich der Daten, die mit dem GC/FID-System erhalten wurden, mit Ergebnissen der GC/MS-Analysen zeigten, daß ein gerätespezifischer Fehler nicht der Grund für zu klein bestimmte Konzentrationen sein kann (s. Kap. 3.4.1.6). Das geht auch aus den in Tabelle 4.2 und 4.3 dargestellten Mittelwerten der Emissionsraten verschiedener Sonnenblumen hervor, die für die mit beiden Methoden, die unabhängig voneinander kalibriert wurden, analysierten Substanzen α -Pinen, Sabinen und Limonen in einem Bereich von 15 - 20 % gut übereinstimmen. Lediglich die Werte der β -Pinen-Emissionsraten liegen bei beiden Methoden um eine Größenordnung auseinander, was aber auf die Benutzung des Scrubbers zur Ozonzerstörung bei den Messungen mit dem GC/FID-System zurückzuführen war (s. Kap. 4.2 und Kap. 3.4.2.5 (Tabelle 3.8)). Zusätzlich wurden während Messungen an Raps Proben gleichzeitig mit beiden Methoden analysiert. Hieraus ergab sich eine Übereinstimmung der Konzentrationen von Tricyclen, α -Pinen, Limonen und Eucalyptol in einem Bereich von 10 - 30 %. Daher kann ein Meßfehler als Ursache für die im Vergleich zu in der Literatur gezeigten um Größenordnungen kleineren Emissionsraten hier ausgeschlossen werden.

e) mangelnder Streß

Streß, gleich welcher Art, erwies sich als erheblicher Einflußfaktor für die Höhe der Emissionsraten biogener Kohlenwasserstoffe (s. Kap. 4.4 und 4.5). Die durch Streß hervorgerufenen Erhöhungen der VOC-Abgabe belaufen sich auf 1-2 Größenordnungen. Diese Verstärkung könnte Emissionsraten im $1000 \text{ ng} \cdot \text{g}(\text{TR})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ -Bereich durchaus erklären. Obwohl die streßinduzierte Emissionserhöhung in einigen Fällen, wie z. B. Verletzung oder Ozonstreß nur

transient vorliegt, zeigen sich nachwirkend bei manchen Pflanzen darauf hin auch z. B. nachts vereinzelt höhere Emissionen (s. Kap. 4.4.1 und 4.4.2). Auch längerfristige VOC-Emissionsratenerhöhungen konnten unter Stickstoffmangel beobachtet werden, die über eine Größenordnung höher lagen als die Emissionsraten unter streßfreien Bedingungen. Zudem scheinen diese Einflüsse, außer der der Ozonexposition, auch wiederholt eine Emissionserhöhung herbeiführen zu können.

Insekten- oder Pathogenbefall, Wassermangel, pH-Wert-Schwankungen im Boden, Belastung der Pflanzen mit toxischen Spurengasen, z. B. Ozon, unregelmäßige oder mangelhafte Stickstoffverfügbarkeit sind als Streßfaktoren in der Natur oft vorhanden. Sie könnten Ursachen für wesentlich höhere Emissionsraten sein, die bei Felduntersuchungen gefunden wurden. Auch die Meßmethode selbst, z. B. der Einschluß in Teflonsäcken, könnte mechanischen Streß für die Pflanzen bedeuten.

GUENTHER et al. (1991) gehen auf dieses Problem ein und stellten bei dem Einschluß einzelner Eucalyptusblätter in Glasküvetten eine starke Erhöhung der Terpen-Emissionsraten fest, die ebenfalls auf eine Streßreaktion zurückzuführen war. Andere Autoren konnten bei der gegenseitigen Berührung der Äste bei verschiedenen Nadelbäumen bis zu 4-fach verstärkte Emissionsraten beobachten (YATAGI et al., 1995).

In der hier beschriebenen Versuchskammer können viele der genannten Streßeinflüsse während der Versuche gezielt eliminiert werden. Die konstante und ausreichende Ernährung, sowie die konstante Versorgung mit Wasser und von Photooxidantien freier Umgebungsluft könnte daher die Erklärung der niedrigen Emissionsraten unter streßfreien und konstanten Versuchsbedingungen sein.

Einerseits macht diese Tatsache deutlich, daß in der beschriebenen Versuchskammer erhaltene Ergebnisse keineswegs direkt übertragbar auf Vorgänge in der realen Vegetation sind. Gleichzeitig wird aber auch deutlich, daß es aufgrund so vielfältiger Einflüsse unabdingbar ist, eine kontrollierte Umgebung für die zu untersuchenden Abhängigkeiten der VOC-Emissionen bei Pflanzen zu schaffen, um einzelne Auswirkungen separat abschätzen zu können und hieraus übertragbare Modelle zur Beschreibung der Emissionen biogener VOCs zu entwickeln.

5.2 Modell für die Emission von Monoterpenen bei Koniferen nach TINGEY et al. (1991)

Bisher existieren Modelle zur Beschreibung oder Parametrisierung von Emissionsraten meist in Form empirisch bestimmter Algorithmen, mit denen die Abhängigkeiten der Emissionsraten bezüglich Temperatur und Lichtintensität für eine bestimmte Pflanzenspezies beschrieben werden können (FEHSENFELD et al., 1992; s. Kap. 2.5.3.). Für die Isoprenemission entwickelten z. B. GUENTHER et al. (1991, 1993, 1995) weiterführende Algorithmen, die Temperatur, Licht und relative Feuchte als Parameter beinhalten. Das einzige allgemeinere Emissionsmodell entwickelten TINGEY et al. (1991), das die Emission von Terpenen bei Koniferen beschreibt und versucht, die Ergebnisse bei Untersuchungen an Kiefern (*Pinus elliotii*) zu rekonstruieren (TINGEY

et al., 1980; 1981). Da dieses Modell bisher das einzige seiner Art ist, und eventuell auch Rückschlüsse zu den Ergebnissen dieser Arbeit gezogen werden können, wird an dieser Stelle etwas ausführlicher darauf eingegangen.

Das Modell von TINGEY et al. (1991) orientiert sich an dem in Kap. 2.1 beschriebenen Widerstandsmodell. Für die Emission von Kohlenwasserstoffen wird dabei ein innerer Widerstand bzw. Leitwert, der Mesophylleitwert (g_M) und der stomatäre Leitwert (g_S) berücksichtigt.

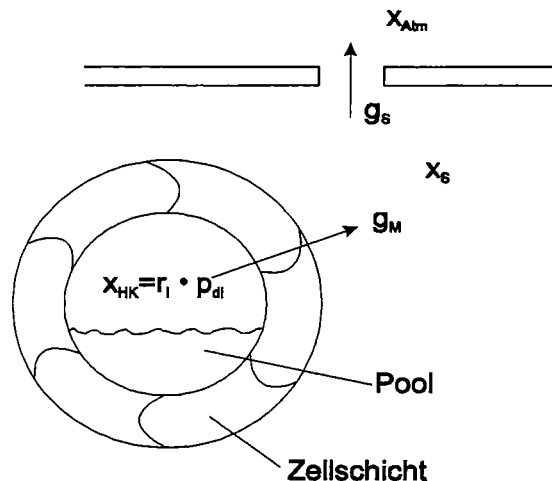


Abb. 5.1: Schema der Modellvorstellung für die Emission von Terpenen in Nadelbäumen nach TINGEY et al. (1991), x_{HK} = Gasphasenkonzentration des Terpens im Pool (Harzkanal), x_s = Gasphasenkonzentration des Terpens im substomatären Hohlraum, x_{Atm} = Konzentration in der Außenluft; r_i = Molenbruch des Terpens im flüssigen Pool; p_{di} = Sättigungsdampfdruck des Terpens i ; g_M = Mesophylleitwert, g_S = stomatärer Leitwert für das Terpen.

Von Koniferen ist bekannt, daß die Monoterpene in sogenannten Harzkanälen in der Nadel gespeichert werden. Diese Harzkanäle oder Ölkörper sind bei Nadelbäumen von einer lückenlosen Schicht von Sekretionszellen umgeben, in denen die Terpene synthetisiert werden (CROTEAU et al., 1987, STRASBURGER, 1983). Die Harzkanäle mit dem Zellsaum sind über die gesamte Nadel verteilt und entweder über Leitsysteme miteinander verbunden oder sie bilden abgeschlossene Kammern in den Nadeln (LEWINSSOHN et al., 1991).

Basierend auf dieser Vorstellung, nehmen TINGEY et al. an, daß der Terpenfluß zunächst durch den Transport vom Harzkanal über die Epithelzellschicht in den interzellulären Hohlraum bestimmt wird, von wo aus die gasförmigen Substanzen in einem zweiten Schritt über die Stomata nach außen gelangen.

Nach diesem Modell entspricht die Konzentration in der Gasphase des Pools dem Sättigungsdampfdruck der jeweiligen Substanz bei gegebener Blattemperatur in Abhängigkeit vom relativen Anteil des einzelnen Terpens im Poolgemisch, (r_i), entsprechend dem Gesetz von RAOULT. Der Übergang zwischen Harzkanalinnerem und dem substomatären Raum wird durch den in der inter-

zellulären Wasserschicht herrschenden Widerstand behindert, dessen Ausmaß mit Hilfe des Leitwertes g_M wiedergegeben wird.

Die Kohlenwasserstoffflußdichte kann dann durch die Beziehung G 5.1 berechnet werden:

$$\Phi_{\text{Terpen}} = (x_{\text{HK}} - x_{\text{ST}}) \cdot g_M, \quad \text{G 5.1}$$

wobei gilt: $x_{\text{HK}} = p_{\text{sat}} \cdot r_{\text{Terpen}}$

x_{HK} = Konzentration des Terpens in der Gasphase des Harzkanales

x_{ST} = Konzentration im substomatären Hohlraum des Blattes

p_{sat} = Sättigungsdampfdruck des Terpens bei betrachteter Temperatur

r_{Terpen} = Mischungsverhältnis bzw. Molenbruch des Terpens im flüssigen Poolgemisch

Da die die Grenzschicht bildenden Zellen zum größten Teil aus Wasser bestehen, wird die Annahme gemacht, daß der Mesophylleitwert weiter von der Diffusionsgeschwindigkeit des Terpens in Wasser (D_{Terpen}), der Zellschichtdicke als Länge des Diffusionsweges (L_e), der Löslichkeit der Substanz in Wasser (S_{Terpen}) und dem Verhältnis der Pooloberfläche zur projizierten Nadelfläche (A_{HK}/A_N) abhängt. Daraus ergibt sich ein Mesophylleitwert g_M zu

$$g_M = \frac{D_{\text{Terpen}}}{L_e} \cdot S_{\text{Terpen}} \cdot \frac{A_{\text{HK}}}{A_N} \quad \text{G 5.2}$$

D_{Terpen} = Diffusionskoeffizient des Terpens in Wasser [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

L_e = Diffusionspfadlänge, bzw. Schichtdicke der Zellen [ca. 10^{-4} cm]

S_{Terpen} = Löslichkeit des Terpens in Wasser [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]

A_{HK} = Oberfläche des Harzkanals [cm^2]

A_N = projizierte Fläche der Nadel [cm^2]

Diffusionskoeffizienten der zu betrachtenden Monoterpene in Wasser sind bisher nicht experimentell bestimmt worden. TUCKER und NELKEN (1982) entwickelten eine Berechnungsmethode für Kohlenwasserstoffe zur Abschätzung dieser Größe, die die Struktur und das Molgewicht der jeweiligen Substanzen berücksichtigt. Dabei spielt das sogenannte LeBas-Volumen eine Rolle, das spezielle Strukturelemente und die Molmasse berücksichtigt (TUCKER und NELKEN, 1982). Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgt nach Gleichung G 5.3.

$$D_{\text{Terpen}} = \frac{13,26 \cdot 10^{-5}}{(\eta_w)^{1,14}} \cdot (V_{\text{LeBas}})^{0,589} \quad \text{G 5.3}$$

V_{LeBas} = molares Volumen nach LeBas [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$] (TUCKER und NELKEN, 1982).

η_w = Viskosität von Wasser [cP]

Die in der Gleichung G 5.3 angegebene Berechnung impliziert die Ähnlichkeit der Diffusionsgeschwindigkeiten der Monoterpene, da das „LeBas-Volumen“ die einzige substanzspezifische

Größe ist. Diese hängt in erster Linie von der Molmasse der Substanz ab, die für die Monoterpene gleich ist, und zu einem kleineren Teil von der Struktur, die wiederum für die bei der Sonnenblume identifizierten Monoterpene ähnlich ist (s. Strukturformeln Anhang A). Nach Gleichung G 5.3 hängt die temperaturbedingte Diffusionsgeschwindigkeitsänderung dann in erster Linie von der Viskosität des Wassers ab, so daß daraus für alle Monoterpene neben der Ähnlichkeit der Diffusionskoeffizienten auch ähnliche Temperaturabhängigkeiten der Diffusionsgeschwindigkeiten resultieren.

In Tab. 5.1 sind für die identifizierten Terpene Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen aufgelistet, die nach Gleichung G 5.3 berechnet wurden.

Tab. 5.1: Nach TUCKER und NELKEN (1982) berechnete Diffusionskoeffizienten einiger durch Sonnenblumen emittierten Terpene bei unterschiedlichen Temperaturen.

T [°C]	D _{α-Pinen} ·10 ⁶ [cm ² /s]	D _{Sabinen} ·10 ⁶ [cm ² /s]	D _{β-Pinen} ·10 ⁶ [cm ² /s]	D _{Limonen} ·10 ⁶ [cm ² /s]	D _{Bovoc} ·10 ⁶ [cm ² /s]
17	5,6	5,6	5,6	5,5	5,5
20	6,2	6,1	6,1	6,0	6,0
25	7,0	6,9	7,0	6,9	6,9
30	7,9	7,9	7,9	7,8	7,8
34	8,8	8,7	8,8	8,5	8,5

Die temperaturabhängige Geschwindigkeitszunahme der Diffusion liefert zur prozentualen Steigerung der Emissionen einen Beitrag von ca. 2,6 %·K⁻¹. Die temperaturbedingte Zunahme des Dampfdrucks beträgt für α-Pinen z. B. 5,6 %·K⁻¹ (JORDAN, 1954). Aus der Kombination der beiden temperaturbedingten Veränderungen dieser beiden Prozesse resultiert insgesamt eine prozentuale Zunahme der Emissionsraten mit steigender Temperatur von ca. 8,5 %·K⁻¹ (s. Gleichung G 5.2). Das entspricht dem Wert, den TINGEY et al. (1981) bei Kiefern messen konnten.

Obwohl die Löslichkeit von Terpenen in Wasser in Gleichung G 5.2 mit berücksichtigt wird, gehen TINGEY et al. nicht näher auf deren Temperaturabhängigkeit ein. Das liegt auch daran, daß experimentell bestimmte HENRY-Koeffizienten von Terpenen oder Daten zur Löslichkeit dieser Substanzen in Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen nicht existieren. Es kann deshalb auch bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit und deren Einfluß auf die Steigerung der Emissionsraten mit zunehmender Temperatur keine Aussage gemacht werden. TINGEY et al. (1991) berechneten aber die relativen Zunahmen der Emissionsraten eines hypothetischen Terpenes, dessen Löslichkeit in Wasser um 20 % höher war als für α-Pinen und konnten eine Zunahme der berechneten Temperaturabhängigkeit feststellen.

Der zweite Schritt der Emission des Terpens vom substomatären Hohlraum in die Atmosphäre wird im Modell nach TINGEY in Anlehnung an die Überlegung von CAEMMERER und FARQUHAR (1981) beschrieben. Der stomatäre Leitwert des Terpens entspricht dem für die Molekülgröße der Terpene korrigierten Wasserleitwert g(H₂O) (FULLER et al. 1966, in TUCKER und NELKEN, 1982).

Danach ist die Emissionsrate für ein Terpen nach TINGEY et al. (1991) durch Gleichung G 5.4 gegeben.

$$\Phi_{\text{Terpen}} = \frac{(x_{ST} - x_{Atm}) \cdot g_{H_2O}}{3,79} \quad \text{G 5.4}$$

x_{ST} = Konzentration im substomatären Hohlraum

x_{Atm} = Konzentration außerhalb der Nadel

g_{H_2O} = stomatärer bzw. Wasserleitwert

Die Konzentration des betreffenden Kohlenwasserstoffes in der Atmosphäre (x_{Atm}) kann, wie auch der stomatäre Leitwert ($g(H_2O)$), experimentell bestimmt werden (s. Kap. 2.1). Mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen Leitwert und Flußdichte des Terpens entsprechend Gleichung G 2.4 (Kap. 2.1) kann aus diesen Daten auch auf die substomatäre Konzentration des Terpens geschlossen werden, die für den Fall der Sonnenblumen im Bereich von mehreren ppb liegt. Setzt man nun voraus, daß die Konzentration des jeweiligen Terpens in der Gasphase des Pools (x_{HK}) in einem Bereich von % (Volumen-Proz.) sein können, so muß der Mesophylleitwert g_M tatsächlich die geschwindigkeitsbestimmende Größe für die Emission darstellen.

5.3 Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Sonnenblumen-Emissionsraten mit TINGEY et al. (1991) und anderen Labormessungen

Aus dem oben dargestellten Modell resultieren z. B. für α -Pinen temperaturbedingte Emissionsratensteigerungen von $8,5 \% \cdot K^{-1}$. TINGEY et al. (1981) bestimmten temperaturbedingte prozentuale Steigerungen der Emissionsraten von α -Pinen, β -Pinen, Sabinen und β -Pellandren bei Kiefern, die einheitlich bei ca. $7 \% \cdot K^{-1}$ lagen. Diese Daten stimmen gut mit dem Modell überein.

Dagegen wurden von mehreren Autoren größere Temperaturabhängigkeiten der Emissionsraten festgestellt, die meist um 10 - 50 % höher lagen als TINGEY et al. (1981) berichten. Fast unabhängig von der Pflanzenart lagen die prozentualen Steigerungsraten für Monoterpene in einem Bereich von 9 - 12 $\% \cdot K^{-1}$. YOKOUCHI und AMBE (1984) erhielten für die Emissionsraten von α -Pinen bei Kiefern (*Pinus densiflora*) eine prozentuale Steigerungsrate von $10,8 \% \cdot K^{-1}$. STAUDT und SEUFERT (1995) beobachteten für Steineichenemissionen (*Quercus ilex*) Steigerungsraten der Emissionsraten von α -Pinen, β -Pinen und Sabinen, die für alle Substanzen einheitlich bei $12 \% \cdot K^{-1}$ lagen. Eine höhere, aber jeweils ähnliche Zunahme der Emissionsraten von α -Pinen und 1,8-Cineol konnten auch GUENTHER et al. (1991) bei Eucalyptusbäumen (*Eucalyptus globulus*) feststellen. Die prozentualen Zunahmen waren 9,4 und $10 \% \cdot K^{-1}$ für Eucalyptol und α -Pinen. Diese Werte sind alle höher, als nur durch die Erhöhung des Dampfdruckes und der Diffusionsgeschwindigkeit erklärt werden kann. Allerdings würde die Einheitlichkeit der gefundenen Steigerungsraten für das Modell von TINGEY et al. (1991) sprechen.

Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse dieser Arbeit. Die für Sonnenblumen-Emissionsraten erhaltenen temperaturbedingten Steigerungsraten fallen für die einzelnen identifizierten Kohlenwasserstoffe sehr unterschiedlich aus. In Abb. 5.2 sind die prozentualen Steigerungsraten in $\% \cdot K^{-1}$ der einzelnen Terpene für vier vergleichbare Versuche zusammenfassend dargestellt (s. auch Tab. 4.5, Kap. 4.3.1).

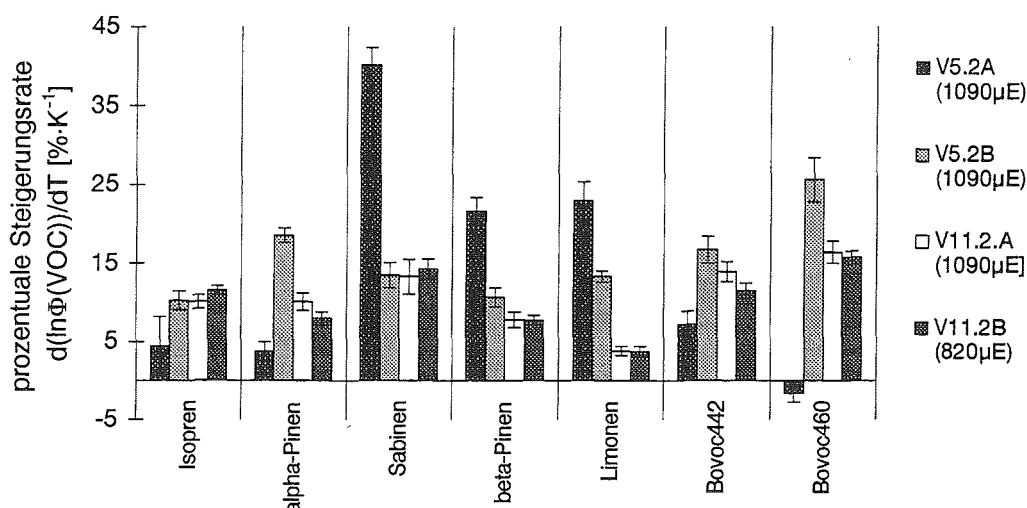


Abb. 5.2: Prozentuale Steigerungsrate $[\% \cdot K^{-1}]$ aus den Auftragungen $\ln \Phi(VOC) = f(T)$ aus vier vergleichbaren Versuchen bei Lichtintensitäten von 820 (V11.2B) und 1090 $\mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ (V5.2A, B und V11.2A)

Während jeweils eines Versuchs zeigen die Zunahmen der Emissionsraten mit steigender Temperatur für unterschiedliche Substanzen sehr deutliche Unterschiede. Die prozentualen Steigerungsrate können um einen Faktor 1,5 bis 8 variieren. Dieser Variationsbereich liegt außerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung der Flußdichten ($\pm 15\%$; s. Kap. 3.5). Die größten Unterschiede ergaben sich in Versuch V5.2A, in dem die Emissionsrate des Sabinens die mit Abstand stärkste Temperaturabhängigkeit mit $40\% \cdot K^{-1}$ besitzt. Eine Tendenz der substanzspezifischen Steigerungsrate ist aber in allen Versuchen zu verzeichnen, ausgenommen V5.2A. So fällt auf, daß die Emissionsrate von Sabinen, BOVOC442 und BOVOC460 stärker von der Temperatur abhängen als die von α -Pinen, β -Pinen und Limonen.

Die großen Unterschiede der Steigerungsrate der individuellen Substanzen können nicht mehr nur auf Dampfdruckunterschiede in einem Pool zurückgeführt werden, zumal die Verdampfungsenthalpien der genannten Terpene fast gleich sind (s. Tab. 4.6). Selbst für die von der Temperatur weniger stark abhängigen Emissionsrate von α -Pinen, β -Pinen und Limonen liegen die prozentualen Zunahmen gegenüber einer Temperaturerhöhung in Einzelfällen z. B. für die Emissionsrate von α -Pinen in V5.2B um einen Faktor 2,2 höher als es die Erhöhung des Dampfdruckes und der Diffusion allein ermöglichen würde. Das geht auch aus Tabelle 4.6 (Kap. 4.3.1) hervor, in der

die Verdampfungsenthalpien, ΔH_v , der Terpene den in den Temperaturversuchen erhaltenen mittleren „Emissionsenthalpien“ ($\Delta H_{\text{Emission}}$ aus $[\ln \Phi(\text{VOC})/d(T^{-1})]$) gegenübergestellt sind.

In anderen Untersuchungen wurde oft für die erhöhten Steigerungsraten eine temperaturbedingte Veränderung der Poolzusammensetzung verantwortlich gemacht. Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Terpenpoolgehalten und Emissionsraten gibt es bislang unterschiedliche Vorstellungen. So fanden z. B. YOKOUCHI und AMBE (1981) bei Kiefern (*Pinus densiflora*), daß die Emissionsraten der Terpene, α -Pinen, β -Pinen und β -Phellandren gut mit den Dampfdrücken, die nach dem RAOULTschen Gesetz berechnet werden können, in Einklang stehen. Auch LERDAU et al. (1994a) konnte diese Gesetzmäßigkeit für die Emissionsraten von α -Pinen und β -Pinen bei Kiefern bestätigen. Nur die dritte wichtige Komponente des Emissionsspektrums bei dieser Baumart, Δ^3 -Caren, wurde mit einer viel höheren Rate abgegeben, als es der Gehalt in den Nadeln und der Dampfdruck hätten erklären können. SCHINDLER und KOTZIAS (1989) konnten diese Theorie nicht bestätigen, als sie Terpengehalt und Emissionsraten von α -Pinen, β -Pinen, Limonen und Sabinen bei Tannen (*Picea abies*) und Douglasien (*Pseudotsuga menziesii*) verglichen.

Die Berücksichtigung des Anteils im Pool kombiniert mit der Flüchtigkeit des Terpens mag für die absolute Emissionsrate eine wichtige Rolle spielen. Eine verstärkte Temperaturabhängigkeit wäre hiermit aber nur zu erklären, wenn das Mischungsverhältnis eines Terpens im Pool durch z. B. eine temperaturbedingte verstärkte Synthese einzelner Terpene in dem Zeitraum von 2 - 3 Stunden, in dem die Temperaturerhöhung stattfand, ausreichend anstiege, so daß dieser Anteil tatsächlich in die Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten mit einfließen würde. Daß eine noch in der Gasphase bemerkbare Erhöhung eines Poolanteiles innerhalb dieses Zeitraumes existiert, muß bezweifelt werden, es sei denn in Sonnenblumen existiert nur ein kleiner Pool, der schnell ausgetauscht wird.

Denkbar wäre aber auch die temperaturabhängige Umwandlung von Terpenen im Pool selber. Die Isomerisierung könnte während der Emission oder vorher im Terpenspeicher stattfinden. So sollten dann eventuell die Emissionsraten anderer Terpene mit zunehmender Temperatur reduziert werden, es sei denn, ein stärker ansteigender Dampfdruck kompensierte die Abnahme im Pool.

Auch für eine solche These sollte die oben erwähnte Annahme gelten, daß die Emissionsratensteigerung in erster Näherung unabhängig von einer Änderung der Zusammensetzung des Pools im Zeitraum einer Temperaturerhöhung sein muß, wenn diese Änderung so klein ist, daß sie sich nicht auf die Zusammensetzung und Größe des Pools auswirkt.

Die unterschiedlichen Zunahmen der Emissionsraten mit der Temperatur könnten ebenso auf die Aktivität der in die Biosynthese involvierten Enzyme zurückzuführen sein. Eine solche Vermutung läuft darauf hinaus, daß eine verstärkte Synthese direkt die Erhöhung der Emissionsraten bewirkt. Allerdings müßte entsprechend der Enzymkinetik dann eine Sättigung bei hohen Temperaturen bzw. ein Maximum der Emissionen festgestellt werden, so wie es für die Temperaturabhängigkeit der Isoprenemission bei Eucalyptus beobachtet werden konnte (GUENTHER et al. 1991, s. auch

Kap. 2.5). Allerdings sollte die maximale Aktivität von Enzymen auf jeden Fall in einem Temperaturbereich oberhalb von 30 °C liegen.

Eine dritte Möglichkeit der Interpretation wäre ein temperaturabhängiges und substanzspezifisches Transportsystem für die einzelnen Verbindungen. Das bedeutete, daß nicht nur Konzentration, sprich Dampfdruck, Diffusion und Löslichkeit der jeweiligen Substanz bei dem Emissionsprozeß einen Einfluß hätten, sondern auch andere biochemische Prozesse.

Zusammenfassend kann für die Monoterpenemissionen bei Sonnenblumen gesagt werden, daß auch trotz relativ kleiner absoluter Emissionsraten nur der exponentielle Anstieg der Emissionsraten mit zunehmender Temperatur im Einklang mit dem Modell von TINGEY et al. (1991) und anderen Messungen an krautigen Pflanzen (z. B. DEMENT et al.(1975)) steht. Zwei wichtige Ergebnisse können aber durch das Modell nicht erklärt werden:

1. Die Steigungen aller Emissionsraten bezogen auf die Temperatur liegen um bis zu einem Faktor 3 höher als dies über die temperaturbedingte Steigerung des Dampfdrucks und der Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser der jeweiligen Verbindung erklärt werden kann.
2. Es wurden starke Unterschiede der Temperaturabhängigkeiten der Emissionsraten für die einzelnen Substanzen, trotz fast gleicher Verdampfungsenthalpie (s. Tabelle 4.6) und theoretisch gleicher Abhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur beobachtet.

5.4 Lichtabhängigkeit der VOC-Emissionsraten

TINGEY et al. (1980) konnten für die Monoterpen-Emissionsraten bei Kiefern keine Lichtabhängigkeit feststellen. Das in Kap. 5.2 vorgestellte Modell (TINGEY et al., 1991) ist daher so ausgelegt, daß die Emissionsraten der Monoterpene unabhängig von der Lichtintensität sein sollten. Die Lichtabhängigkeit von Monoterpenemissionen war bis in die jüngste Zeit im Gegensatz zu der früh erkannten lichtinduzierten Emission von Isopren nicht bekannt. YOKOUCHI und AMBE wiesen aber schon 1984 darauf hin, als sie einen Tagesgang der Monoterpenemissionen bei Kiefern (*Pinus densiflora*) beobachten konnten, der nicht auf die Temperatur zurückzuführen war. Ganz klare Zusammenhänge zwischen der Emission von Myrcen bei Tannen (*Picea sitchensis*) und der Lichtintensität beobachteten STREET et al. (1994). Sie konnten eine lineare Regression der Form $\Phi_{\text{Myrcen}} = 49,37 + 0,38 \cdot \text{LI}$, ($R^2 = 0,71$) angeben, wobei die Emissionsrate in $\text{ng} \cdot \text{g}(\text{TR})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ angegeben war und die Lichtintensität in $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Größenordnungsmäßig entspricht diese Steigung einer in Kap. 4.3.2 definierten Ausbeute von $5,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol}(\text{VOC}) \cdot \text{E}^{-1}$, die in einer ähnlichen Größenordnung liegt, wie sie für die Emissionsraten der BOVOCs bei der Sonnenblume beobachtet werden konnte. Bei den Lichtversuchen, die STAUDT und SEUFERT (1995) bei Steineichen (*Quercus ilex*) unternommen haben, lagen die Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen und β -Pinen am Tag um einen Faktor 2 höher als in der Nacht. Auch die 1993 veröffentlichte

Studie von JANSON propagiert die lichtabhängige Emission von Monoterpenen bei Koniferen. Auf 20 °C normierte Emissionsraten von α -Pinen bei Kiefern zeigten eine Tagesvariation mit einem Maximum am Mittag. JANSON weist darauf hin, daß die Abhängigkeit zwischen Terpenemission und Lichtintensität eher in einem indirekten Zusammenhang zu suchen sei, da die von ihm beobachteten Tagesverläufe in ihrem Ausmaß stark von der Jahreszeit, d. h. auch von der physiologischen Aktivität der Pflanzen abhingen.

GLEIZES et al. (1980) stellten bei Tannen fest, daß dort die Synthese von Monoterpenen nur im Licht abläuft. YAMAURA et al. (1989) beobachteten die lichtabhängige Synthese von Monoterpenen in den Drüsenhaaren der Thymianpflanze. Zudem stellten die Autoren eine verstärkte Bildung der Drüsenhaare mit zunehmender Bestrahlungsdauer fest. Die Anzahl der Drüsenhaare bei Thymian konnte dabei innerhalb eines Tages verdoppelt werden (YAMAURA et al., 1989). Sonnenblumen besitzen ebenfalls Härchen auf Blatt und Stiel, die möglicherweise das Emissionszentrum der identifizierten Monoterpene darstellen. Da SPRING et al. (1989) für Derivate von Sesquiterpenen eine lichtabhängige Synthese in Drüsenhaaren der Sonnenblume nachweisen konnten, kann vermutet werden, daß hierdurch die während dieser Arbeit beobachtete starke Lichtabhängigkeit der Sesquiterpen-Emissionsraten gegeben ist (s. Kap. 4.3.2, Abbildung 4.7). Möglicherweise kann bei den hier untersuchten Sonnenblumen ein ähnlicher Zusammenhang für die Emissionsraten der BOVOCs angenommen werden, da auch sie eine starke Lichtabhängigkeit aufwiesen.

Die in dieser Arbeit beobachteten Emissionsraten der Monoterpene α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen waren während der Dunkelphase vergleichbar zu den Raten, die bei einer Lichtintensität von $270 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ gemessen wurden. Da für die Energiegewinnung bei Pflanzen im Dunkeln andere Reaktionen ablaufen, könnte es sein, daß auch für die Emissionen der Monoterpene ohne Licht andere Mechanismen verantwortlich sind. Aufgrund der relativ hohen Emissionsraten der Monoterpene α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen im Dunkeln ist hier die Interpretation der Lichtabhängigkeit nicht so klar, wie im Fall der BOVOCs.

Falls die Synthese und die Emission der Monoterpene gekoppelt sind, sollte im Dunkeln eine schwächer ablaufende Synthese auch eine schwächere Emission bewirken, es sei denn die Monoterpene werden aus einem Pool heraus transportiert. Die im Vergleich zu den BOVOCs höher liegenden Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen während der Dunkelphase, sprechen für eine unterschiedliche Poolgröße der beiden Substanzklassen.

Emissionen von Terpenen während der Nacht hätten für die Chemie der Atmosphäre eine große Bedeutung. Durch Ozonolyse können so auch nachts Radikale entstehen. Zudem wäre die Oxidation von VOC durch NO_3 -Radikale (s. Kap. 2.3.1.3) nicht zu vernachlässigen.

Aufgrund der starken Unterschiede der Lichtabhängigkeiten der Emissionsraten einzelner Substanzen könnte bei höheren Lichtintensitäten ein Überhang von möglicherweise reaktiveren Substanzen wie z. B. Sesquiterpene oder BOVOCs entstehen.

5.5 Gekoppelter Einfluß von Temperatur und Licht auf VOC-Emissionsraten

In Kapitel 4.3.2 wurde bereits gezeigt, daß bei zunehmender Temperatur die Abhängigkeit der Terpenemissionen von der Lichtintensität zunehmen kann (s. Tabelle 4.5). Abb. 5.3 verdeutlicht dieses Phänomen anhand der Ergebnisse aus der Versuchsreihe V11.1. Dort sind die absoluten Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d(LI)$ gegen die jeweils herrschende Blattertemperatur aufgetragen (Spalte a)). In der rechten Spalte (b) wurden die Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d(LI)$ gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen.

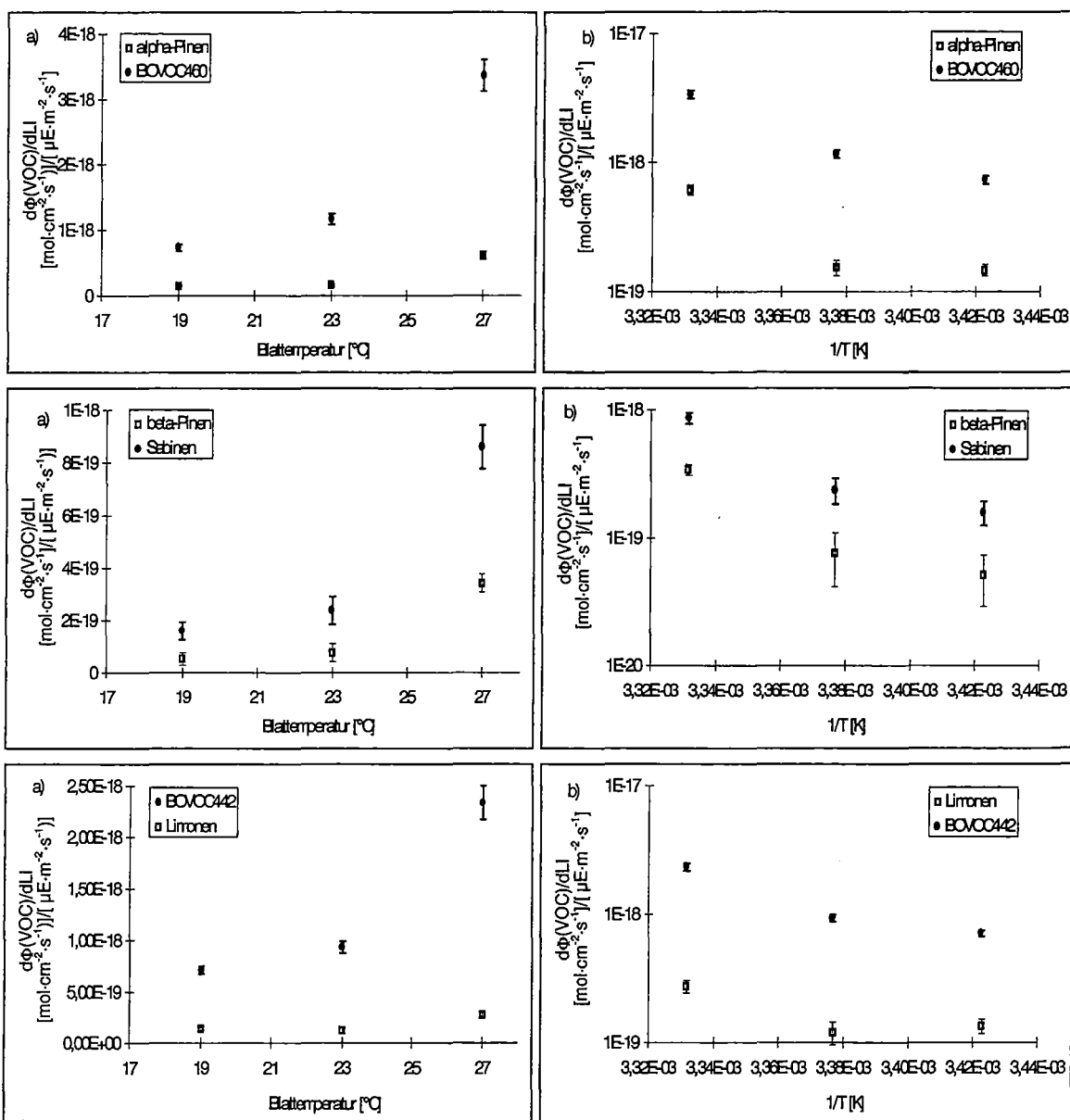


Abb. 5.3: Auftragungen der Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d(LI)$ in $[\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]/[\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ als Funktion der Temperatur a) (lineare Y-Achse) und als Funktion der inversen absoluten Temperatur b) (log Y-Achse). Die Fehlerbalken resultieren aus dem Standardfehler der linearen Regression $\Phi(\text{VOC}) = a LI + b$.

Die Auftragung der Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/dL$ gegenüber der Temperatur zeigt eine nicht lineare Beziehung zwischen der Lichtabhängigkeit und der Temperatur. Auch eine semilogarithmische Auftragung der Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d(LI)$ als Funktion der inversen Temperatur resultiert nicht in einem linearen Zusammenhang. Deutlich ist in dem betrachteten Temperaturbereich, daß Licht- einfluß und Temperatur sich anscheinend synergistisch auf die Emissionen der Terpene aus- wirken. Die geringe Anzahl der Punkte, gibt jedoch zu bedenken, daß solche Versuche statistisch weiter abgesichert werden müssen, um quantitativ interpretiert werden zu können.

In zwei vergleichbaren Versuchen (V11.1C und V5.1; $T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$) lagen die absoluten Emissions- ratensteigerungen mit zunehmender Lichtintensität um bis zu einer Größenordnung auseinander (vergl. Tab. 4.8, Kap. 4.3.2). Die Nettophotosyntheseraten ($-\Phi(\text{CO}_2)$) variierten in beiden Ver- suchen in einem Lichtbereich von 270 bis $1090\text{ }\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ zwischen $0,4$ und $1,6\cdot 10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und waren somit vergleichbar. Deshalb kann die Nettophotosyntheserate nicht der Grund für die großen Unterschiede der Abhängigkeiten sein und auch nicht unbedingt als Maß für die biologische „Kapazität“ einer Pflanze in bezug auf die VOC-Emission betrachtet werden.

Dieses Ergebnis verdeutlicht, daß für absolute Abhängigkeiten immer noch die biologische Varia- bilität eine größere Rolle spielt als die Zunahme dieser Abhängigkeit durch die Temperatur.

Umgekehrt wurden die Temperaturabhängigkeiten der Terpenemissionsraten der Sonnenblumen bei unterschiedlichen Lichtintensitäten erhalten. Die Auftragung der prozentualen Steigerungsraten aller Substanzen gegenüber der Lichtintensität (V11.2A, B, C, D, E) ergibt folgendes Bild.

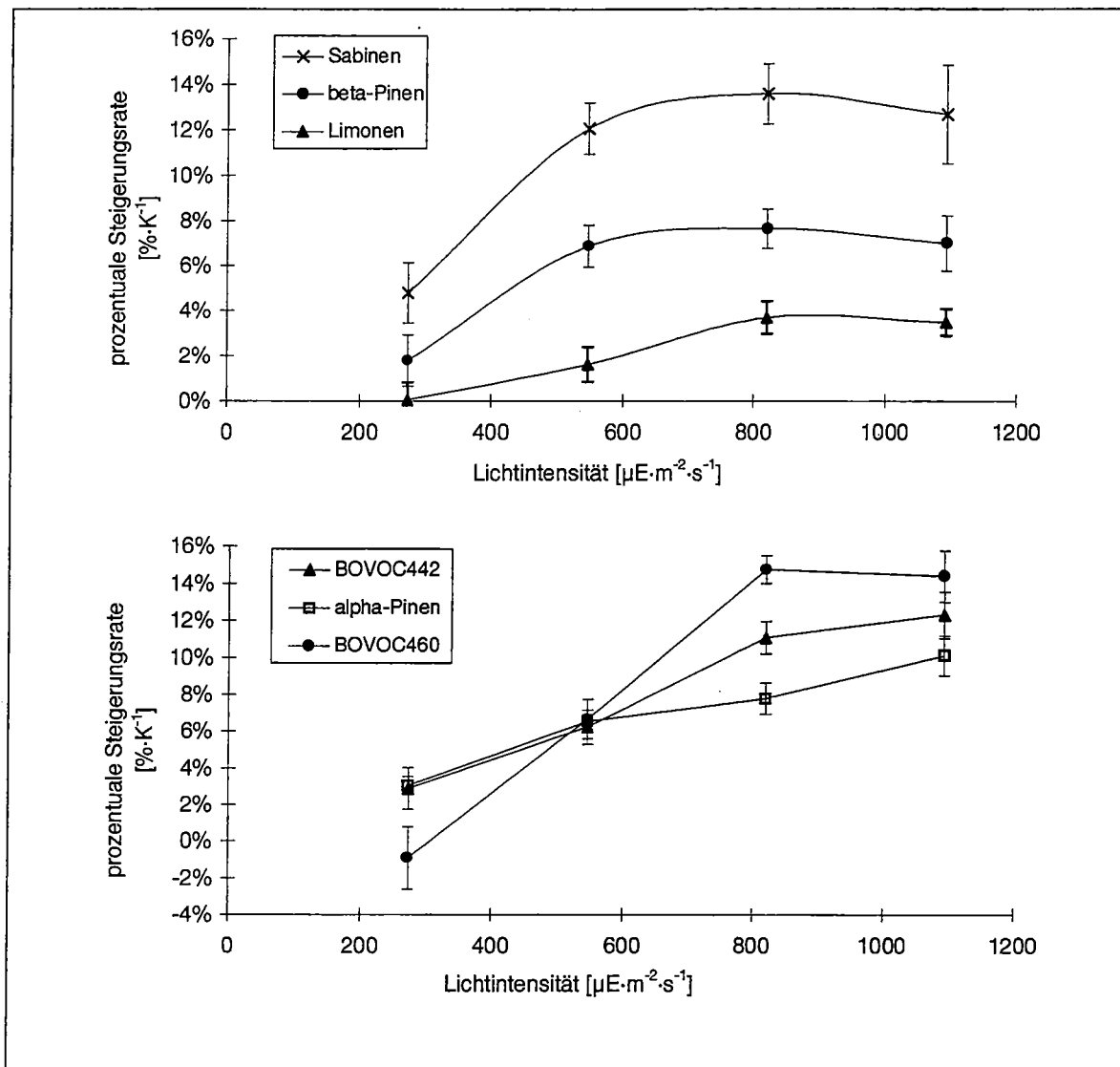


Abb. 5.4: Auftragung der prozentualen Steigerungsrate $d\Phi(\text{VOC})/dT$ [%·K⁻¹] als Funktion der Lichtintensität (Daten aus Versuchsreihe 11.2A-E). Die Fehlerbalken wurden aus den Standardfehlern der Regression $\ln \Phi(\text{VOC}) = aT + b$ gewonnen.

Man erkennt für die Monoterpen-Emissionsraten eine Sättigungskurve der Steigerungsrate bezüglich der Temperatur, die sich ab einer Lichtintensität $>500 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ kaum verändern. Die temperaturbedingten Steigungen der α -Pinen- und BOVOC442-Emissionsraten nehmen im Bereich von 270 - $1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ dagegen kontinuierlich zu.

Das beobachtete Verhalten könnte dadurch erklärt werden, daß die Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten derjenigen Terpene von der Lichtintensität nur wenig abhängt, deren Pool z. B. durch erhöhte Lichtintensität kaum in der Größe beeinflußt wird. Dies wäre bei den Verbindungen der Fall, die im Vergleich zur Emissionsmenge einen großen Substanzpool besitzen. Umgekehrt könnte sich eine stark lichtabhängige Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten bei solchen Substanzen effektiv bemerkbar machen, wenn ihr Pool in der Pflanze klein ist oder die Emission zum Teil durch die lichtbedingte Synthese bewirkt wird.

Möglicherweise muß bei einer Parametrisierung der Licht- und der Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten zwischen schattierten und voll beleuchteten Teilen einer Pflanze differenziert werden. Dies sollte auch bei Extrapolationen von Emissionsraten aus Laboruntersuchungen bedacht werden, die sich bei Abschätzungen auf den Blattflächenindex (Leaf Area Index, LAI) stützen. Hierbei wird das Verhältnis der Blattfläche zu der entsprechenden bewachsenen Bodenfläche für eine Extrapolation benutzt (z. B. LAI = 5 entspricht 5 m² Blattfläche auf 1 m² Bodenfläche)

Entsprechendes gilt für die temperaturbedingte Zunahme der Lichtabhängigkeit der Emissionsraten. In den unteren Blattebenen von Bäumen wird die Temperatur geringer sein als in den obersten bestrahlten Regionen. Die Lichteinwirkung in den unteren Blattebenen wird sowohl aufgrund des geringeren Strahlenflusses als auch aufgrund der dadurch bedingt geringeren Temperatur in zweifacher Weise eine verringerte Emission von Terpenen herbeiführen.

Mit Sicherheit lassen sich für einzelne Pflanzen oder sogar Pflanzenspezies Kurven bezüglich der Lichtabhängigkeit bestimmen, die über einen Temperaturbereich einen dreidimensionalen Zusammenhang zwischen VOC-Emissionsrate, Temperatur und Lichtintensität beschreiben.

5.6 Zusammenhänge zwischen Terpenemissions- und Transpirationsrate

Die Kopplung des Einflusses beider Parameter Temperatur und Lichtintensität zeigt sich auch in den pflanzenspezifischen Größen der Transpirationsrate ($\Phi(\text{H}_2\text{O})$) und der Nettophotosyntheserate ($\Phi(\text{CO}_2)$), da beide Größen sowohl vom Licht als auch von der Temperatur abhängen. Im folgenden werden Korrelationen zwischen den drei Größen Kohlenwasserstoffemissions-, Transpirations- und Nettophotosyntheserate näher betrachtet.

Sowohl bei einer Temperaturänderung als auch bei einer Variation der Lichtintensität über einen weiten, aber pflanzenphysiologisch sinnvollen Bereich wird der Transpirationsstrom der Pflanze verändert. Bei einer Temperaturänderung beruht diese Verstärkung primär auf der Erhöhung des Sättigungsdampfdruckes von Wasser im substomatären Hohlraum, und damit einer Beschleunigung des Flusses des Wasserdampfes durch die Stomata. Die Abhängigkeit der Transpirationsrate von der Temperatur entspricht demnach einer Exponentialfunktion nach CLAUSIUS-CLAPEYRON, wenn die Wasserdampfkonzentration außerhalb der Pflanze konstant bleibt. In der hier beschriebenen Versuchskammer wurde die Relative Feuchte jedoch durch die Transpiration der Pflanze mitbestimmt, so daß mit zunehmender Transpirationsrate die Außenkonzentration, d. h. die Kammerkonzentration des Wasserdampfes, ebenfalls erhöht wurde. Dementsprechend verlaufen die Kurven von $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ in dem hier betrachteten Temperaturbereich eher linear mit der Temperatur.

Bei der lichtbedingten Transpirationserhöhung führt primär die Vergrößerung der Stomataöffnung zu einer Erhöhung der Abgabe des Wassers bei konstantem Konzentrationsgradient, wobei unter Bedingungen schlechter Wasserversorgung eine Sättigung bei hohen Lichtintensitäten eintritt. Die

während dieser Arbeit untersuchten Sonnenblumen wurden durch ein Hydrokultursystem optimal mit Wasser versorgt.

Der Wasserverlust kann also durch beide Parameter beeinflusst werden, wobei je nach Kombination von Temperatur und Lichtverhältnissen $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ zufällig im gleichen Bereich liegen kann.

5.6.1 Variation von $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ durch Temperaturvariation

Abb. 5.5 zeigt den Verlauf der Transpirationsrate mit ansteigender Temperatur aus den Versuchen V5.2A und B.

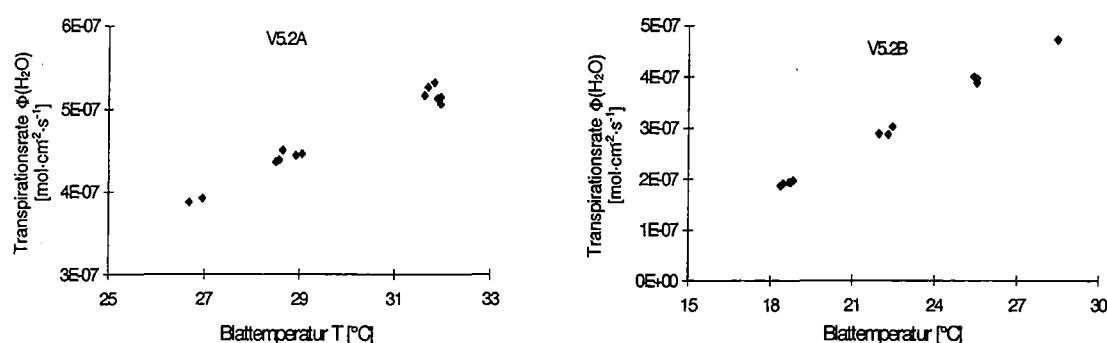


Abb. 5.5: Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ als Funktion der Temperatur aus den Versuchen V5.2A und V5.2B, Lichtintensität $1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, V5.2A ohne Ozon; V5.2B $[\text{O}_3] = 63 \text{ ppb}$.

Die Auftragungen der Kohlenwasserstoff-Emissionsraten gegenüber den Transpirationsraten aus den Temperaturvariationsversuchen ergaben für viele Substanzen gute lineare Korrelationen (s. Abb. 5.6).

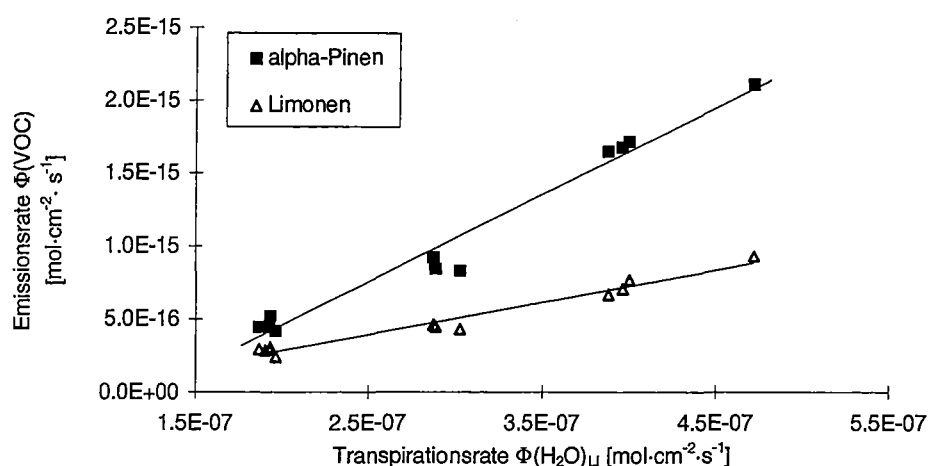


Abb. 5.6 Auftragung der Emissionsraten $\Phi_{\alpha\text{-Pinen}}$ und Φ_{Limonen} gegenüber der Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{L}}$ (V5.2B). Dabei bedeutet der Index LI bei $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{L}}$, daß die Lichtintensität während des Versuchs konstant war.

Tab. 5.2 gibt alle Ergebnisse aus den Auftragungen $\Phi(\text{VOC})$ gegen $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}$ an. Dabei bedeutet der Index LI, daß die Lichtintensität bei den einzelnen Versuchen konstant war.

Tab. 5.2: Steigungen unter Angabe des Standardfehlers aus den linearen Regressionen $\Phi(\text{VOC}) = f(\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}})$ und des Korrelationskoeffizienten R^2 . Die Variation der Transpirationsrate wurde hier über die Änderung der Temperatur erreicht.

Versuch	V3.2(GC/MS) (820 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)		V5.2A (1090 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)		V5.2B (1090 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)		V11.2.A (1090 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	
Substanz	$\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}}$ $\cdot 10^9$	R^2	$\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}}$ $\cdot 10^9$	R^2	$\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}}$ $\cdot 10^9$	R^2	$\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}}$ $\cdot 10^9$	R^2
Isopren	-	-	$1,3 \pm 0,9$	0,15	$1,5 \pm 0,2$	0,863	$1,3 \pm 0,2$	0,803
α -Pinen	$5,3 \pm 2,3$	0,52	$3,9 \pm 1,4$	0,421	$5,9 \pm 0,3$	0,973	$2,4 \pm 0,3$	0,813
Sabinen	$1,6 \pm 1,2$	0,3	42 ± 5	0,865	$3,3 \pm 0,25$	0,944	$3,09 \pm 0,5$	0,757
β -Pinen	$0,74 \pm 2$	0,14	14 ± 2	0,765	$4,1 \pm 0,4$	0,904	$1,3 \pm 0,2$	0,797
Limonen	$2,5 \pm 0,7$	0,71	$11,5 \pm 2$	0,730	$2,2 \pm 0,12$	0,969	$0,63 \pm 0,11$	0,664
BOVOC442	-	-	$3,4 \pm 0,9$	0,558	$1,9 \pm 0,2$	0,933	$6,9 \pm 0,8$	0,828
BOVOC460	-	-	$-5,8 \pm 5,2$	0,101	$2,3 \pm 0,2$	0,911	$10,4 \pm 1,3$	0,829
β -Caryophyllen	$2,5 \pm 2,6$	0,15	-	-	-	-	-	-
α -Humulen	$0,19 \pm 1,5$	0,2	-	-	-	-	-	-
Versuch	V11.2B (820 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)		V11.2C (550 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)		V11.2D (270 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)		V11.2E (Dunkel)	
Substanz	$\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}}$ $\cdot 10^9$	R^2	$\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}}$ $\cdot 10^9$	R^2	$\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}}$ $\cdot 10^9$	R^2	$\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}}$ $\cdot 10^9$	R^2
Isopren	$1,3 \pm 0,13$	0,905	$1,4 \pm 0,4$	0,504	$0,6 \pm 0,07$	0,795	$0,54 \pm 0,06$	0,673
α -Pinen	$1,7 \pm 0,3$	0,795	$1,2 \pm 0,1$	0,919	$0,7 \pm 0,1$	0,726	$2,7 \pm 0,2$	0,835
Sabinen	$3,2 \pm 0,5$	0,824	$2,5 \pm 0,3$	0,816	$0,76 \pm 0,2$	0,388	$4,2 \pm 0,6$	0,594
β -Pinen	$1,3 \pm 0,13$	0,911	$1,1 \pm 0,1$	0,889	$0,3 \pm 0,2$	0,18	$1,6 \pm 0,2$	0,609
Limonen	$0,65 \pm 0,13$	0,705	$0,27 \pm 0,12$	0,25	$-0,013 \pm 0,1$	0,0005	$0,66 \pm 0,1$	0,402
BOVOC442	$4,5 \pm 0,63$	0,836	$1,4 \pm 0,2$	0,719	$0,5 \pm 0,12$	0,503	$0,56 \pm 0,1$	0,5
BOVOC460	$7,3 \pm 0,8$	0,882	$1,8 \pm 0,4$	0,628	$0,07 \pm 0,2$	0,008	$-0,02 \pm 0,2$	0,0005

Die Steigerungen der einzelnen VOC-Emissionsraten als Funktion der Transpirationsrate unterscheiden sich in ihren absoluten Werten erheblich. Die Steigerungen in der Versuchsreihe V5.2A liegen um einen Faktor von 2 bis 13 höher als in Versuch V5.2B. Wenn die Transpirationsrate für eine Änderung der Emissionsraten der VOC ausschließlich maßgebend wäre, sollten unabhängig von der Versuchsdurchführung für gleiche Substanzen gleiche Abhängigkeiten erwartet werden. Eine solche Übereinstimmung kann für die oben gezeigten Versuche jedoch nicht beobachtet werden.

Außer daß in Versuch V5.2A und V5.2B jeweils bei unterschiedlichen Temperaturbereichen (V5.2A, $T_{\text{Ka}}=29 - 37^\circ\text{C}$; V5.2B, $T_{\text{Ka}}=17 - 32^\circ\text{C}$) gearbeitet wurde, könnte der Grund für diese Unterschiede möglicherweise im unterschiedlichen Verlauf der Nettophotosyntheserate liegen.

In Versuch V5.2A nahm die Nettophotosyntheserate mit zunehmender Temperatur ab. Es ist bekannt, daß Pflanzen Temperaturoptima bezüglich der Photosynthese bzw. der Aktivität darin involvierter Enzyme besitzen. Möglicherweise wurde bei diesem Versuch das Optimum überschritten.

Die Emissionsraten des Isoprens und der BOVOCs zeigen in Versuch V5.2B eine lineare Abhängigkeit von der Transpirationsrate. Ihre Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}$ sind mit Werten um $1 - 3 \cdot 10^{-9}$ im Vergleich zu denen der Monoterpene relativ klein. Dagegen werden für die Emissionsraten dieser Verbindungen in Versuch V5.2A, bei dem die Nettophotosyntheserate mit zunehmender Temperatur abnahm, keine Korrelationen beobachtet, was auf einen Zusammenhang zwischen Nettophotosyntheserate und der Emission der BOVOCs hindeutet, wie sie für Isopren nachgewiesen ist (GUENTHER et al., 1991) (s. Kapitel 2.5).

Die Abb. 5.7 und 5.8 zeigen Auftragungen der VOC-Emissionsraten gegenüber der Transpirationsrate aus den Versuchsreihen V11.2A bis E. Die Steigungen der Regressionsgeraden der Auftragungen können Tab. 5.2 entnommen werden.

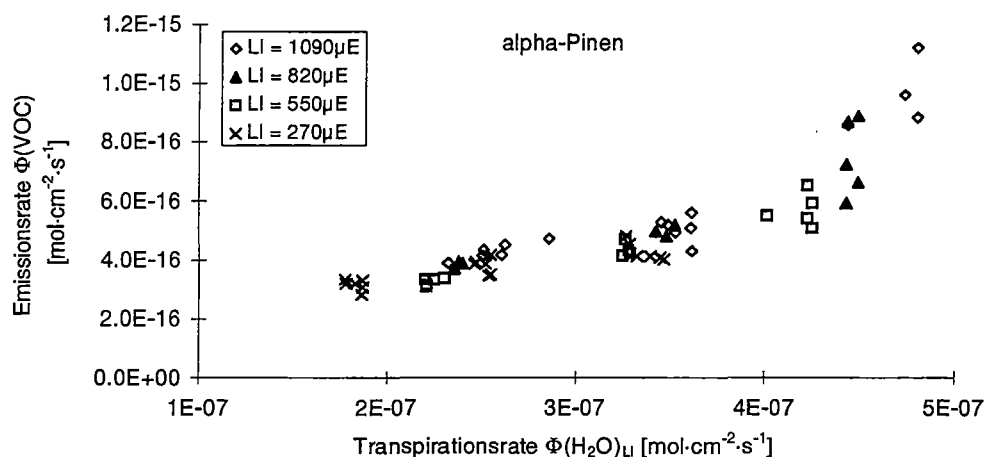


Abb. 5.7: Emissionsraten von α -Pinen als Funktion der Transpirationsrate ($\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}$), die über eine Blatttemperaturerhöhung von $19 - 27^\circ\text{C}$ variiert wurde.

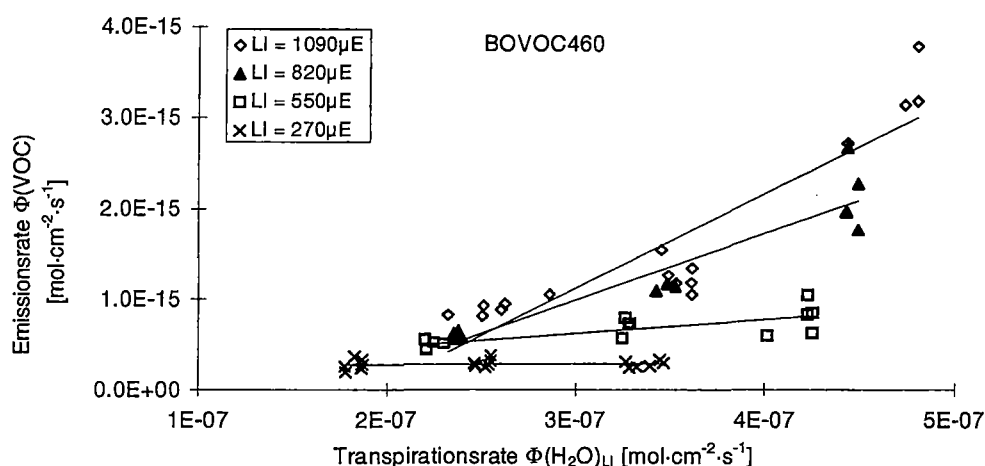


Abb. 5.8: Emissionsraten von BOVOC460 als Funktion der Transpirationsrate ($\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{LI}}$), die über eine Blattemperaturerhöhung von $19 - 27^\circ\text{C}$ variiert wurde

Die Korrelation gegenüber der Transpirationsrate zeigt Parallelen zur Abhängigkeit der Emissionsraten von der Temperatur:

Das Verhalten der Emissionsraten der BOVOCs mit steigender Transpirationsrate hebt sich gegenüber dem des α -Pinens und der anderen Monoterpene ab (s. Abb. 5.7). Während die Emissionsraten der Monoterpene in 1. Näherung gleichmäßig mit zunehmender Temperatur bzw. zunehmendem Transpirationsstrom ansteigen, zeichnet sich für die Emissionsraten von BOVOC460 ein deutlicher Einfluß der Lichtintensität ab. Erst ab einer Lichtintensität von $550 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ nimmt die BOVOC460-Emissionsrate auch mit steigender Transpirationsrate zu. Dieses Verhalten zeigen auch die Emissionsraten von BOVOC442 (s. Tab. 5.2).

Trotz guter linearer Korrelationen zwischen $\Phi(\text{VOC})$ und $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{L}}$ muß kein kausaler Zusammenhang zwischen beiden Größen bestehen. Zudem deutet sich in den Auftragungen ein nicht lineares Verhalten zu höheren Transpirationsraten an.

5.6.2 Variation von $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ durch Lichtintensitätsvariation

Die Variation der Transpirationsrate, die von einer Veränderung der Lichtintensität ausgeht, ist für die Versuchsreihen V5.1 und V11.1A-C in Abb. 5.9 dargestellt.

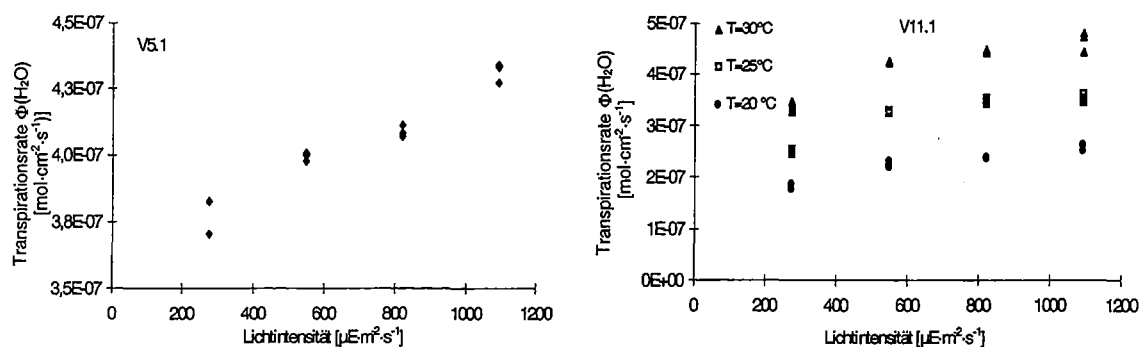


Abb. 5.9: Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{T}}$ als Funktion der Lichtintensität für die Versuche V5.1 und V11.1A, B, C. (auch hier gilt wiederum: Index T bedeutet konstante Temperatur)

Im Bereich von $270 - 1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ werden Hübe der Transpirationsrate von 20-70 % erreicht, die weniger stark ausfallen als es bei der Temperaturvariation ($17-30^\circ\text{C}$) der Fall war. Die Auftragungen der Kohlenwasserstoff-Emissionsraten gegenüber der Transpirationsrate liefern auch bei den Lichtvariationsversuchen positive Korrelationen (s. Tab. 5.3). In Versuch V11.1 deutet sich ab einer Lichtintensität von $600 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ der Beginn einer Sättigung der Transpiration bei hohen Lichtintensitäten an. Die Abhängigkeit der VOC-Emissionsraten von der Lichtintensität konnte in dem Lichtbereich von 270 bis $1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ als linear angenähert werden. Daher werden in den Auftragungen von $\Phi(\text{VOC})$ als Funktion von $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{\text{T}}$ zu höheren Transpirationsraten nicht ganz lineare Verläufe der Emissionsraten beobachtet. Tab. 5.3 faßt die Ergebnisse zusammen:

Tab. 5.3: Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d\Phi(\text{H}_2\text{O})_T$ aus den linearen Regressionen der Auftragung der Kohlenwasserstoff-Emissionsraten gegenüber der Transpirationsrate, die über die Variation der Lichtintensität zwischen 270 und 1090 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bei jeweils konstanten Temperaturen von 20, 25 und 30 °C (T_{Ka}) durchgeführt wurden.

Versuch	V1.1, T= 30 °C		V2.1, T=30 °C	
Substanz	Steigung $\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_T} \cdot 10^9$	R ²	Steigung $\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_T} \cdot 10^9$	R ²
α -Pinen	13,4 $\pm$ 7,3	0,457*)	2,7 $\pm$ 1,7	0,464
Sabinen	4,7 $\pm$ 2,5	0,463*)	-0,9 $\pm$ 0,9	0,275
β -Pinen	0,6 $\pm$ 0,5	0,298*)	0,08 $\pm$ 0,1	0,199*)
Limonen	1,9 $\pm$ 1,6	0,394*)	-0,9 $\pm$ 0,3	0,766*)
β -Caryophyllen	0,09 $\pm$ 0,3	0,063	7,5 $\pm$ 1,2	0,919
α -Humulen	-0,5 $\pm$ 0,9	0,08	0,3 $\pm$ 0,09	0,773

*) Daten aus Chromatogrammen der Basispeaks m/z=93

Versuch	V5.1 (T=32 °C)		V11.1A (T=20 °C)		V11.1B (T=25 °C)		V11.1C (T=30 °C)	
Substanz	Steigung $\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_T} \cdot 10^9$	R ²	Steigung $\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_T} \cdot 10^9$	R ²	Steigung $\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_T} \cdot 10^9$	R ²	Steigung $\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{H}_2\text{O})_T} \cdot 10^9$	R ²
Isopren	-	-	1,2 $\pm$ 0,2	0,768	0,9 $\pm$ 0,1	0,787	2,3 $\pm$ 0,5	0,503
α -Pinen	40,5 $\pm$ 5	0,871	1,4 $\pm$ 0,2	0,698	1,2 $\pm$ 0,2	0,709	3,5 $\pm$ 0,5	0,714
Sabinen	43,6 $\pm$ 5,8	0,834	1,5 $\pm$ 0,4	0,412	1,5 $\pm$ 0,5	0,352	5,3 $\pm$ 0,5	0,862
β -Pinen	-8 $\pm$ 3,7	0,3	0,4 $\pm$ 0,3	0,149	0,4 $\pm$ 0,3	0,084	2,3 $\pm$ 0,2	0,923
Limonen	16,5 $\pm$ 2,4	0,809	1,4 $\pm$ 0,2	0,734	0,8 $\pm$ 0,2	0,433	1,7 $\pm$ 2,5	0,715
BOVOC442	41,2 $\pm$ 6,3	0,794	7,7 $\pm$ 0,5	0,932	6,9 $\pm$ 0,7	0,857	13,4 $\pm$ 0,2	0,736
BOVOC460	82,6 $\pm$ 11,3	0,828	7,8 $\pm$ 0,7	0,890	8,6 $\pm$ 0,9	0,845	19,3 $\pm$ 2,8	0,729

Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel der Auftragungen $\Phi(\text{VOC})$ gegen $\Phi(\text{H}_2\text{O})_T$:

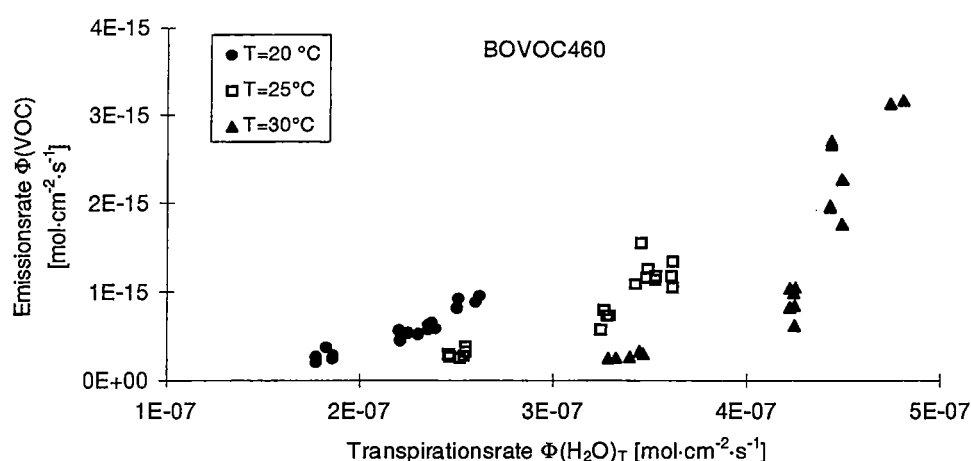


Abb. 5.10: Auftragung der Emissionsraten von BOVOC460 gegenüber der Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})_T$ aus den Versuchen V11.1A, V11.1B und V11.1C. Es wurden jeweils Lichtvariationen von 270 - 1090 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bei konstanten Temperaturen T_{Ka} von 20, 25 und 30 °C durchgeführt.

Insgesamt gilt auch bei den Lichtvariationsversuchen für die Emissionsraten der Monoterpene, daß sie gleichmäßig mit zunehmendem Transpirationsstrom erhöht werden. Im Prinzip ergibt sich das gleiche Bild, wie es in Abb. 5.7 für α -Pinen dargestellt ist.

Da die Transpirationsrate sowohl von der Temperatur als auch von der Lichtintensität abhängt, können diese beiden Parameter in dieser Größe, $\Phi(\text{H}_2\text{O})$, zusammengefaßt werden. Die Korrelation der VOC-Emissionsrate mit der Transpirationsrate könnte somit diese zweidimensionale Abhängigkeit auf eine „Dimension“ reduzieren, vorausgesetzt, sie wäre die bestimmende Größe für die Emissionsraten der VOC. Bei den Auftragungen der VOC-Emissionsraten als Funktion von $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ ergeben sich für die Terpene jeweils kontinuierliche Kurven. Dagegen werden für die beiden BOVOCs drei nach Temperatur separierte parallelverschobene Äste erhalten, die erst ab einer Temperatur von 30 °C sehr viel höhere Zunahmen der Emissionsraten mit zunehmender Transpiration aufweisen (s. Abb. 5.10).

Bei gleichem $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ werden von der Lichtintensität und von der Temperatur abhängig stark unterschiedliche Emissionsraten erhalten.

Würde die Transpirationsrate als einziger Parameter die Emissionsraten der Terpene kontrollieren, sollten die Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d\Phi(\text{H}_2\text{O})$ für eine Substanz unabhängig davon sein, ob der Wasserfluß über die Temperatur oder die Lichtintensität variiert wird. Vergleicht man die Daten aus Tab. 5.2 mit den hier angegebenen Steigungen (Tab. 5.3), ergeben sich für alle Substanzen Unterschiede, die bis zu einer Größenordnung reichen. Daß die Transpirationsrate als ausschließliche treibende Kraft für die Emission wirkt, muß daher ausgeschlossen werden.

5.7 Abhängigkeit der VOC-Emission von der Nettophotosyntheserate ($\Phi(\text{CO}_2)$)

In engem Zusammenhang mit der Transpirationsrate steht als physiologisch relevante Größe der Leitwert des Wassers, $g(\text{H}_2\text{O})$, der ein Maß für die Öffnungsweite der Stomata ist. Dieser Leitwert wird unter anderem im wesentlichen durch die Nettophotosyntheserate bestimmt. Während der Lichtvariationsversuche konnte eine Korrelation von $\Phi(\text{VOC})$ und $g(\text{H}_2\text{O})$ beobachtet werden.

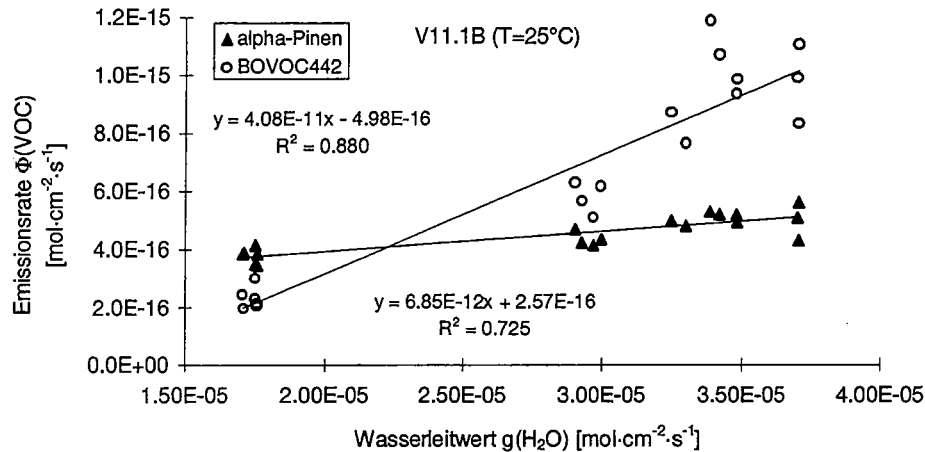


Abb 5.11: Korrelation der Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442 mit der stomatären Öffnungsweite $g(\text{H}_2\text{O})$ während eines Lichtversuches.

Sowohl die Lichtabhängigkeit der Terpen-Emissionsraten als auch die bei den Lichtversuchen beobachteten Beziehungen zur stomatären Öffnungsweite deuten darauf hin, daß die Kohlenwasserstoff-Emissionsraten auch mit der Nettophotosyntheserate korreliert sind.

Bezüglich der Isoprenemission wurden die Zusammenhänge zur Nettophotosynthese genutzt, um Abschätzungen über die globale biogene Kohlenstoffemission zu machen (z. B. GUENTHER et al., 1995). Auch für die Monoterpenemissionen wurden Anteile am primär assimilierten Kohlenstoff, d. h. der Assimilationsrate von CO_2 , berechnet, obwohl nicht bewiesen war, daß tatsächlich ein Zusammenhang zwischen Nettophotosyntheserate und VOC-Emissionsrate besteht (TNGEY et al., 1991; GUENTHER et al., 1995). Es wurden dort jeweils die Verhältnisse $\Phi(\text{VOC})/\Phi(\text{CO}_2)$ betrachtet und auf die globale Nettophotosyntheserate extrapoliert.

Um die Abhängigkeit der Kohlenwasserstoff-Emissionsraten von der Nettophotosyntheserate zu charakterisieren, sollte innerhalb eines Versuches der Hub von $\Phi(\text{CO}_2)$ hinreichend groß sein, um eine Aussage treffen zu können. Im folgenden Kapitel werden die Lichtvariationsversuche im Hinblick auf eine Korrelation von $\Phi(\text{VOC})$ und $\Phi(\text{CO}_2)$ näher betrachtet. Die Nettophotosyntheserate ändert sich in einem Lichtbereich von 270 bis 1090 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bei einer konstanten Temperatur um einen Faktor von 2 - 4, wohingegen der Hub als Funktion der Temperatur in einem Temperaturbereich zwischen 17 bis 30 °C und konstanter Lichtintensität nur 10 % beträgt (s. Abb. 5.12). Dabei wurde in allen Diagrammen die negativen Nettophotosyntheseraten aufgetragen.

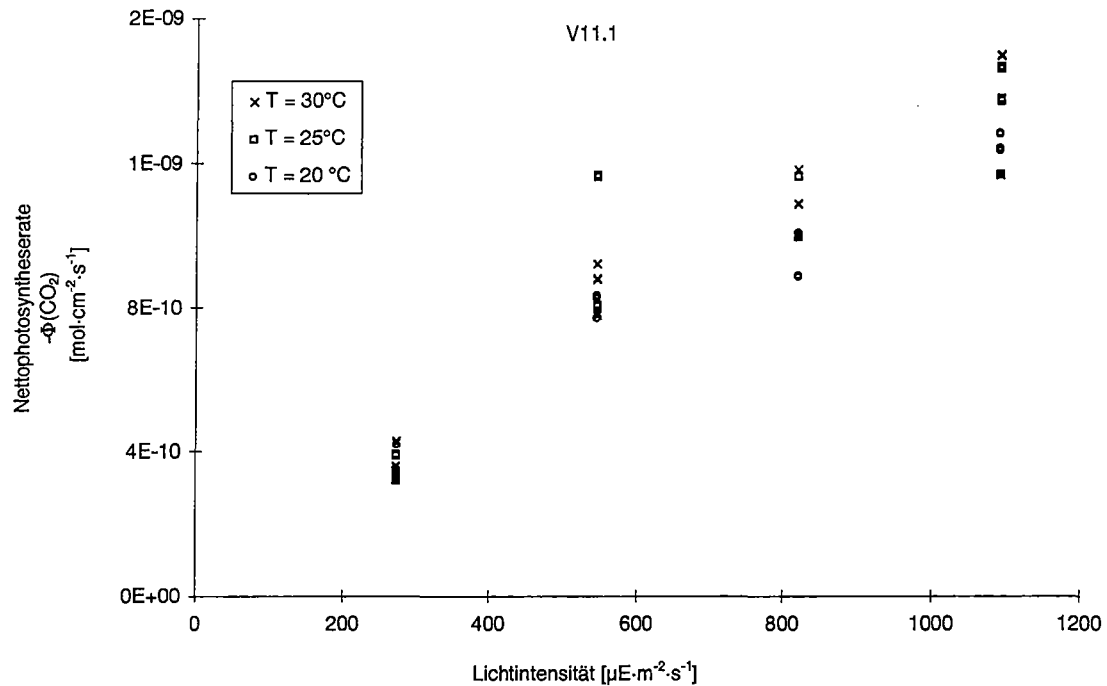


Abb. 5.12 Nettophotosyntheserate $-\Phi(\text{CO}_2)$ als Funktion der Lichtintensität bei drei verschiedenen konstanten Kammertemperaturen.

In Abb. 5.13 ist am Beispiel von Versuch V5.1 der Zusammenhang zwischen VOC-Emissionsraten und Nettophotosyntheserate dargestellt.

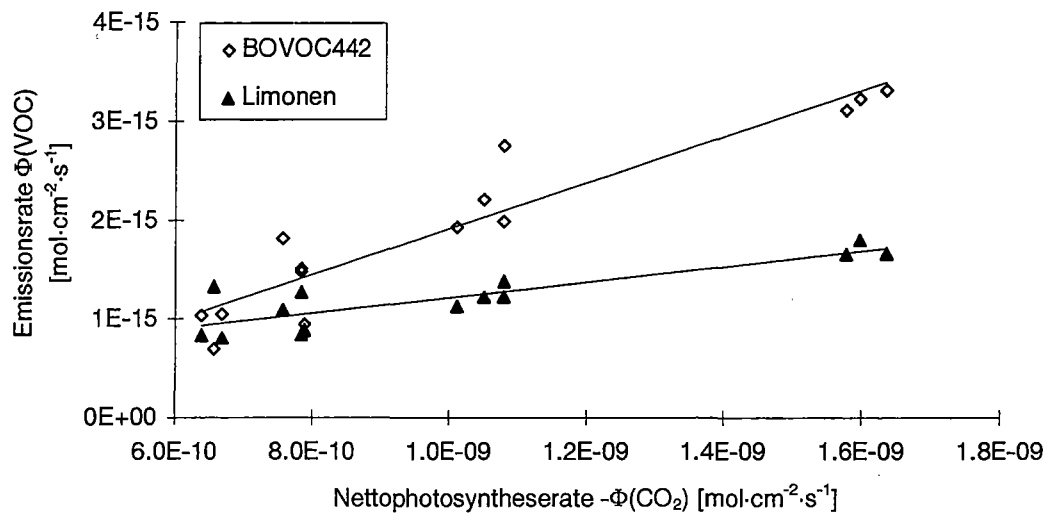


Abb. 5.13: Auftragung der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ von Limonen und BOVOC442 gegenüber der Nettophotosyntheserate $-\Phi(\text{CO}_2)$ aus Versuch V5.1.

Bei vielen Versuchen ergeben sich gute lineare Korrelationen zwischen den Terpen-Emissionsraten und der Nettophotosyntheserate. Die Steigungen der Regressionsgeraden $d\Phi(\text{VOC})/d\Phi(\text{CO}_2)$ können als Maß für den aus der Assimilation von CO_2 wieder an die Atmosphäre abgegebenen Kohlenstoff betrachtet werden, der durch die VOC-Emission verursacht wird. Multipliziert man diese Steigungen mit der Anzahl der C-Atome der Substanz, so erhält man das Verhältnis molC/molC (s. Tab. 5.4).

Tab. 5.4: Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d\Phi(\text{CO}_2) \cdot n_C$ (n_C =Anzahl der C-Atome) und Standardfehler aus den Korrelationen der VOC-Emissionsraten gegenüber der Nettophotosyntheserate $\Phi(\text{CO}_2)$ aus den Lichtversuchen V5.1 und V11.1A, B, C.

Steigung $\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{CO}_2)} \cdot 10^6 \left[\frac{\text{molC}(\text{VOC})}{\text{molC}(\text{CO}_2)} \right]$						
Versuch	V1.1	R ²	V2.1	R ² (N=5)	V5.1	R ² (N=13)
Isopren	-		-		0,2±0,3	<0,1
α-Pinen	4,9±6	0,12, N=6	2,2±2,2	0,25	21,4±1,6	0,939
Sabinen	3,7±1,6	0,57, N=6	-0,7±1	0,122	22,9±2,4	0,89
β-Pinen	0,7±0,3	0,57, N=6	0,05±0,1	<0,1	4,9±1,7	0,439
Limonen	1,8±1,9	0,221, N=5	-0,5±0,8	0,13	8,7±1,0	0,875
BOVOC442	-		-		22,2±2,4	0,889
BOVOC460	-		-		44,8±3,5	0,936
Caryophyllen	28,8±6,3	0,85, N=5	12±3	0,77	-	-
Humulen	10,5±4,5	0,796, N=4	0,05±0,008	0,945	-	-
Summe	0,005 %		0,001 %		0,013 %	

Steigung $\frac{d\Phi(\text{VOC})}{d\Phi(\text{CO}_2)} \cdot 10^6 \left[\frac{\text{molC}(\text{VOC})}{\text{molC}(\text{CO}_2)} \right]$						
Versuch	V11.1A	R ² (N=18)	V11.1B	R ² (N=19)	V11.1C	R ² (N=20)
Isopren	0,5±0,05	0,8	0,5±0,05	0,778	1,4±0,4	0,403
α-Pinen	1,2±0,2	0,721	1,2±0,2	0,730	5,2±0,5	0,840
Sabinen	1,3±0,3	0,478	1,8±0,5	0,459	7,2±0,6	0,874
β-Pinen	0,4±0,2	0,176	0,6±0,3	0,198	3,0±0,2	0,921
Limonen	1,2±0,2	0,761	0,9±0,2	0,517	2,3±0,3	0,779
BOVOC442	6,4±0,5	0,927	7,4±0,6	0,889	19,7±1,6	0,888
BOVOC460	6,6±0,5	0,913	9,1±0,8	0,871	28,5±2,5	0,882
Summe	0,002 %		0,002 %		0,007 %	

In der Literatur werden Verhältnisse $\Sigma\Phi(\text{VOC})/\Phi(\text{CO}_2)$ zwischen 0,2 - 2 % angegeben (TINGEY et al., 1981; GUENTHER et al., 1991). Von solch hohen Werten sind die hier beobachteten Verhältnisse weit entfernt. Zwar muß darauf hingewiesen werden, daß ein Teil der von Sonnenblumen emittierten Kohlenwasserstoffe während dieser Arbeit nicht erfaßt wurde. Aber auch in den bisher in der Literatur gemachten Abschätzungen wurden meistens nur die wichtigsten Monoterpene oder nur einzelne Substanzen, z. B. Isopren, berücksichtigt.

In den Versuchen V5.1 und V11.1A bis C ergeben sich für die Summe der Emissionsraten der Monoterpene α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen und der BOVOCs Verhältnisse gegenüber $\Phi(\text{CO}_2)$, die um einen Faktor von ca. 15 - 1000 kleiner sind. Dabei besitzen die oxygenierten Verbindungen einen relativen Anteil von 50 - 75 % an der gemessenen Gesamtkohlenstoffemission. Einen hohen relativen Anteil der oxygenierten Substanzen an der Gesamtemission von landwirtschaftlichen Nutzpflanzen beobachteten auch WINER et al. (1992) und KÖNIG et al. (1995a) während Feldmessungen. Es wurden hier allerdings keine Relationen gegenüber der Lichtintensität oder der Nettophotosyntheserate bestimmt.

Aus der Versuchsreihe V11.1, in der jeweils Lichtvariationen in einem Bereich von 270 - 1090 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bei drei konstanten Temperaturen von 20, 25 und 30°C durchgeführt wurden (s. Kap. 4.3.2), kann entsprechend der temperaturabhängigen Lichtabhängigkeit der Emissionsraten (s. Kap. 5.5) das gleiche Phänomen gegenüber der Beziehung zur Nettophotosyntheserate beobachtet werden.

Die Zunahmen der Emissionsraten bezüglich ansteigender Photosyntheseaktivität liegen bei einer Temperatur von 30 °C um einen Faktor 2 - 7 höher als bei gemäßigten Temperaturen von 20 - 25 °C. Dabei zeigen die BOVOC-Emissionsraten die stärkste Abhängigkeit von der Nettophotosyntheserate.

Aufgrund der uneinheitlichen Abhängigkeiten der substanzspezifischen Emissionsraten von der Nettophotosyntheserate bei unterschiedlichen Pflanzen ist die Kopplung zwischen $\Phi(\text{VOC})$ und $\Phi(\text{CO}_2)$ wahrscheinlich indirekt. Diesen nicht ausschließlichen Zusammenhang der Isopren-Emission mit der Nettophotosynthese bestätigten auch FALL und MONSON (1992) bei Eichenblättern. FALL und MONSON (1992) reduzierten die Nettophotosyntheserate durch die Zugabe von Abscisinsäure, einem Hormon, das die Schließung der Stomata hervorruft. Während dieser reduzierten Photosyntheseaktivität konnte aber keine Reduktion der Isoprenemission festgestellt werden. Dieses Ergebnis ließ die Autoren vermuten, daß nicht die CO_2 -Aufnahme an sich, vielmehr jedoch photosynthetisches Primärprodukt in die Synthese und damit in die Emission des Isoprens eingreift. So könnte die Synthese zumindest kurzfristig ungehindert weiterlaufen.

SHARKEY et al. (1991) und DELWICHE und SHARKEY (1993) konnten die Austauschzeit des Isopren-pools bei Eichenblättern durch den Einbau von ^{13}C -markiertem CO_2 bestimmen. Innerhalb von 10 Minuten war das gesamte emittierte Isopren mit ^{13}C markiert. Hieraus läßt sich die lichtabhängige Emission über die neue Produktion des Isoprens ableiten. Für Monoterpene führten JÜTTNER und BUFLER (1988) einen ähnlichen Versuch an Tannen (*Picea abies*) durch. Die Emissionsmessungen wurden aber erst 10 Tage nach Beginn der Fütterung mit isotopenmarkiertem CO_2 gestartet. Während der Messung wurde kein weiteres $^{13}\text{CO}_2$ zu der Pflanze hinzugegeben, so daß hier keine Interpretation zum Zeitverhalten bzw. dem Verhältnis der Emission von neu synthetisiertem und gespeichertem Terpen erfolgen kann.

Anhand der positiven Korrelation der Terpen-Emissionsraten gegenüber der Nettophotosyntheserate kann ein Ansatz gemacht werden, der ein unter streßfreien Bedingungen konstantes Ver-

hältnis zwischen der Synthese und der Emission von sekundären Produkten, d. h. terpenoiden Kohlenwasserstoffen und dem restlichen Stoffwechsel der Pflanze voraussetzt. In Abb. 5.14 ist ein möglicher Ansatz dargestellt.

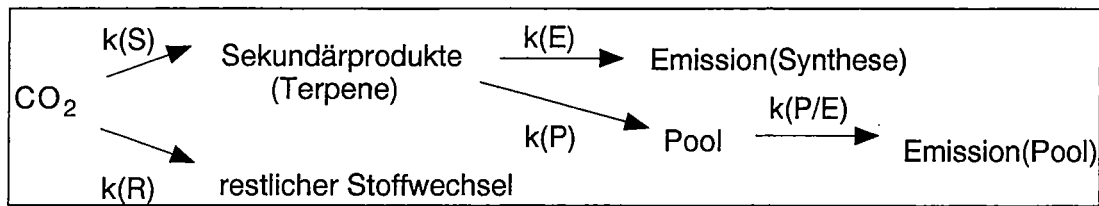


Abb. 5.14: Skizzierter vereinfachter Modellansatz für den Zusammenhang zwischen $\Phi(\text{VOC})$ und $\Phi(\text{CO}_2)$: $k(S)$ ist Syntheserate bzw. -kapazität für Sekundärprodukte, $k(E)$: Emissionsrate, die direkt aus der Produktion von Terpenen resultiert, $k(P/E)$: Emissionsrate oder -kapazität, für die zwischenzeitlich im Pool gespeicherten Terpene; $k(P)$: Speicherrate bzw. -kapazität für Terpene; $k(R)$: Syntheserate oder -kapazität des von den Terpenen unabhängigen Stoffwechsels.

Um einen solchen Denkansatz zur Quantifizierung und Modellierung von Emissionsraten umzusetzen, sind Versuche notwendig, mit denen das Kanalverhältnis $\alpha_k = \frac{k(S)}{k(R) + k(S)}$ zunächst unter

streßfreien Bedingungen als Funktion von Temperatur und Lichtintensität charakterisiert werden muß. Im Vergleich zur Nettophotosyntheserate könnte $k(S)$ dann bestimmt werden und ein weiterer Vergleich mit den Emissionsraten erfolgen. Für eine quantitativ verwertbare Aussage müssen weitere Erkenntnisse über das 2. Kanalverhältnis $\beta_k = \frac{k(E)}{k(P/E) + k(E)}$ erhalten werden.

Dieses Kanalverhältnis liefert eine Aussage über gespeichert und neusynthetisiert emittierten VOC. Um diese Anteile zu bestimmen sind Messungen mit ¹³CO₂ hilfreich. Mit Hilfe der Bestimmung des ¹³C-Gehaltes in den emittierten VOC als Funktion der Zeit und dem Anteil des in den Terpenpool eingebauten markierten Kohlenstoffs kann dann der Anteil der direkt aus der Synthese freigesetzten Terpene im Vergleich zum Anteil von aus dem Speicher emittierten VOC erhalten werden.

Dabei ist zu bedenken, daß α_k , möglicherweise auch β_k , eine Funktion von Streß sein kann (LERDAU et al., 1991 und 1994b; s. Kap. 5.9.4). Dieser Zusammenhang wird im folgenden Kapitel deutlich.

5.8 Einfluß von Streß auf Nettophotosynthese- und Transpirationsrate

Die bisher beschriebenen Ergebnisse und Interpretationen gelten nur für den Fall, daß die Pflanzen keinem Streß ausgesetzt sind. Bezüglich der Kohlenwasserstoffemission von Sonnenblumen konnte in einer solchen Situation, wie in Kapitel 5.6 dargestellt wurde, z. B. die Korrelation mit der Transpirationsrate oder, unter den entsprechenden Lichtverhältnissen, die positive Korrelation der VOC-Emission gegenüber der Nettophotosyntheserate gezeigt werden (s. Kap. 5.7). Durch Einflüsse über Streß wird der stationäre Zustand gestört.

Die pflanzenspezifischen Größen der Transpirations- und Nettophotosyntheserate stellen bei der Betrachtung von solchen Streßsituationen einen Anhaltspunkt dar, um den Effekt der verschiedenen Situationen zu charakterisieren und den möglichen Schaden, der hieraus für die Pflanze resultiert zu quantifizieren.

5.8.1 Einwirkung von Ozonstreß auf $\Phi(\text{CO}_2)$ und $\Phi(\text{H}_2\text{O})$

Bei den meisten Untersuchungen zum Einfluß von Ozon auf Pflanzen wurde die Nettophotosyntheserate als Kriterium zur Charakterisierung des Einflusses gewählt. Unterschiede im Ausmaß der Reduktion der Photosyntheseaktivität hängen dabei zum einen von der Pflanzenart und zum anderen von der Art der Exposition ab, d. h. davon, ob Langzeit- oder Kurzzeiteexpositionen durchgeführt wurden. DARRALL (1989) faßte die wichtigsten Ergebnisse bis 1989 zusammen. So stellten BENNETT und HILL (1973) und CHEVONE und YANG (1985) bei jeweils 1 - 2-stündigen Expositionen von Luzernen bzw. Sojabohnen mit Konzentrationen von 100 bis 300 ppb O_3 fest, daß nur eine geringfügige Reduzierung der Nettophotosyntheserate von 4 - 10% eintrat. Andere Expositionsexperimente mit höheren Ozonkonzentrationen im Bereich von 400 - 900 ppb Ozon und einer Dauer von 0,5 - 2 Stunden ergaben eine deutlichere Abnahme der CO_2 -Aufnahme bis zu 70 % z. B. für Tabakpflanzen (*Nicotiana tabacum* BEL B) (HILL und LITTLEFIELD, 1969). Bei anderen Pflanzenarten wurde die Nettophotosyntheserate nur um 20 - 30 % (z. B. Mais, Buschbohne (HILL und LITTLEFIELD, 1969) und Eichen (*Quercus velutina*) (CARLSON, 1979)) abgesenkt. FURUKAWA et al. (1984a, b) untersuchten Sonnenblumen bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen und jeweils einer Expositionsdauer von 2 Stunden. Mit zunehmender Ozonkonzentration schien die Photosynthese hierbei abzunehmen. Unterhalb eines Schwellenwertes von 200 ppb Ozon konnte kein Einfluß auf die Nettophotosyntheserate bei Sonnenblumen (*Helianthus annuus*, *Russian mammoth*) festgestellt werden. Bei Langzeiteexpositionen mit niedrigeren Ozonkonzentrationen in einem Bereich von 35 - 150 ppb Ozon und einer Dauer von mehreren Wochen wurden bei fast allen untersuchten Pflanzenarten, die sich aus verschiedenen Laub- und Nadelbäumen sowie krautigen Nutzpflanzen zusammensetzten, keine bis nur geringe Effekte (10 %ige Reduktion von $\Phi(\text{CO}_2)$) beobachtet (DARRALL, 1989; dort zit. Lit.). REICH und AMUNDSON (1985) untersuchten den Einfluß von Ozon auf verschiedene Pflanzenarten mit Konzentrationen in einem Bereich von 20 - 130 ppb und Expositionsdauern von 7 - 10 h pro Tag in einem Zeitraum von 3 bis 12 Wochen. Dabei zeigte sich bei Expositionen mit vergleichbarer Dosis eine Korrelation der Abnahme in der Nettophotosyntheserate zwischen 10 und 50 % mit der stomatären Öffnungsweite. Als Ozondosis

wird das Produkt aus Konzentration und Expositionszeit, $[O_3] \cdot t$ verwendet. In weitergehenden Interpretationen wurde von REICH (1987) die Theorie entwickelt, daß die unterschiedlichen Reduktionen der Nettophotosyntheserate bei unterschiedlichen Pflanzentypen einheitlich beschrieben werden können. Bezogen auf die Ozonaufnahme, die auf die mittlere Blattlebensdauer normiert wurde, ergaben sich für die drei Pflanzentypen Nadelbäume, Nutzpflanzen und Hartholzbäume gleiche Nettophotosyntheserate-Abnahmen.

Insgesamt existieren zahlreiche Untersuchungen hierzu (LEFOHN, 1992). Die Abnahme der Nettophotosyntheserate wird dadurch erklärt, daß entweder eine Vergrößerung des Mesophyllwiderstandes für die Assimilation des Kohlendioxids stattfindet oder aber die Öffnungsweite der Stomata verringert wird.

In Untersuchungen an Weizen (G. ROEB; pers. Mitteilung) und Sonnenblumen (NEUBERT et al., 1993), die Ozon in Konzentrationen von bis zu 100 ppb ausgesetzt wurden, konnten zumindest kurzfristig keine meßbaren Einflüsse auf Photosynthese und Transpiration festgestellt werden. LANGEBARTELS (pers. Mitteilung) bestätigt dieses Verhalten auch für ozonsensitive Tabakpflanzen (BEL W3). Bei einer 5-stündigen Exposition der Pflanzen mit 150 ppb O_3 wurde hier allerdings eine 50 %ige Reduktion des CO_2 -Leitwertes beobachtet.

Auch während dieser Arbeit konnten bei Streßversuchen, sowohl während Ozonexpositionsexperimenten, die immer kurzfristige Expositionen mit einer Dauer von 2 - 8 Tagen darstellten und in einem Konzentrationsbereich von 25 - 150 ppb O_3 durchgeführt wurden, als auch bei Verletzungstreß oder mechanischem Streß keine Einflüsse auf die Nettophotosynthese- oder die Transpirationsrate beobachtet werden.

Es sollte hier noch auf ein Problem bei Experimenten in Expositionskammern hingewiesen werden, das eine streßbedingte Abnahme dieser beiden Flußraten vortäuschen könnte.

Durch das ständige Wachsen der Pflanze und damit der stärkeren Transpiration bei konstantem Luftdurchsatz kann die Relative Feuchte nicht unbegrenzt konstant gehalten werden. Die Gesamtmenge an Wasser, die durch eine größere Pflanze in die Gasphase abgegeben wird, bewirkt die Zunahme der Relativen Feuchte in der Versuchskammer. Für den Wasseraustausch zwischen substomatärem Hohlraum und Atmosphäre bedeutet das eine Verkleinerung der Konzentrationsdifferenz. Der kleinere Konzentrationsunterschied bewirkt schließlich eine verminderte Transpirationsrate $\Phi(H_2O)$.

Die CO_2 -Konzentration in der Kammer wird u. a. durch dessen Aufnahme in die Pflanze bestimmt. Die durch ständiges Wachstum der Pflanze bedingte gesteigerte Aufnahme von Kohlendioxid bewirkt eine Verkleinerung der CO_2 -Konzentration in der Versuchskammer. Auch in diesem Fall verringert sich die Konzentrationsdifferenz zwischen substomatärem Hohlraum und der Umgebung, so daß die Nettophotosyntheserate mit der Zeit um 10 - 15 % abnimmt.

Während einer Situation, in der Wassermangel herrschte, kam es zu einer Schließung der Stomata, die sich kurzfristig in einer Abnahme von $\Phi(H_2O)$ und $\Phi(CO_2)$ bemerkbar machte (s. Abb. 4.14 und 4.15, Kap. 4.4.3).

Für den Fall einer Nährstoffmangelsituation, bei der der Pflanze der Stickstoff im Wurzelraum vollständig entzogen wurde, konnte erst 4 Tage nach der Stickstoffentnahme eine signifikante

Reduktion der Nettophotosyntheserate um ca. 25 % festgestellt werden; parallel hierzu sank auch die Transpirationsrate um 20 %. Nach erneuter Zugabe von Stickstoff in die Nährlösung blieb die Nettophotosynthese konstant (s. Abb.5.16).

5.9 Vergleich der unterschiedlichen Streßauswirkungen auf die VOC-Emissionsraten von Sonnenblumen

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Auswirkung von Streß auf die Kohlenwasserstoffabgabe von Pflanzen, wobei der Einfluß von Ozon auf die Emissionsraten der Kohlenwasserstoffe von Sonnenblumen im Mittelpunkt steht. Im Gegensatz zu der oben gezeigten nicht vorhandenen Auswirkung von Ozon- und Verletzungsstreß auf die Transpirations- und die Nettophotosyntheserate, wirkt sich Streß erheblich auf die Kohlenwasserstoffemission bei Sonnenblumen aus. Wichtig für die Chemie der Atmosphäre sind das Ausmaß und das zeitliche Verhalten von erhöhten Kohlenwasserstoffemissionen während Streßsituationen. Durch Streß kann sich aber auch das Spektrum der emittierten Substanzen ändern, so daß sich gleichzeitig die Reaktivität eines Gasgemisches in der Umgebung einer Pflanze ändert.

Im folgenden werden die verschiedenen Streßarten und ihr Einfluß auf die Terpen-Emissionsraten verglichen. Anhaltspunkte sind die Induktionszeit für die Erhöhung der Kohlenwasserstoff-Emissionsraten, die absoluten bzw. relativen Emissionsratenerhöhungen, die Dauer sowie der zeitliche Abfall der erhöhten Emissionsraten nach der Verstärkung und der Wiederholbarkeit erhöhter Kohlenwasserstoffemissionen als Reaktion auf Streß (vergl. Kap. 4.4 und 4.5).

5.9.1 Verletzungsstreß

5.9.1.1 Induktionszeit der erhöhten Terpen-Emissionsraten bei Verletzung

Eine sofortige Erhöhung der Emissionsraten im Fall von Verletzungsstreß (V6.3, unversiegelt; s. Abbildung 4.10) deutet darauf hin, daß möglicherweise die Speicherkörper oder die Syntheszellen der Terpene verletzt werden und die Terpene direkt aus einem Pool emittiert werden könnten. Möglicherweise sind es auch die Drüsenhaare auf der Stengel- und Blattoberfläche, die verletzt werden und Terpene aus den zerstörten Drüsenkörpern ausströmen lassen. Bei Raps, der keine Drüsenhaare besitzt, wurden nach dem Abschneiden eines Blattes keine signifikanten Erhöhungen der Terpen-Emissionsraten beobachtet (J. WILDT, pers. Mitteilung).

LEWINSSOHN et al. (1991a, b) konnten bei am Stamm verwundeten Tannen (*Abies grandis*) die Induktion der Monoterpensyntheseaktivität beobachten. Dabei wurden die Messungen der neuen Aktivität von Monoterpen-Synthasen erst 2 Tage nach Eintreten der Verwundung gestartet, so daß über den tatsächlichen Zeitverlauf einer verstärkten Synthese nichts ausgesagt werden kann.

Sollte eine schnell induzierte (<30 min) erhöhte Aktivität von Monoterpensynthasen bei Sonnenblumen vorhanden sein, so könnte das bedeuten, daß Synthese und Emission direkt miteinander gekoppelt sind. Eine verstärkte Emission wäre unter diesen Voraussetzungen nicht nur auf den Vorrat in einem Ölkörper angewiesen.

Zur Zeit wird die Möglichkeit diskutiert, daß Terpene als Lösungsmittel für den Transport wundverschließender Substanzen, z. B. hochmolekularer Harze dienen (LERDAU et al., 1994b; LEWINSSOHN et al., 1993). Bei den von LEWINSSOHN et al. (1993) untersuchten Nadelbäumen wurden die Verletzungen jeweils am Baumstamm angebracht. Entgegen der Erwartung wurden keine erhöhten Gehalte von Monoterpenen an der Verwundungsstelle vorgefunden. Bei diesen Untersuchungen fanden LEWINSSOHN et al. (1993) aber, daß die Emissionsraten der Terpene im Vergleich zu Kontrollpflanzen um das 200-fache erhöht wurden. Die starke Verflüchtigung der Terpene interpretierten LEWINSSOHN et al. als Grund für die geringen Gehalte an der verletzten Stelle. Hingegen wurden dort höhere Konzentrationen diterpenoider Harzsäuren (C₂₀-Kohlenwasserstoffe) vorgefunden. Solche Harzsäuren werden durch Luftoxidation polymerisiert und können so für einen Verschuß der Wunde sorgen (LEWINSSOHN et al., 1993). Eine verstärkte Produktion der Terpene könnte auch durch eine verstärkte Synthese der oben erwähnten Harzsäuren bedingt sein, die ebenfalls auf dem gleichen Weg synthetisiert werden sollten, da es sich dabei oft um Polyterpene handelt (s. Kap. 2.5). Dieses Resultat ist ein weiterer Hinweis dafür, daß Terpene möglicherweise als Lösungsmittel für diese Verbindungsklasse fungieren. Zudem könnte eine verstärkte Emission dann von der verletzten Stelle ausgehen. Die bei den hier untersuchten Sonnenblumen beobachtete kurzfristige und schnelle Erhöhung der Emissionsraten spricht für eine solche Theorie.

Da aber auch bei einer Versiegelung der Wundfläche die Terpen-Emissionsraten sofort erhöht werden (s. Kap. 4.4.2, Abb. 4.13), ist anzunehmen, daß diese Emissionen nicht nur von der Wundstelle selbst ausgehen, sondern auch aus einer gesamtpflanzlichen Reaktion heraus resultieren können.

Bezüglich der Synthese von Monoterpenen konnten LEWINSSOHN et al. (1993) eine gesamtpflanzliche Reaktion auf Wundstreß bei verwundeten Fichtenbäumen nicht bestätigen. Die verstärkte Aktivität der Monoterpen-Syntheseenzyme, der Terpenyclasen, konnten nur im näheren Umkreis der verwundeten Stellen vorgefunden werden. Allerdings fanden LORETO und SHARKEY (1993) bei verletzten Sojabohnen, daß der Transport von „Wundsignalen“ auch Reaktionen an anderen nicht verletzten Stellen hervorruft. Sie konnten nach ca. 6 Minuten an von der Wundstelle bis zu 50 cm entfernten Blättern den Einfluß des Stresses in Form einer Reduktion der Isopren-Emissionsraten beobachten. Das Ausmaß von Streßeffekten und Zeitspannen der Response auf Verletzungsstreß war dabei unabhängig von der Transportrichtung in der Pflanze.

Eine Reaktion in Form erhöhter Kohlenwasserstoffemissionen der gesamten Pflanze hätte für die Emissionen biogener Kohlenwasserstoffe in der Natur einen erheblichen Einfluß, wenn z. B. durch Insektenfraß oder Wildbiß Pflanzen solchem Streß ausgesetzt werden.

5.9.1.2 Dauer und zeitlicher Abfall der erhöhten Emissionsraten bei Verletzung

LEWINSSOHN et al. (1991a); b); 1993) zeigten bei Fichten, daß die unter streßfreien Bedingungen konstant ablaufende Synthese der Monoterpene durch Verletzungsstreß verstärkt wird. Diese erhöhte Aktivität der Syntheseeenzyme konnte auch noch mehrere Tage nach der Verletzung beobachtet werden.

Die bei den Sonnenblumen beobachteten Emissionsraten stiegen unter Verletzungsstreß sehr schnell an und fielen daraufhin innerhalb einiger Stunden wieder auf das Niveau vor der Verletzung ab. Sollte auch bei Sonnenblumen die Erhöhung der Synthese als Folge von Streß über einen längeren Zeitraum anhalten, ist der Abfall der Emissionsraten nicht in Einklang mit der Annahme zu bringen, daß die Erhöhung der Emissionsraten nur aus der Erhöhung der Synthesekapazität resultiert. Eine Erweiterung des Denkansatzes, der in Abb. 5.14 gezeigt wurde, durch die Berücksichtigung eines Vorläuferpools, könnte das beobachtete Phänomen erklären. In Abb. 5.15 ist die Vorstellung skizziert.

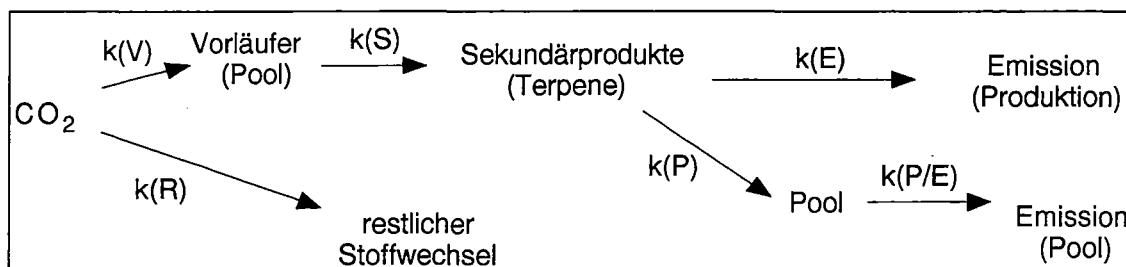


Abb. 5.15: Modell zur Erklärung der kurzfristigen Erhöhung der Emissionsraten bei Sonnenblumen unter Verletzungsstreß (Beschreibung der Abkürzungen s. Abb. 5.13) $k(V)$: Produktionsrate bzw. -kapazität für die Vorläufersubstanz der Terpene.

Der für streßfreie Situationen angenommene stationäre Zustand der in der Pflanze ablaufenden Prozesse, die in Abb. 5.15 schematisch dargestellt sind, könnte durch Streß verschoben werden. Eine streßinduziert verstärkte Synthese der Terpene bei Sonnenblumen, d. h. eine Erhöhung von $k(S)$, sollte dann eine Erhöhung der Emission, d. h. $k(E)+k(P/E)$, bewirken, vorausgesetzt Emission und Produktion der Terpene stehen in direktem Zusammenhang.

Um den beobachteten Abfall der Emissionsraten nach der Erhöhung zu erklären, existieren nach dem Ansatz in Abb. 5.15 mehrere Möglichkeiten:

1. Es wird angenommen, daß $k(V)$ in Situationen ohne Streß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Emission ist ($k(E)$ und $k(P/E)$ = konstant). Die Größe des Vorläuferpools ist dann durch das Verhältnis $k(V)/k(S)$ gegeben. Würde sich während Streßsituationen $k(V)$ nur wenig ändern, $k(S)$ und damit die Bildungsgeschwindigkeit für die Terpene und in dessen Folge auch die Emission ansteigen, würde der Vorläuferpool entleert. Nach der Entleerung des Vorläuferpools ist

wiederum $k(V)$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, ohne daß eine auch längerfristige Erhöhung von $k(S)$ oder nachfolgender Schritte einen Einfluß auf die Emissionsrate hätte. LEWINSSOHN et al. (1991) fanden bei wiederholter Streßeinwirkung durch Verletzung eine wiederholte Erhöhung der Monoterpensyntheseaktivität, die vergleichbar mit der ersten Reaktion war. Eine zweite Erhöhung der VOC-Emissionsraten bei den hier untersuchten Sonnenblumen nach dem zwischenzeitlichen Abfall auf die Ausgangsemissionsraten bei einer wiederholten Verletzung, wie sie bei einer Pflanze beobachtet wurde (V8.3A und V8.3B, s. Kap. 4.4.2), kann trotz länger andauernder erhöhter Synthesekapazität durch das Modell erklärt werden. In diesem Fall kann allerdings die Theorie des entleerten Vorläuferpools nicht mehr aufrecht erhalten werden. Es sollte vielmehr so sein, daß nur $k(V)$ selbst reguliert wird, d. h. $k(V)$ bei Verletzung nur kurzfristig als Puls ansteigt. Die dadurch nur kurzfristig erhöhte Menge des Vorläufersubstrates kann durch eine auch längerfristig verstärkte Synthesekapazität $k(S)$ den wiederholten Puls und Abfall der erhöhten Emissionsraten bei verletzten Sonnenblumen erklären. Denkbar ist die Abhängigkeit des Ausmaßes der Erhöhung von $k(V)$ und, falls hiermit ein Zusammenhang mit der Emission besteht, auch von $k(E)+k(P/E)$ von der Zeit zwischen zwei Streßereignissen.

2. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Annahme, daß der Terpenpool selbst entleert würde. Das bedeutete $k(P/E)$ würde durch Streßeinwirkung zunächst erhöht, indem eine „Öffnung“ des Pools stattfinden würde.

3. Andererseits erlaubt die oben gezeigte Vorstellung auch eine Verstärkung von $k(E)$ bzw. $k(P/E)$ selbst, d. h. eine Beschleunigung des Transportes alleine. Eine solche Hypothese unterstützt die Vorstellung, daß die Emission von Kohlenwasserstoffen ein „aktives Leck“ als eine Art Gleichgewichtspuffer darstellt. Mit der Bezeichnung „aktiv“ soll hier die Möglichkeit berücksichtigt werden, daß die Emission ein regulierbarer Prozeß sein kann, der je nach Bedarf verstärkt oder verringert werden kann. Dabei könnte die kontinuierliche konstante Emission unter streßfreien Bedingungen als Transportleck des synthetisierten Terpens verstanden werden, deren Größe sich nach Poolstärke und Synthesekapazität richtet. Je nach physiologischem Zustand der Pflanze, und abhängig von äußeren Parametern, könnte sich dieser Fluß vergrößern oder verkleinern, wie es bei den Emissionsraten in Abhängigkeit von Temperatur und Lichtintensität beobachtet werden konnte.

5.9.2 Mechanischer Streß

5.9.2.1 Induktionszeit und Dauer der erhöhten VOC-Emissionsraten bei mechanischer Beanspruchung

Erhöhte Emissionsraten der Monoterpene α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen bei mechanischer Beanspruchung von Sonnenblumen sind unmittelbar nach einer mechanischen Belastung zu beobachten (Kapitel 4.4.1; s. Abbildungen 4.10 und 4.11). Der Einwirkung von Druck und Dehnung bei Tannenpflanzen auf die Synthese von Monoterpenen (*Abies grandis*) gingen LEWINSSOHN et al. (1991) nach. So stellten sie nach einer Woche der Belastung der Pflanzen eine meßbare verstärkte Aktivität der Terpensynthesen fest.

Die Sonnenblume besitzt Drüsenhaare, die z. B. bei dem Einbau der Pflanze brechen können (s. Kap. 5.9.1.1). Daher kann nicht unbedingt zwischen Verletzungsstreß und mechanischem Streß unterschieden werden, falls die sofort erhöhten Emissionsraten der Terpene auf eine Verletzung dieser Drüsenhaare zurückgeführt werden können.

In Versuch V7.3 konnte aufgrund mechanischer Beanspruchung eine Erhöhung der Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen während der Dunkelphase beobachtet werden (s. Kap. 4.4.1; Abbildung 4.11). Das heißt, daß auch im Dunkeln die Synthese der Monoterpene stattfindet, obwohl die Prozesse der Energiegewinnung in der Pflanze und vor allen Dingen die Prozesse der Photosynthese anders ablaufen, vorausgesetzt die Emission wird durch die Synthese der Terpene gesteuert. Wahrscheinlich kommt es auch bei den Sonnenblumen zu einer sofortigen Induktion der Synthese der Monoterpene durch mechanische Beanspruchung, ähnlich wie es für den Ablauf bei Verletzungsstreß vermutet werden kann. Andererseits könnte auch hier eine Entleerung des Terpenpools stattfinden.

Für BOVOC460 konnte unter mechanischer Belastung der Sonnenblumen weder bei Gegenwart von Licht noch im Dunkeln eine Erhöhung der Emissionsraten festgestellt werden. Dieses Phänomen deutet darauf hin, daß für diese Substanz wahrscheinlich nur ein kleiner Pool vorliegt. Eventuell hängt die konstante Emission aber auch von einer ausbleibenden verstärkten Syntheseaktivität ab, zumal die Nettophotosyntheserate durch mechanischen Streß nicht beeinflusst wurde. Bei BOVOC442 zeichnet sich ein gemischtes Bild ab, da die Emissionsraten dieses Kohlenwasserstoffes zwar durch mechanische Belastungen im Dunkeln erhöht wurden, im Vergleich zu den Monoterpenen lagen die Verstärkungsfaktoren aber bedeutend niedriger (s. Kap. 4.4).

Möglicherweise laufen bei der Emission von BOVOC442 die gleichen Prozesse und Regulationen ab, wie bei den Monoterpenen. Im Unterschied dazu könnte hierbei die Emission in stärkerem Maß von der Syntheseaktivität des BOVOC442 abhängen, was auch für einen kleinen Pool dieser Substanz spräche.

Die Dauer der erhöhten Emissionen bei einer mechanischen Beanspruchung ist vergleichbar mit der, wie sie bei Verletzungsstreß gefunden wurde.

Die ähnlichen Auswirkungen von mechanischem und Verletzungsstreß auf die Emissionsraten der Kohlenwasserstoffe weisen darauf hin, daß in beiden Fällen ähnliche Mechanismen ablaufen. Auch für mechanischen Streß könnte das in Kap. 5. 9.1.2 (Abb. 5.15) gezeigte Modell Gültigkeit haben.

5.9.3 Wasserstreß

5.9.3.1 Induktionszeit

Im Fall von Wasserstreß trat die Erhöhung der VOC-Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen nach einer Induktionszeit von 1 – 2 Stunden auf. Die Erhöhung fand zeitgleich mit dem Abfall der Transpirations- und der Nettophotosyntheserate statt. In diesem Beispiel wird deutlich, daß der Zusammenhang zwischen Terpenemissions- und Transpirationsrate, der für den streßfreien Zustand der Pflanze positiv korreliert ist, hier aufgehoben wird (s. Abb. 4.14 und 4.15, Kap. 4.5.3).

Die Emissionsraten der oxygenierten Kohlenwasserstoffe BOVOC442 und BOVOC460 und des Isoprens stiegen erst an, nachdem die Pflanze sich nach erneuter Wasserzugabe fast vollständig „regeneriert“ hatte, was aus dem erneuten Anstieg der Transpirations- und Nettophotosyntheserate geschlossen werden konnte. Die ansteigende Photosyntheserate nach erneuter Wasserzufuhr und der parallele Anstieg der BOVOC-Emissionsraten zeigen deutlich eine Korrelation zwischen den beiden Größen. Die erhöhte Emission von BOVOC nach erneuter H_2O -Versorgung und damit steigender Nettophotosyntheserate läßt vermuten, daß eventuell angereicherte Vorläufer bei einer ausreichenden Verfügbarkeit von Wasser schnell in die Produkte (BOVOCs) umgewandelt und emittiert werden können. Eine solche Vorstellung könnte wiederum durch den in Abb. 5.15 dargestellten Modellansatz erklärt werden. Der sofortige und gegenüber dem Anstieg von $\Phi(CO_2)$ überproportional starke Anstieg der BOVOCs impliziert die Annahme, daß $\Phi(BOVOC)$ nicht nur eine Funktion der Nettophotosyntheserate allein ist. Die bei den hier untersuchten Sonnenblumen festgestellte Korrelation zwischen $\Phi(BOVOC)$ und $\Phi(CO_2)$ unter streßfreien Bedingungen sollte entsprechend dem in Abb. 5.15 dargestellten Modellansatz in der Art erweitert werden, daß die Emission der BOVOCs zusätzlich von der Konzentration des Vorläufers (= [Vorläufer]) abhängt. Ein Zusammenhang zwischen der Emissionsrate $\Phi(BOVOC)$ und dem Produkt $\Phi(CO_2) \cdot [Vorläufer]$ könnte die beobachtete Emissionserhöhung erklären.

5.9.3.2 Dauer und zeitlicher Abfall der erhöhten Emissionsraten bei Wassermangel

Unter Wasserstreß wurde für die Terpene im Gegensatz zu anderen Streßarten keine exponentielle Zeitfunktion für die Abnahme der Emissionsraten festgestellt, was durch die erneute Wasserzufuhr bedingt sein könnte (s. Abb. 4.15; Kap. 4.4.3).

Der Zeitverlauf der BOVOC-Emissionsraten entspricht dem der Nettophotosyntheserate. Zwischen den beiden Größen $\Phi(\text{CO}_2)$ und $\Phi(\text{BOVOC})$ scheint sich daher innerhalb von weniger als 1 Stunde ein Gleichgewicht einzustellen. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß es sich hier um einen einzelnen Versuch handelt, unter Bedingungen, die so für die Natur nicht zutreffen. Bei Feldmessungen wurde beobachtet, daß die Emissionsraten von Monoterpenen bei den meisten Baumarten nach einer Trockenperiode durch erneute Bewässerung, sprich Regen, abnehmen, während die Emissionsraten der BOVOCs zum größten Teil anstiegen (KÖNIG et al., 1995b). Es stellt sich daher die Frage, ob eine langfristige Wassermangelsituation auch einen längerfristigen Effekt auf die biogenen VOC-Emissionsraten hat.

5.9.4 Stickstoffmangel

5.9.4.1 Induktionszeit erhöhter VOC-Emissionsraten bei Nährstoffmangel

Eine Induktion erhöhter Terpen-Emissionsraten wurde ebenfalls durch Stickstoffmangel bewirkt. Durch die Aufhebung der Nitrat-Zugabe zur Nährlösung wurde in dem Einzelversuch V12.3 eine allmähliche Verarmung des Nitratpools in der Pflanze erreicht. Wie in Kapitel 4.4.4 gezeigt wurde, werden die Emissionsraten von allen bisher identifizierten Monoterpenen sowie die der unbekannten oxygenierten Substanzen BOVOC442 und BOVOC460 erst drei Tage nach dem Stickstoffentzug erhöht.

In einer solchen Situation hängt der Zeitfaktor für die Verzögerung der Reaktion möglicherweise mit dem Stickstoffangebot bzw. dessen Verfügbarkeit in der Pflanze zusammen. Als Maß für die Menge des noch zur Verfügung stehenden Stickstoffes in der Pflanze wurde während dieser Versuchsreihe die parallel beobachtete pflanzliche NO-Emission betrachtet. Wie von WILDT (1996; in Vorbereitung) und ROCKEL (1994) beobachtet wurde, emittieren nitraternährte Pflanzen während der Lichtphase NO. Diese Emissionen flachen nach einer Nitratentnahme im Wurzelbereich nach 3 bis 5 Tagen bis auf den Wert der Nachweisgrenze des verwendeten NO-Meßgerätes ab. Eine erneute Nitratzugabe zur Nährlösung resultiert in einer starken NO-Emission, die im Dunkeln stattfindet; danach pendelt sich die NO-Emissionsrate wieder auf einen konstanten Wert ein.

Die parallele Messung der Kohlenwasserstoff- und der NO-Emissionsraten der untersuchten Sonnenblume, aus deren Nährlösung zu dem Zeitpunkt 0 das Nitrat entfernt wurde, liefert den zeitlichen Verlauf, der in Abb.5.16 dargestellt ist.

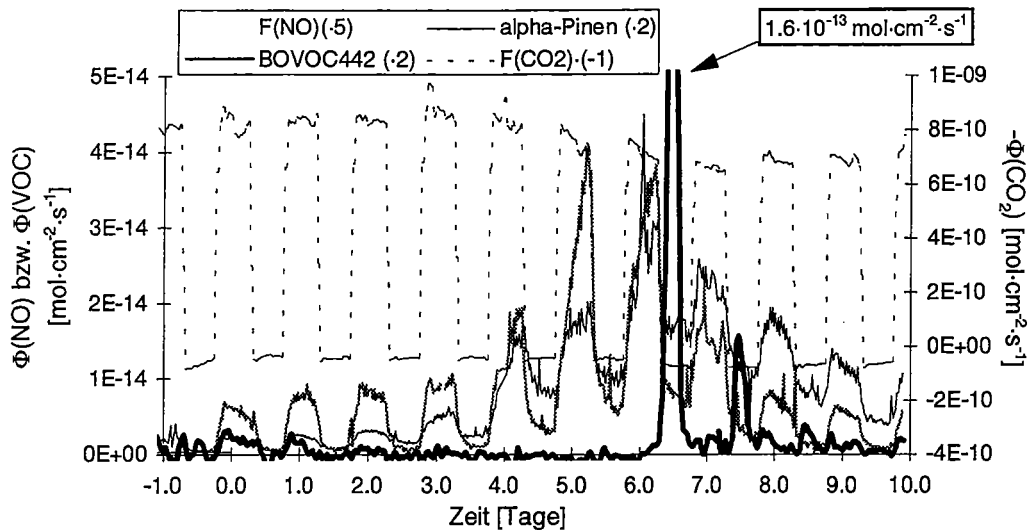


Abb.5.16: Verlauf der Kohlenwasserstoffemission einer Sonnenblume unter Stickstoffmangelbedingungen. Gezeigt sind die Emissionsraten von α -Pinen und BOVOC442. Parallel dazu ist die NO-Emissionsrate $\Phi(\text{NO})$ - in der Legende mit $F(\text{NO})$ bezeichnet - und die Nettophotosyntheserate ($-\Phi(\text{CO}_2)$) - in der Legende als $F(\text{CO}_2)$ bezeichnet - dargestellt. (Zeitpunkt $t=0$ Stickstoffeliminierung aus dem Nährstoffkreislauf; $t=6$ d Wiedertzudosierung von Nitrat).

Die Terpen- und NO-Emissionsraten zeigen eine Antikorrelation. Die in einer Stickstoffmangel-Situation notwendige Induktionszeit für die Emissionserhöhung von Kohlenwasserstoffen ist scheinbar direkt mit dem Stickstoffpool in der Pflanze gekoppelt. Diese Kopplung könnte mit der Modellvorstellung in Abb. 5.15 erklärt werden, wenn das Verhältnis unter solchen Bedingungen zwischen $k(V)$ bzw. $k(V)+k(S)/k(R)$ ansteigen würde.

5.9.4.2 Dauer und zeitlicher Abfall der erhöhten VOC-Emissionsraten bei Nährstoffmangel

Eine Emissionsratenerhöhung bleibt im Fall von Nahrungsmangel über den gesamten Zeitraum der Streßsituation bestehen. Dabei wird vermutlich noch nicht einmal das potentielle Maximum der VOC-Emissionen erreicht, da noch während ansteigender Terpenemissionen der Stickstoff wieder hinzugefügt wurde.

Die Relevanz dieses Streßfaktors ergibt sich zum einen aus der Erhöhung der Emissionsraten um ca. eine Größenordnung gegenüber $\Phi(\text{VOC})_0$, zum anderen aus der gegenüber den anderen Streßarten sehr viel längerfristigen Erhöhung. Eine Übertragung der Ergebnisse auf Feldbedingungen ist für den Fall des Nitratmangels nur dann gegeben, wenn eine ausreichende Wasserversorgung besteht. In der Natur kommt jedoch Nahrungsmangel meistens in Kombination mit Wasserstreß vor. Wie sich eine solche Streßkombination auf die Emissionen auswirkt, sollte in Zukunft in Laborexperimenten untersucht werden.

Für die Natur bedeutet dieses Ergebnis, daß während Trockenperioden, d. h. Zeiträumen geringer Stickstoffverfügbarkeit aufgrund von Wassermangel im Boden, stark erhöhte Emissionen biogener Kohlenwasserstoffe über längere Zeitspannen zu erwarten sind.

Eine erneute Verfügbarkeit von Stickstoff im Wurzelraum z. B. durch Regen oder künstliche Bewässerung könnte einen Abfall der Kohlenwasserstoff-Emissionsraten zur Folge haben. KÖNIG et al. (1995 b) führten Untersuchungen an im freien Feld wachsenden Laubbäumen durch, wobei die Emissionsraten von Terpenen und BOVOCs zunächst während einer Trockenperiode und dann nach einer Beregnung bestimmt wurden. Nach dem Regen nahmen in den meisten Fällen die Emissionsraten der Monoterpene ab, was nicht auf die reduzierte Strahlung oder Temperatur zurückzuführen war. Für die Emissionsraten der meisten BOVOCs konnte dagegen ein Anstieg verzeichnet werden.

Zum einen wurde bei den hier untersuchten Sonnenblumen festgestellt, daß Nährstoffmangel eine Erhöhung der Emissionsraten mit sich bringt. Bei Situationen von Wassermangel nimmt die Nettophotosyntheserate ab, wodurch eine längerfristige Reduktion der Emission, insbesondere der BOVOCs, denkbar wäre. Nach Wiederherstellung der Wasserversorgung wurde eine Erhöhung der BOVOC-Emissionsraten beobachtet. Ob die Wiederherstellung der Wasserversorgung für die Abnahme der Monoterpenemissionen von α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen verantwortlich war (s. Kap. 4.4.3 und Abb. 4.14 und 4.15) oder ob diese durch andere Prozesse bedingt war, kann nicht entschieden werden. Die Überlagerung der Einflüsse bei einer Kombination aus Wasser- und Nährstoffmangel auf die Emissionsraten biogener VOC ist daher schwer vorherzusagen.

LEWINSSOHN et al. (1993) fanden aufgrund von Untersuchungen der Messenger-RNA (mRNA)² von Monoterpensynthasen, daß eine Monoterpensynthase-Induktion bei verwundeten Fichten, die gleichzeitig Wassermangel erlitten, ausblieb. Im Hinblick auf Kohlenwasserstoffemissionen wurden solche Untersuchungen noch nicht durchgeführt. Zur Beantwortung solcher Fragen sind Laborexperimente unerlässlich. Bei Extrapolationen müssen auf jeden Fall auch Bodencharakteristiken wie Feuchte und Nährstoffgehalt mit berücksichtigt werden.

5.9.5 Ozonstreß

5.9.5.1 Induktionszeit bis zur Erhöhung der VOC-Emissionsraten

Bei fast allen Ozonexperimenten zeigte sich bei der Exposition der Pflanzen mit Ozon eine charakteristische 3 - 4-stündige Verzögerung zwischen Ozoneingabe und der Erhöhung der VOC-Emissionsraten. Ausnahmen waren die Versuche V7.4 und V8.4, in deren Verläufen keine signifikanten Veränderungen der Emissionsraten beobachtet werden konnten.

Wie CHAMEIDES (1989) durch Berechnungen zeigen konnte, liegen im apoplastischen Wasser genügend hohe Konzentrationen von Antioxidantien vor, um einen Großteil des von der Pflanze aufgenommenen Ozons zunächst abzubauen. Die Reaktion des Ozons im apoplastischen Wasser mit Antioxidantien könnte eine Ozonwirkung verzögern.

LUWE et al. (1993) wiesen bei ozonexponierten Spinatpflanzen bei Konzentrationen von 300 ppb nach, daß die Menge des von der Pflanze aufgenommenen Ozons nicht durch den Abbau

² Messenger-Ribonucleinsäure, genetische Vorstufe zu den entsprechenden Enzymen.

aufgrund von Reaktionen mit Ascorbat im apoplastischen Wasser erklärt werden konnte. Die Ozonflußrate war im Vergleich zur Rate, die durch Reaktion des Ozons mit Ascorbat hätte erklärt werden können, um einen Faktor 9 - 20 höher. Andere Antioxidantien z. B. Vitamin E oder Glutathion lagen in so niedrigen Konzentrationen vor, daß diese für den starken Ozonabbau nicht verantwortlich gemacht werden konnten. D. h. es müssen noch andere Ozonabbauprozesse in der Pflanze stattfinden.

Die für Sonnenblumen beobachtete Verzögerungszeit erhöhter Kohlenwasserstoff-Emissionsraten könnte so erklärt werden, daß zunächst ein Großteil des Ozons im apoplastischen Wasser abgebaut wird. Andere parallel ablaufende Reaktionen könnten nach dem Abbau der Antioxidantien im Apoplasten durch höhere Ozonkonzentrationen stärker ablaufen und nach einer bestimmten Zeit die pflanzliche Reaktion in Form erhöhter VOC-Emissionen herbeiführen.

Falls dieser Vorgang bei den exponierten Sonnenblumen so stattfindet, sollte die Verzögerungszeit bis zu einer erhöhten Emission der Kohlenwasserstoffe von der Ozondosis abhängen.

In der Literatur wird als Maß für eine Dosis das Produkt der Spurengaskonzentration und der Expositionsdauer, $[O_3] \cdot t$, verwendet (REICH, 1987; LEFOHN, 1992). Da die Verzögerungszeit bis zur Erhöhung der Emissionsraten der Kohlenwasserstoffe für verschiedene Ozonkonzentrationen mit einer Ausnahme fast gleich sind, geht aus den durchgeführten Experimenten, soweit man aufgrund von 4 Messungen eine Aussage treffen kann, keine Korrelation der Induktionszeit mit der Ozonkonzentration hervor (s. Abb.5.17).

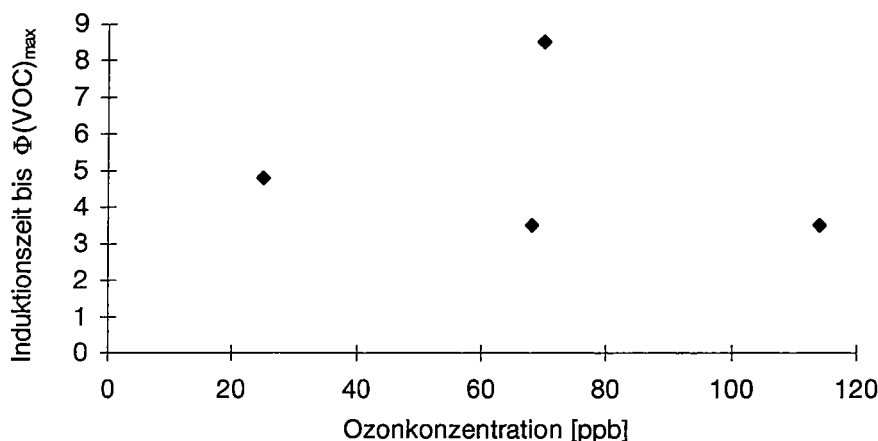


Abb.5.17: Auftragung der Induktionszeit in Stunden [h] für die Erhöhung der VOC-Emissionsraten unter Ozonbelastung als Funktion der Ozonkonzentration.

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Feststellungen, die für die Streßethylenabgabe unter Ozonbelastung bekannt sind. Bei Bohnen (*Phaesolus vulgaris*) wurde gezeigt, daß die Zeit bis zur erhöhten Ethylen-Emission umgekehrt proportional zur O_3 -Konzentration ist (STAN et al., 1981). Bei einem unteren Schwellenwert einer Ozonkonzentration von 100 ppb oder einer Exposition, die weniger als 30 Minuten dauerte, konnte unabhängig von der Konzentration keine verstärkte

Ethylen-Emission festgestellt werden. Die Zunahme der Ethen-Emission bei Ozonkonzentrationen, die über dem Schwellenwert lag, war jeweils proportional zur Ozonkonzentration. Bei den hier untersuchten Sonnenblumen konnte kein unterer Schwellenwert für eine Ozonkonzentration für die Induktion erhöhter Kohlenwasserstoff-Emissionsraten festgestellt werden. Bereits bei einer Konzentration von 25 ppb Ozon wurde schon eine Erhöhung der VOC-Emissionsraten beobachtet.

WEGENER-STRAKE (1995) konnte bei ozonbelasteten Fichten die Induktion des Enzyms HMG-CoA-Reduktase (s. Kap. 2.5) nachweisen. Dieses Enzym katalysiert die Synthese der Vorstufe des Isopentenylpyrophosphates (IPP, s. Abb. 2.3). Im Gegensatz zu den bei Verletzung induzierten Monoterpen-Cyclasen (LEWINSSOHN et al., 1991) steht das HMG-CoA-Enzym weiter vorne in der Synthesekette der Terpenbiosynthese. Hierdurch könnte ebenfalls eine verglichen zu Verletzungsstreß längere Induktionszeit von mehreren Stunden für die Erhöhung der Terpen-Emissionsraten bei einer Ozonbelastung erklärt werden.

5.9.5.2 Dauer und wiederholte VOC-Emissionsratenerhöhung bei Ozonstreß

Die Dauer der durch Ozon hervorgerufenen erhöhten Kohlenwasserstoff-Emissionsraten ist vergleichbar zu der, wie sie bei Verletzungsstreß und mechanischem Streß beobachtet wurde, ebenso wie der zeitliche Verlauf nach der Erhöhung der Emissionsraten (s. Kap. 4.5.1). Ozon beeinflusst die VOC-Emissionsraten daher nur vorübergehend über eine Dauer von 6 - 10 Stunden.

Bei keiner der untersuchten Sonnenblumen konnte jedoch eine zweite Emissionsratenerhöhung der Kohlenwasserstoffe bei wiederholter Ozonbelastung festgestellt werden. Dieses Ergebnis gilt für Sonnenblumen, die in der Expositions-kammer mehrmals mit Pulsen konstanter Ozonkonzentrationen während der Lichtphase ausgesetzt wurden oder während der Exposition mit darauf hin erhöhten Ozonmengen belastet waren. Auch Pflanzen, die kontinuierlich konstanten Ozonmengen ausgesetzt waren, zeigten nach der einmaligen Emissionsratenerhöhung am 1. Expositionstag und dem darauffolgenden Abfall auf einen steady-state-Wert keine nennenswerten Veränderungen in ihrem Emissionsverhalten (s. Kap. 4.5.1, Abbildung 4.23).

Einen Hinweis auf ein ähnliches Verhalten bei der Streßethylenemission von Erbsensetzlingen geben MEHLHORN und WELLBURN (1987). Hier zeigten unter Ozon aufgewachsene Pflanzen bei erneuter Ozonexposition keine erhöhte Ethylenemission, im Gegensatz zu unter ozonfreier Luft angezogenen Setzlingen, die nach der Belastung mit 50 - 150 ppb Ozon eine stärkere Ethylen-Emission aufwiesen. Allerdings sprechen Ergebnisse von LANGEBARTELS aus Experimenten mit Tabak gegen eine Einmaligkeit von ozoninduzierten Reaktionen in der Pflanze. Ozonresistenter Tabak (*Nicotiana tabacum* BEL B) reagierte auf Ozon mit einer Erhöhung der Polyaminbildung in der Pflanze, während die ozonsensitive Sorte (*Nicotiana tabacum* BEL W3) eine erhöhte Ethylen-Emission aufwies (LANGEBARTELS et al., 1991). So konnten LANGEBARTELS et al. (1991) und YIN et al. (1994) auch die Vorstufen der Ethylenbiosynthese, ACC³ und mACC⁴ bei ozonexponierten Ta-

³ 1-Amino-Cyclopropan-1-Carbonsäure

bakpflanzen im apoplastischen Wasser isolieren. Es stellte sich heraus, daß bei einer wiederholten Ozonexposition mit 150 ppb über jeweils 5 h bei den ozonresistenten Tabakpflanzen der induzierte erhöhte Gehalt an Polyaminen in den Apoplasten der Blätter über einen längeren Zeitraum von mehreren Tagen bestehen blieb. Bei den ozonsensitiven Tabakpflanzen konnte für die Konzentrationen der Ethylenvorstufen eine tageszeitliche Variation mit erhöhten Mengen während der Ozonbelastung und nach der Exposition abfallende Konzentrationen beobachtet werden. Diese Tagesvariationen zeigten mit Zunahme der Expositionsdauer ein aufschaukelndes Verhalten (Ch. LANGEBARTELS, pers. Mitteilung).

In den Arbeiten, die sich bisher mit dem Einfluß von Ozon auf Terpenemissionen beschäftigten, wurde bezüglich der Wiederholbarkeit eines Effektes keine Aussage getroffen (LINDSKOG und POTTER, 1995; HOFFMANN, 1992).

Die Situation im Feld stellt sich vielmehr so dar, daß Pflanzen saisonbedingt hohen Ozonkonzentrationen ausgesetzt sind, wodurch es überhaupt fraglich sein kann, ob danach eine Erhöhung der Kohlenwasserstoffemissionen stattfinden wird. Auf dieses Problem weisen auch JUUTI et al. (1990) hin, die die Monoterpen-Emissionsraten von in freiem Feld aufgewachsenen Kiefern (*Pinus radiata*) vor und nach einer Ozonexposition mit 300 - 400 ppb O₃ (3 bzw. 4 h) analysierten. Sie konnten kein verändertes Emissionsverhalten für Monoterpene feststellen.

Auch hier besteht weiterer Bedarf konzentriert auf die Einwirkung von episodischen Belastungen von Pflanzen mit Ozon in Laborversuchen einzugehen. Für die Atmosphärenchemie ist dabei von besonderer Bedeutung, ob eine Erhöhung der VOC-Emissionsraten tatsächlich nur bei der ersten Exposition der Pflanzen auftritt, oder ob beispielsweise nach einer längeren Regenerationsphase, in der wenig Ozon vorliegt, eine wiederholte pflanzliche Reaktion durch erneute Ozonbelastung hervorgerufen werden kann.

Allerdings stellt sich das Problem, daß längst nicht alle Kohlenwasserstoffe oder andere Substanzen biogenen Ursprungs identifiziert worden sind, die möglicherweise eine andere Ozonresponse aufweisen.

5.9.6 Relative VOC-Emissionsraten bei kurzfristigen Streßauswirkungen (Verletzung, mechanische Belastung, Ozon und Wassermangel)

Die Auswirkung von Streß auf Pflanzen hat für den spezifischen Zeitraum eine effektive Erhöhung der troposphärischen VOC-Konzentrationen zur Folge. Zum anderen kann aufgrund von streßspezifischen relativen Erhöhungen der Emissionsraten ein anderer Gasphasenmix entstehen, der eine andere Reaktivität gegenüber atmosphärischen Oxidantien besitzt. Eine zuverlässige Aussage über die quantitativen Verhältnisse und die absoluten Reaktivitäten bei Sonnenblumen ist zur Zeit noch nicht möglich, da zum einen die BOVOCs noch nicht identifiziert werden konnten,

⁴ N-Malonyl-1-Amino-Cyclopropan-1-Carbonsäure

und daher für sie keine Geschwindigkeitskonstanten für ihre Reaktionen mit OH, O₃ und NO₃ bekannt sind, zum anderen die Sesquiterpene und möglicherweise andere wichtige Substanzen während Streßphasen nicht untersucht wurden.

Die relativen Anteile der jeweiligen Substanz-Emissionsraten sind für die Versuche vor und während der Streßsituation durch Verletzung, mechanische Belastung, Wassermangel und Ozonexposition in Tab. 5.5 angegeben. Die einzelnen Emissionsraten wurden dabei in bezug zur Summe der Emissionsraten von Isopren, α -Pinen, Sabinen, β -Pinen, Limonen, BOVOC442 und BOVOC460 gesetzt, die mit 100 % angegeben wurden. Es wurde jeweils das Maximum der Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})_{\text{max}}$ für die Charakterisierung der Streßsituationen gewählt.

Tab. 5.5: Relative Emissionsraten vor und während Streßepisoden, wobei die maximalen Emissionsraten während der Streßsituation betrachtet wurden. Mit 100 % wurde jeweils die Summe der Emissionsraten von Isopren, α -Pinen, Sabinen, β -Pinen, Limonen, BOVOC442 und BOVOC460 angenommen.

Relative Anteile der einzelnen Emissionsraten an der Gesamtemission [%]								
	Versuch	Isopren	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	BOVOC442	BOVOC460
streßfrei	V6.0	11,3	18,8	13,4	37,0	9,8	6,3	3,4
Verletzung	V6.3	0,3	63,0	25,0	4,5	6,1	1,1	0,07
streßfrei	V8.0	4,9	19,5	16,8	7,8	7,9	19,3	23,6
Verletzung (versiegelt)	V8.3A	2,8	21,6	12,9	54,0	2,3	3,1	3,3
Verletzung (versiegelt)	V8.3B	0,3	28,6	36,9	29,3	1,4	2,5	0,9
streßfrei	V4.0	5,8	9,8	7,1	5,2	4,2	29,5	38,3
mechanisch	V4.3	1,9	31,0	49,4	2,6	9,7	3,4	1,9
streßfrei	V7.0	18,5	19,2	9,7	36,0	11,3	5,3	<0,1
mechanisch (dunkel)	V7.3	1,7	37,4	26,1	8,1	24,9	1,8	<0,1
streßfrei	V4.0	6,8	16,7	12,7	30,6	5,8	13,6	13,8
Ozon	V4.4	0,4	63,2	26,3	5,1	3,7	1,2	<0,1
streßfrei	V5.0	6,5	27,1	14,5	15,4	9,6	12,6	14,3
Ozon	V5.4	0,9	35,3	33,4	5,9	20,2	2,8	1,5
streßfrei	V6.0	6,0	9,7	8,0	37,5	4,6	17,7	16,3
Ozon	V6.4	5,6	8,4	23,0	39,0	3,2	11,7	8,9
streßfrei	V7.0	17,5	8,3	<0,1	16,6	14,4	6,7	<0,1
Ozon	V7.4	10,2	22,0	20,7	27,7	12,7	6,3	0
streßfrei	V5.0	1,9	16,5	48,4	7,1	16,0	7,2	2,8
H ₂ O-Mangel	V5.3(1.Phase)	0,4	14,7	55,2	5,9	21,1	2,2	0,4
H ₂ O-Mangel	V5.3(2.Phase)	0,8	6,0	10,3	1,8	4,5	18,8	57,8

1. und 2.Phase bei Wassermangelversuch: 1.Phase ist Zeitraum, in dem nur Monoterpenemissionen verstärkt, 2.Phase, Zeitraum, in dem die Emissionsraten der BOVOCs erhöht waren.

Für die in Tab. 5.5 beschriebenen Streßarten werden die unter streßfreien Bedingungen hohen relativen Anteile der Emissionsraten von BOVOC442 um einen Faktor 1,5 - 11; die des

BOVOC460 um einen Faktor 2 - 48 reduziert. Auch der relative Anteil der Isopren-Emissionsraten sinkt während der Streßsituation auf einen Bruchteil. Fast einheitlich verhalten sich die Emissionsraten von α -Pinen und Sabinen, deren relativer Anteil am Gesamtemissionsspektrum meistens gesteigert wird.

Auch bei den Ozonexpositionsversuchen kann ein durchgehend höherer relativer Anteil der α -Pinen und der Sabinen-Emissionsrate beobachtet werden. Dagegen liegen die relativen Anteile der β -Pinen- und Limonenemissionen z. T. unter, z. T. über ihrem relativen Anteil, den sie während streßfreier Situationen einnehmen.

Es zeichnen sich also substanzspezifische Verschiebungen im Emissionsspektrum der Sonnenblumen unter Streß (mechanisch, Verletzung und Ozonbelastung) ab, die unabhängig von der Streßart zu sein scheinen.

Eine Ausnahme bildet hier die Situation von Wassermangel (2. Phase), bei denen auch die BOVOC-Emissionsraten stark angestiegen waren und so der jeweilige Anteil nicht weit von dem der streßfreien Emissionsraten abweicht.

Bei verwundeten Fichten beobachteten LEWINSSOHN et al. (1992) die bevorzugte Verstärkung der Aktivität des Monoterpensyntheseenzym (-)-Pinen-Synthase, das nach WAGSCHAL et al. (1991) in der Lage ist, α - und β -Isomere zu produzieren. Eine bevorzugte Induktion substanzspezifischer Syntheseenzyme könnte auch für die selektiven Erhöhungen der Monoterpen-Emissionsraten von Sabinen und α -Pinen bei den unter Streß stehenden Sonnenblumen der Grund sein. Das würde die Vermutung erhärten, daß unter Streß die Synthese und Emission direkt aneinander gekoppelt sind.

Die nahezu konstanten Emissionsraten der oxygenierten Substanzen, insbesondere von BOVOC460, stehen im Einklang mit der Vorstellung einer Kopplung der Emissionsraten an die Nettphotosyntheserate, die sich während dieser Versuche nicht änderte.

Zwar kann aufgrund der geringen Anzahl der während dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Auswirkung von Streß auf VOC-Emissionen keine pauschale Aussage getroffen werden. Es deuten sich aber zumindest für die Situationen von Verletzung, mechanischer Beanspruchung und Ozonstreß ähnliche Verhaltensweisen der Emissionsraten an, wenn sich auch die absoluten Emissionssteigerungen erheblich unterscheiden. Ein solches Phänomen könnte für die Abschätzung der Mengen des an die Atmosphäre abgegebenen Kohlenstoffs auch während Streßsituationen genutzt werden, da der Vergleich der relativen Verhältnisse hierbei hilfreich sein könnte. Aufgrund der nahezu konstant bleibenden Emissionsraten von Φ (BOVOC460) ist hier der Vergleich zu Φ (CO₂) gerechtfertigt, während dieser Zusammenhang für die Terpen-Emissionsraten aufgehoben ist.

Anhand des Emissionsmusters während Streßphasen könnte eine Parametrisierung von VOC-Emissionsraten während Streßsituationen möglich sein. Über den relativen Anteil einer z. B. auch während der Streßsituation mit der Nettphotosyntheserate gekoppelten Substanz-Emissionsrate, wie es sich für die Emissionsraten der BOVOCs andeutet, könnten dann die anderen Kohlen-

wasserstoff-Emissionsraten ebenfalls abgeschätzt werden, vorausgesetzt solche Emissionsverteilungsmuster wären reproduzierbar für eine bestimmte Streßart. Dies deutet sich in den oben gezeigten Versuchen für einige Substanzen und einige Streßsituationen an.

5.9.7 Absolute und relative VOC-Emissionsratenerhöhungen bei Stickstoffmangel

Stark erhöhte Terpen-Emissionsraten unter Stickstoffmangelbedingungen bestätigen die Theorie der sogenannten „Carbon-Nutrient-Balance“ bzw. der „Growth-Differentiation-Balance-Hypothesis“ (GDBH), die erstmals von LOOMIS 1932 hypothetisiert und von LORIO (1988) aufgegriffen und weiterentwickelt wurde. Das Prinzip der GDBH besteht in der „Differenzierung“ der Pflanze zwischen Primär- und Sekundärstoffwechsel, d. h. zwischen Synthese neuen Pflanzenmaterials und der Produktion von bestimmten Fasern, Strukturen und Organika, die nicht als Energiespeicher sondern z. B. zur Verteidigung gegen Schädlinge dienen (LERDAU et al., 1991;1994b). Am Beispiel der Monoterpene, die eindeutig sekundäre Produkte darstellen, zeigten LERDAU et al. (1994b) die Zusammenhänge zwischen Nährstoffverfügbarkeit und Sekundärproduktivität auf. Für eine gegebene konstante Nahrungssituation herrscht demnach ein Gleichgewicht zwischen Primär- und Sekundärstoffwechsel einer Pflanze. Eine geringe Stickstoffverfügbarkeit könnte demnach in einer erhöhten Produktion von Sekundärinhaltsstoffen, z. B. der Monoterpene, in der Pflanze resultieren.

Die oben vorgestellte GDBH-Hypothese stützt sich auf eine verstärkte Terpenproduktion in der Pflanze unter Stickstoffmangelbedingungen. In Versuchsreihe V12.3 wurden in der Gasphase erhöhte Kohlenwasserstoffkonzentrationen, d. h. verstärkte Emissionen, beobachtet. Daher kann auch hier, wie schon während der anderen Streßversuche, geschlossen werden, daß die Emissionsrate und die Synthese der Monoterpene in direktem Zusammenhang stehen. Die in Abb. 5.15 dargelegte Vorstellung steht mit dieser Theorie in Einklang. Für den hier beschriebenen Fall würde sich das Kanalverhältnis α_k zu höheren $k(S)$ -Werten verschieben und könnte somit eine Erhöhung der Emissionsraten $k(E)$ und $k(E/P)$ bewirken. Dabei wäre es denkbar, daß ein Großteil der Emission direkt aus der Produktion hervorgeht [$k(E) > k(E/P)$].

Hier wird deutlich, wie vorsichtig eine Abschätzung globaler VOC-Emissionen im Vergleich zur Nettophotosyntheserate betrachtet werden muß. Selbst die Emissionsraten der BOVOCs scheinen in diesem Fall nicht mehr mit $\Phi(CO_2)$ gekoppelt; darauf deutet auch der steile Tagesgang der BOVOC-Emissionsraten (s. Kap. 4.4.4; Abb. 4.16 und 4.17). Dennoch könnte hieraus, ähnlich der Interpretation der Ergebnisse des Versuchs zum Einfluß von Wassermangel, wiederum auf eine Proportionalität zwischen $\Phi(BOVOC)$ und dem Produkt aus $\Phi(CO_2) \cdot [Vorläufer]$ geschlossen werden. Da die Photosynthese über den gesamten Zeitraum fast konstant blieb (s. Abb.5.16), könnte sich durch eine Verschiebung des Verhältnisses $k(V)/k(R)$ (s. Abb. 5.15) zu höheren Werten eine Erhöhung der Vorläufersubstanzkonzentration ergeben, die sich, ähnlich wie es im Fall von Wasserstreß vermutet wurde, schnell in der verstärkten Synthese und Emission vor allem der BOVOCs bemerkbar macht. Vermutlich kann während der Dauer der Lichtphase kein Gleich-

gewicht zwischen Synthese und Emission der BOVOCs erreicht werden, worauf auch die steilen Tagesgänge der Emissionsraten schließen lassen. Der langsamere und gleichmäßigere Anstieg der Monoterpen-Emissionsraten spricht für eine verstärkte Emission aus einem vorhandenen Pool. Dem Modell (s. Abb. 5.15) entsprechend wäre dann $k(P/E) > k(P)$. Dabei ist aber auch hier eine leichte Tendenz zu asymmetrischen Tagesgängen der Emissionsraten zu verzeichnen, deren Steigung möglicherweise von dem Verhältnis $k(E)/(k(E)+k(E/P))$ oder aber von der Größe $k(S)$, und damit indirekt von $k(V)$, für diese Substanzklasse abhängt. Es ist nicht auszuschließen, daß sich für die Monoterpene und die BOVOCs die Vorläufersubstrate unterscheiden.

Die Verstärkungsfaktoren der Emissionsraten liegen in diesem Versuchsbeispiel in einem Bereich von 5 - 30 und damit um bis zu einer Größenordnung niedriger, als es bei den kurzfristigen Emissionsratenerhöhungen der Kohlenwasserstoffe bei Verletzung, mechanischem oder Ozonstreß zu beobachten war. Für die Chemie in der Atmosphäre könnte aber eine so langfristige Erhöhung der Emissionsraten von biogenen Kohlenwasserstoffen einen erheblichen Effekt ausüben, da die über den Zeitraum der Streßsituation abgegebene Gesamtmenge an VOC möglicherweise größer ist. Außerdem muß hier auf die erhöhten Emissionsraten während der Dunkelphase hingewiesen werden, die um einen Faktor 3 - 20 höher liegen als in anderen Versuchen unter streßfreien Bedingungen beobachtet werden konnte. Sollte dieses Ergebnis übertragbar sein auf die reale Vegetation, hätte Nährstoffmangel auch einen großen Einfluß auf die Nachtchemie in der Troposphäre (s. Kap. 2.3.1.3).

Im Fall dieser längerfristig wirkenden Streßsituation durch Stickstoffmangel zeigt sich, daß die Nettophotosyntheserate und die VOC-Emission nicht mehr direkt gekoppelt sein können. Für eine Abschätzung des freigesetzten Kohlenstoffes durch VOC-Emissionen kann daher der Vergleich der VOC-Emissionsraten mit der Nettophotosyntheserate nicht mehr die Methode der Wahl sein.

5.9.8 Absolute VOC-Emissionsratenerhöhung bei Ozonstreß

Hinsichtlich der absoluten Kohlenwasserstoff-Emissionsratenerhöhung kann der Einwirkung von Ozon eine mit mechanischem oder Verletzungsstreß vergleichbare Stellung eingeräumt werden. Das zeigten die bei Verletzungs- und mechanischem Streß vergleichbar erhöhten Emissionsraten während der Ozonbelastungen und die substanzspezifischen relativen Erhöhungen (s. Kap. 4.4 und 4.5; Tab. 5.5). Diese vergleichbare Wirkung konnten auch Untersuchungen von LANGE-BARTELS et al. (1991) und SCHRAUDNER et al. (1992) bei Tabakpflanzen bestätigen. Durch Ozonexposition wurden sogenannte „Pathogen Related Enzymes“ induziert. Dies sind Enzyme, die auch bei Pilzbefall induziert werden. Bei Untersuchungen an Fichten konnte zudem die Induktion von HMG-CoA-Reduktase durch Ozon auf genetischer Ebene, d. h. die Induktion von mRNA, beobachtet werden (WEGENER-STRAKE, 1995). Auch dieses Enzym wird durch Pilzinfektion und Verwundung bei Schattengewächsen, z. B. Kartoffeln, induziert (YANG et al., 1991; CHOI et al., 1994). Ob die bei Wundstreß induzierten Cyclisierungsenzyme, die Monoterpensynthasen, hier ebenfalls eine erhöhte Aktivität aufweisen, ist bislang noch nicht untersucht worden. Eine verstärkte Synthese der Monoterpene ist jedoch anzunehmen.

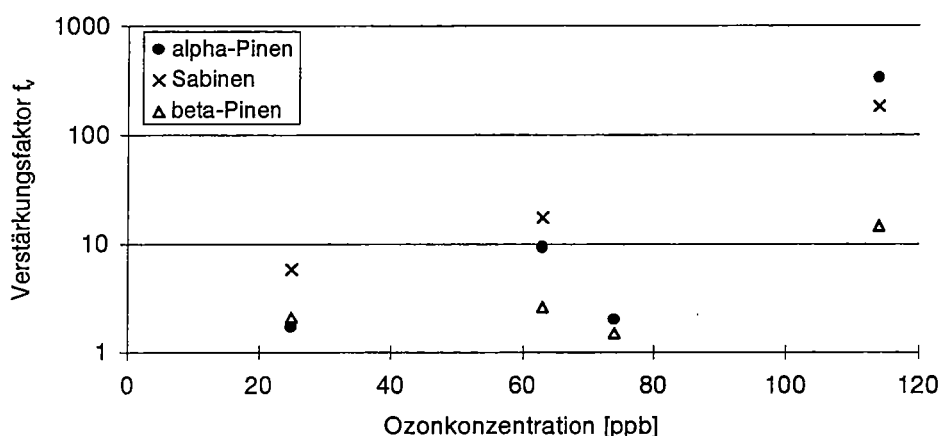


Abb. 5.18: Korrelation zwischen der absoluten Emissionsratenerhöhung und der Ozonkonzentration während der Expositionsversuche (V4.4; 5.4; 6.4 und 7.4). Angegeben sind die Verstärkungsfaktoren f_v nach der Induktion durch Ozon.

In 4 Versuchen kann eine positive Korrelation der Verstärkungsfaktoren der Emissionsraten mit der Ozonkonzentration in der Kammer beobachtet werden (s. Abb. 5.18). Das könnte bedeuten, daß möglicherweise doch Ozon selbst oder Reaktionsprodukte aus einer Ozonolyse mit Substanzen, die gegenüber Ozon im Überschuß vorliegen, als Wirkstoff fungieren könnten, durch den dann verstärkte Emissionsraten hervorgerufen werden. Eine Interpretation dieses Sachverhaltes muß aufgrund der geringen Anzahl der Meßpunkte ($N = 4$) mit Vorsicht erfolgen. HEWITT et al. (1991) äußern Vermutungen, daß Ozonolyseprodukte von Kohlenwasserstoffen, z. B. Hydroperoxide in der Pflanze, für Ozonschäden verantwortlich gemacht werden könnten. Es gibt jedoch keinerlei Hinweise darauf, daß solche Substanzen eine Erhöhung von Kohlenwasserstoffemissionen bewirken könnten. Auch hier bedarf es weiterer Messungen der Erhöhung der Emissionsraten in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration oder Expositionsexperimenten mit anderen Photooxidantien, z. B. Hydroperoxiden.

Bei einer Pflanze blieb die Reaktion auf das Ozon trotz einer Exposition bei einer Konzentration von ca. 70 ppb O_3 aus (V8.4). Eine Erklärung hierfür könnte in der Streßhistorie dieser Pflanze liegen: Einen Tag vor der erstmaligen Ozonexposition wurden hier zwei Blätter abgeschnitten (s. Kap. 4.5.1 und 4.4.2, Abb. 4.22). Eine Erklärung für das Ausbleiben einer durch Ozon verstärkten Emission könnte mit einer durch Verletzung induzierten erhöhten Synthese, $k(S)$ entsprechend Abb. 5.15, erklärt werden, so daß ein Effekt durch Ozon verdeckt bliebe.

Dabei ist es wahrscheinlich von Bedeutung, in welchem zeitlichen Abstand Streßsituationen herbeigeführt werden. Demnach könnte also die Streßhistorie einer Pflanze oder aber auch die Streßhierarchie in Abhängigkeit von der zeitlichen Abfolge sehr entscheidend für die Entstehung wiederholter Streßreaktionen in Form einer Kohlenwasserstoffemissionserhöhung sein.

5.10 Vergleich des Einflusses aller Streßarten auf die VOC-Emissionsraten

Die Untersuchung der Wirkung von Streß auf die Emissionsraten von Kohlenwasserstoffen bei Pflanzen war bisher weniger auf zeitliche Verläufe, vielmehr auf eine Quantifizierung der veränderten VOC-Flußdichten ausgerichtet (HOFFMANN, 1992; LINDSKOG und POTTER, 1995). Zeitcharakteristiken, z. B. bei der Einwirkung von Ozon auf Tabakpflanzen, wurden lediglich für die Streßethylenabgabe oder aus pflanzenphysiologischer Sicht in bezug auf die Induktion von Enzymen oder Pflanzeninhaltsstoffen erhalten (z. B. STAN et al, 1981; LANGEBARTELS et al., 1991; SCHRAUDNER et al., 1992; YIN et al., 1994).

Während in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Einfluß von Verletzung, mechanischer Beanspruchung und Ozonexposition, d. h. der transient auf die $\Phi(\text{VOC})$ wirkenden Streßarten, wurde in einigen Fällen eine exponentielle Abnahme der $\Phi(\text{VOC})$ nach der streßbedingten Erhöhung mit der Zeit beobachtet. Die daraus resultierenden Konstanten k bieten sich daher für einen Vergleich des Verhaltens von $\Phi(\text{VOC})$ während dieser kurzfristigen Streßphasen an.

Eine Auftragung der Konstanten k gegenüber den Verstärkungsfaktoren f_v zeigt für die Substanzen α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen unabhängig von der Streßart positive lineare Korrelationen, wie es am Beispiel von α -Pinen und Sabinen in Abb. 5.19 und Abb. 5.20 dargestellt ist.

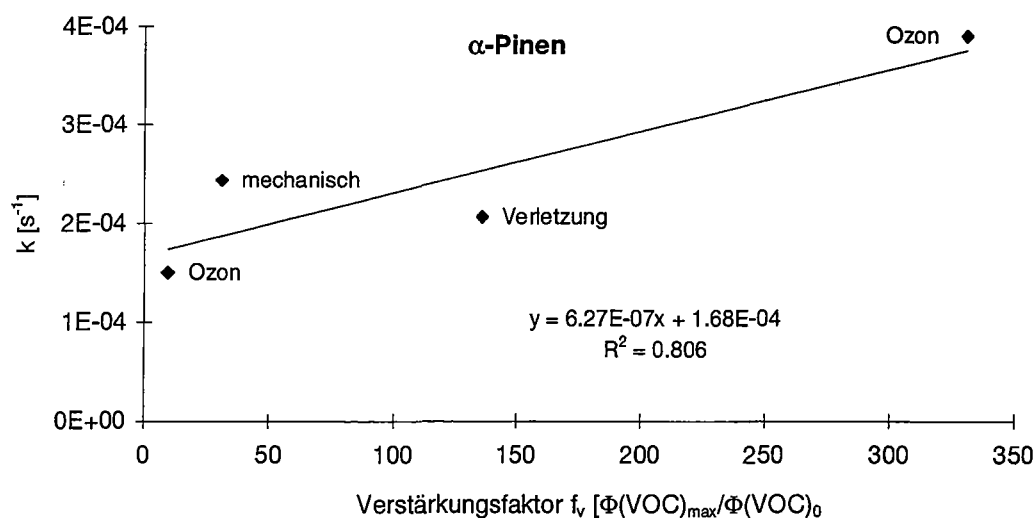


Abb. 5.19: Konstanten k als Funktion des Verstärkungsfaktors $f_v = \Phi(\text{VOC})_{\text{max}}/\Phi(\text{VOC})_0$ für die Emissionsraten von α -Pinen für unterschiedliche Streßsituationen.

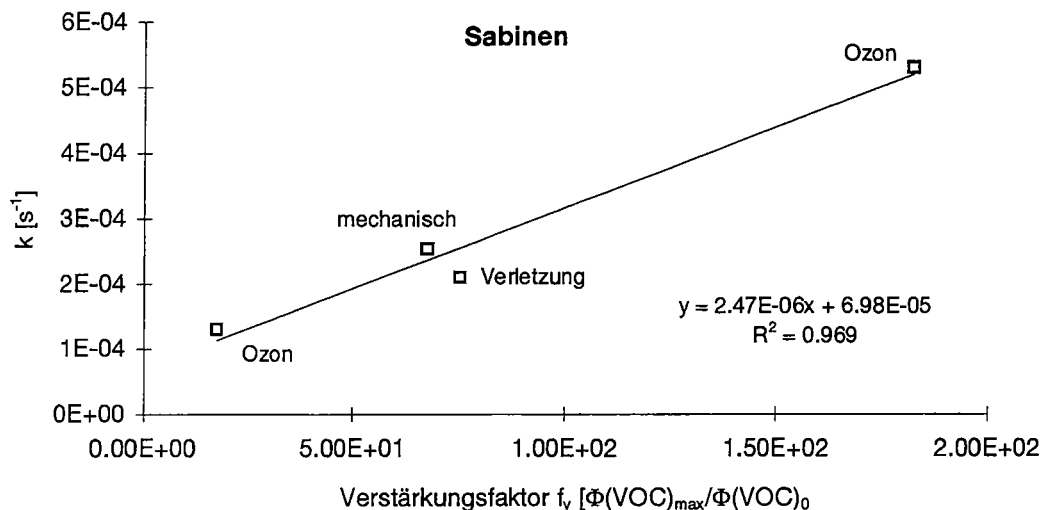


Abb. 5.20 Konstanten k als Funktion des Verstärkungsfaktors $f_v = \Phi(VOC)_{max}/\Phi(VOC)_0$ für die Emissionsraten von Sabinen.

Die Daten für α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen sind in Tab. 5.6 aufgeführt.

Tab. 5.6: Steigungen und Achsenabschnitte aus der linearen Regression der Auftragung der „Geschwindigkeitskonstanten“ k gegen Verstärkungsfaktoren f_v unter Angabe des Korrelationskoeffizienten. Die Fehlergrenzen stellen die Standardfehler aus der Berechnung der linearen Regression dar.

Substanz	$dk/df_v [s^{-1}]$	Achsenabschnitt $[s^{-1}]$	R^2
α -Pinen	$(6,3 \pm 2,1) \cdot 10^{-7}$	$(1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	0,805
Sabinen	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(6,9 \pm 3,2) \cdot 10^{-5}$	0,970
β -Pinen	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,3 \pm 2,3) \cdot 10^{-5}$	0,964
Limonen	$(6,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(3,9 \pm 2,8) \cdot 10^{-5}$	0,963

Im Hinblick auf das in Abb. 5.15 dargestellte Modell spricht eine solche Korrelation ebenfalls dafür, daß die Größe eines Pools der bestimmende Schritt für die Verstärkung der Emissionsraten sein könnte.

Die schnellere Abnahme der streßinduziert erhöhten Emissionsraten bei höherem Verstärkungsfaktor deutet darauf hin, daß die über die Streßzeitdauer integrierten VOC-Emissionsraten ein Maß für das Potential von VOC sind, die eine Pflanze während solcher Zeiträume zusätzlich emittieren kann.

Nach Gleichung 4.2 (Kap. 4.4) ist das Integral der Emissionsraten über diesen Zeitraum gegeben durch :

$$\int_{t=t(\Phi_{max})}^{t=\infty} \Phi dt = \int_{t=t(\Phi_{max})}^{t=\infty} \Phi_0 dt + \int_{t=t(\Phi_{max})}^{t=\infty} \Phi_0 \cdot f_v \cdot e^{-k \cdot t} dt \quad \text{G 5.5}$$

Dabei ist $t = t_{(\Phi_{max})}$ der Zeitpunkt, bei dem die Emissionsraten ihr Maximum erreichten, und wird für die Integration mit 0 s festgelegt

Die Integration über die Zeit t liefert:

$$\int_{t=t(\Phi_{\max})}^{t=\infty} \Phi dt - \int_{t=t(\Phi_{\max})}^{t=\infty} \Phi_0 dt = -\Phi_0 \cdot \frac{f_V}{k} \cdot e^{-k \cdot t} \Big|_{t=t(\Phi_{\max})}^{t=\infty} \quad \text{G 5.6}$$

Da $e^{-k \cdot t}$ für $t \rightarrow \infty$ vernachlässigbar und für $t = 0$ den Wert 1 besitzt, kann das Integral der erhöhten Emissionsraten über die Zeit der Abklingphase entsprechend Gleichung G 5.7 geschrieben werden als:

$$\int_{t=t(\Phi_{\max})}^{t=\infty} (\Phi - \Phi_0) dt = \Phi_0 \cdot \frac{f_V}{k} \quad \text{G 5.7}$$

Näherungsweise kann das Integral als Summe der Flußdichten über den entsprechenden Zeitraum berechnet werden nach Gleichung 5.8:

$$\Sigma(\Phi - \Phi_0) \cdot \Delta t = \Phi_0 \cdot \frac{f_V}{k} \quad \text{G 5.8}$$

In Tab. 5.7 sind die Summen, d. h. $\Sigma(\Phi - \Phi_0) \cdot \Delta t$, für die einzelnen Substanzen der oben beschriebenen Streßversuche aufgeführt. Zudem sind die Verhältnisse f_V/k jeweils angegeben.

Tab. 5.7: Für einzelne Terpene bestimmte Summen $\Sigma \Delta \Phi(\text{VOC}) - \Phi(\text{VOC})_0 \cdot \Delta t$ aus verschiedenen Streßversuchen, bei denen die Emissionsraten $\Phi(\text{VOC})$ mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschrieben werden konnten. In der jeweils 2. Spalte sind die Verhältnisse f_V/k für den jeweiligen Versuch angegeben.

	α -Pinen		Sabinen		β -Pinen		Limonen	
	$\Sigma(\Phi - \Phi_0) \cdot \Delta t$ $\cdot 10^{10} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}]$	f_V/k $\cdot 10^5 [\text{s}]$	$\Sigma(\Phi - \Phi_0) \cdot \Delta t$ $\cdot 10^{10} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}]$	f_V/k $\cdot 10^5 [\text{s}]$	$\Sigma(\Phi - \Phi_0) \cdot \Delta t$ $\cdot 10^{10} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}]$	f_V/k $\cdot 10^5 [\text{s}]$	$\Sigma(\Phi - \Phi_0) \cdot \Delta t$ $\cdot 10^{10} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}]$	f_V/k $\cdot 10^5 [\text{s}]$
V4.3 (mechanisch)	0,7	1,3	1,0	2,7	0,07	0,33	0,2	1,1
V6.3 (Verletzung)	10,2	6,6	4,2	3,6	0,6	0,32	1,1	1,4
V4.4 (Ozon)	13,2	8,5	4,0	3,4	0,2	0,5	0,7	1,5
V5.4 (Ozon)	0,8	0,6	1,1	1,3	0,06	0,3	0,7	1,3

Für die Parametrisierung der während kurzfristiger Streßphasen an die Atmosphäre abgegebenen

VOC als Gesamtemission, die durch das Integral $\int_{t=t(\Phi_{\max})}^{t=\infty} (\Phi - \Phi_0) \cdot dt = \Phi_0 \cdot \frac{f_V}{k}$ in Gleichung G 5.7

beschrieben wird, könnten die Verhältnisse f_V/k als substanz- und pflanzenartsspezifische Parameter genutzt werden (s. Tab. 5.7).

Aufgrund der geringen Anzahl der Versuche kann hier noch keine generelle Aussage getroffen werden. Falls ein Zusammenhang zwischen streßinduziert abgegebener VOC-Menge und den Verhältnissen f_V/k aber tatsächlich gültig wäre, so könnte mit Hilfe dieses Verhältnisses eine Parametrisierung für diese Streßarten durchgeführt werden. Dieser Methode lägen rein substanz- und pflanzenartsspezifische Bedingungen zu Grunde und sie wäre unabhängig davon, ob Streß durch

Verletzung, mechanische Beanspruchung oder die Einwirkung von Ozon entsteht. Hieraus ergäbe sich eine Möglichkeit zur Abschätzung des Potentials der VOC, das unter diesen Streßbedingungen von Pflanzen an die Gasphase abgegeben werden kann.

Die Daten der β -Pinen- und α -Pinen-Emissionsraten machen deutlich, wie unterschiedlich eine streßbedingte Emission sein kann. Es werden Unterschiede der Menge an abgegebenen VOC bis zu einer Größenordnung erhalten.

Betrachtet man außer den Werten der für die Korrelationen von f_v mit k verwendeten Versuche auch die Integrale der anderen streßinduzierten Emissionen, so zeigt sich bei der über die Streßsituation herrschende Zeit integrierte Emission bei einer Streßart eine Diskrepanz von mehr als einer Größenordnung. Die durch verschiedene Streßbedingungen zusätzlich emittierten Mengen an VOC aus allen Versuchen sind in Abb. 5.21 dargestellt.

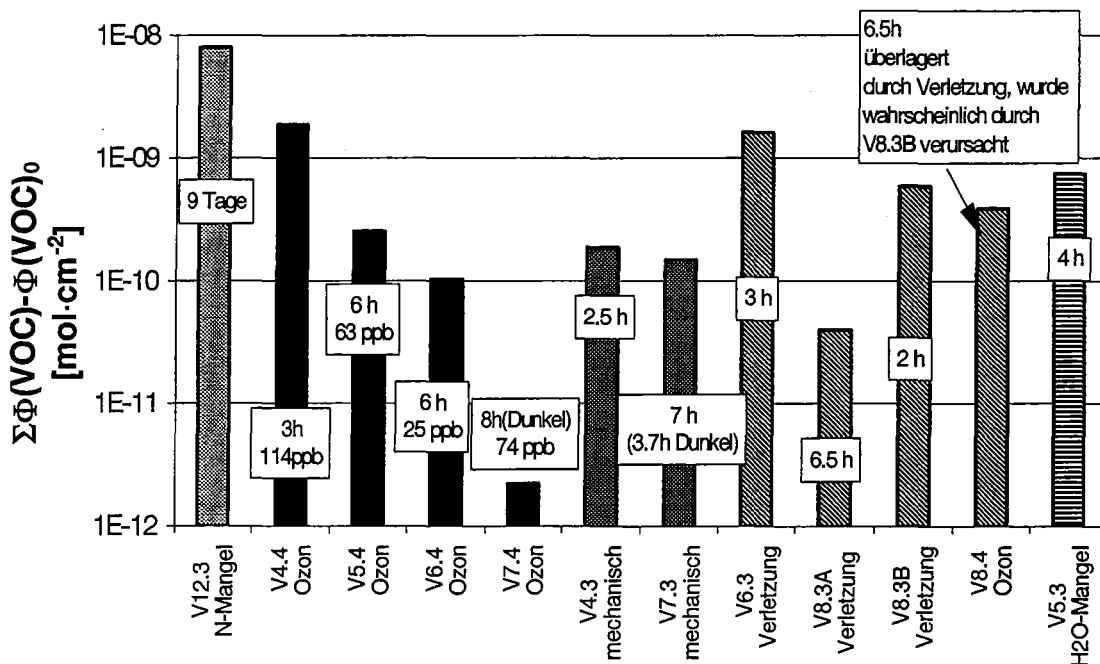


Abb. 5.21: Während verschiedener Streßeinflüsse über die spezifische Zeit integrierten bzw. aufsummierten VOC-Emissionsraten von Sonnenblumen $\Sigma\Phi(VOC)-\Phi(VOC)_0$ in $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Diese stellen die Summe von Isopren, α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen sowie BOVOC442 und BOVOC460 dar. Das angegebene Integral gibt die durch Streß zusätzlich emittierte Menge an VOC an.

Eine so große Variabilität ist bei Untersuchungen an einzelnen Pflanzen nicht ungewöhnlich. Die optimale Vorgehensweise bei Untersuchungen an Pflanzen stellt daher eine Mittelung der gemessenen Emissionsraten durch die parallele Untersuchung mehrerer Pflanzen dar, die in der vorgestellten Expositionskammer jedoch nicht möglich war.

Insgesamt sind aber die Emissionen, die zusätzlich durch den Einfluß von Ozonbelastung, Verletzung und mechanischer Beanspruchung entstehen, vergleichbar.

Der Einfluß von Nahrungsmangel (V12.3) auf die Emissionsraten biogener VOC ist von großer Bedeutung. Die insgesamt abgegebene Menge VOC übersteigt um ein bis fast zwei Größenordnungen die Menge an zusätzlich abgegebenen VOC, die z. B. während Streßphasen von Verletzungsstreß oder Ozonstreß vorkommen.

Aufgrund der während dieser Arbeit nicht beobachteten Wiederholbarkeit einer Erhöhung der VOC-Emissionsraten durch Ozon, muß Ozon als Streßfaktor eine geringere Priorität zugeteilt werden. Jedoch ist noch offen, inwieweit sich längere Zeiträume unter „ozonfreien“ Bedingungen auf eine Wiederholbarkeit erhöhter VOC-Emissionen auswirken. Bei den Ozonexpositionenversuchen deutet sich eine Korrelation der zusätzlich emittierten VOC mit der Ozonkonzentration an, die schon in Kap. 5.9.8 für die Verstärkungsfaktoren zu beobachten war.

Verletzungsstreß kann aufgrund der Induktion hoher Emissionen von VOC und vor allem der Wiederholbarkeit des Effektes, der dabei um Größenordnungen verstärkt werden kann (s. Abb. 5.21, V8.3A und V8.3B) eine große Bedeutung für die Erhöhung der Emissionsraten und damit der Atmosphärenchemie besitzen. Das macht das Ergebnis in Versuch V8.4 deutlich, bei dem noch 2 Tage nach dem Streßereignis erhöhte Emissionsraten zu beobachten waren. Die integrierte Emission während dieses Zeitraumes wurde in Abb. 5.21 dem Ozonexpositionsexperiment V8.4 zugeordnet, die aber mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf die Verletzung zuvor zurückgeführt werden kann.

Der Kurzzeiteffekt erhöhter VOC-Emissionen durch Wassermangel bewirkt zu ozon- und verletzungsbedingten Emissionen vergleichbare Mengen von VOC in der Gasphase. Der endgültige Vergleich für den Einfluß von Wassermangel auf Emissionsraten biogener Kohlenwasserstoffe kann aus dem hier durchgeführten Versuch noch nicht gemacht werden, da bei realistischem Wassermangel Langzeiteffekte nicht auszuschließen sind.

Insgesamt hat Stickstoffmangel aufgrund seines langfristigen Einflusses auf die VOC-Emissionsraten der Sonnenblumen unter den in dieser Arbeit untersuchten Streßarten die größte Bedeutung für die Atmosphärenchemie.

5.11 Bilanzierung der Ozonverluste in der Gasphase

Ein wichtiger Aspekt der Ergebnisse der Expositionen von Sonnenblumen mit Ozon ist die Bilanzierung von zusätzlichen Verlusten des Ozons in der Kammer. Wie zu Beginn der Arbeit gezeigt wurde (Kap. 2.2), kann der Ozonverlust in der Versuchskammer nicht allein über die Aufnahme durch die Stomata der Pflanze (s. Widerstandsmodell Kap. 2.1) oder Wandverluste erklärt werden. Auftragungen des Gesamtleitwertes für Ozon $g(O_3)$ gegenüber dem stomatären Leitwert $g_s(O_3)$ liefern zum Teil Steigungen >1 (s. Kap. 2. 1 und 2.1, Gleichung G 2.8 und G 2.9).

Aus einzelnen Ozonexperimenten dieser Arbeit wurden Auftragungen der Ozongesamtleitwerte $g(O_3)$ gegen den stomatären Ozonleitwert $g_s(O_3)$ durchgeführt (s. Kap. 2). Beispiele sind aus der Versuchsreihe V7.4 in Abb.5.22 und Abb.5.23 dargestellt.

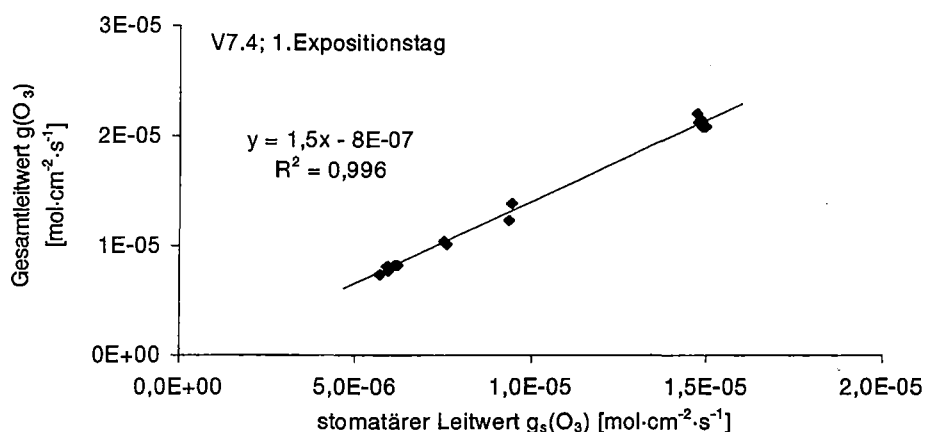


Abb.5.22: Ozongesamtleitwert $g(O_3)$ als Funktion des stomatären Ozonleitwertes $g_s(O_3)$ mit Angabe der Steigung der Regressionsgeraden und des Achsenabschnittes, sowie des Korrelationskoeffizienten R^2 . (V7.4)

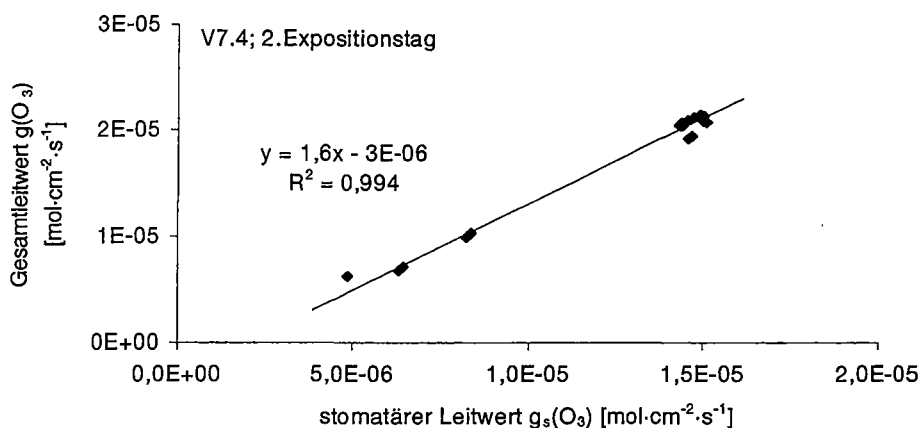


Abb.5.23: Ozongesamtleitwert $g(O_3)$ als Funktion des stomatären Ozonleitwertes $g_s(O_3)$ mit Angabe der Steigung der Regressionsgeraden und des Achsenabschnittes, sowie des Korrelationskoeffizienten R^2 (V7.4).

Bei den Auftragungen liegen die Steigungen $dg(O_3)/dg_s(O_3)$ der Regressionsgeraden oft auch außerhalb der Fehlergrenzen bei Werten größer als 1 (s. Tab. 5.8). Die Achsenabschnitte aus diesen Auftragungen repräsentieren laut Gleichung G 2.6 (s. Kap. 2.2) die Verluste auf der Cuticula, ebenfalls in Form eines Leitwertes g_c (s. Kap. 2.2). Diese Verluste können aber als vernachlässigbar klein angesehen werden; die Werte von g_c liegen um bis zu zwei Größenordnungen unter den stomatären Leitwerten. Aus Untersuchungen an isolierten und in vivo Cuticulen geht hervor, daß der Ozonverlust auf den trockenen Oberflächen bei den meisten Pflanzen weniger als 1% der Ozonaufnahme über die Stomata ausmacht (KERSTIENS et al., 1991). Allerdings kann für die hier untersuchten Sonnenblumen nicht ausgeschlossen werden, daß g_c keine Konstante und daher abhängig vom stomatären Leitwert $g_s(O_3)$ ist. Falls die Aufnahme von Ozon über die Cuticula, also g_c , eine Funktion z. B. der Lichtintensität oder der Transpirationsrate ist, wären die Steigungen $dg(O_3)/dg_s(O_3)$ aus den Auftragungen ebenfalls größer als 1 und könnten Gasphasenverluste vortäuschen. Gegenüber Ozon reaktive Substanzen, die in Abhängigkeit von der stomatären Öffnungsweite emittiert und auf der Cuticula deponiert würden, könnten eine solche Lichtabhängigkeit von g_c erklären.

Das in dieser Arbeit angewandte Modell für die Aufnahme des Ozons durch eine Pflanze wurde in Kap. 2.2 vorgestellt. Es beinhaltet nur die beiden Aufnahmewege über die Stomata und die Cuticula. Bei der Interpretation wird vorausgesetzt, daß g_c nicht von der stomatären Öffnungsweite abhängt.

Die rein stomatäre Aufnahmerate von Ozon durch die Pflanze, die dem Widerstandsmodell entsprechend auch die maximale Aufnahmerate ist, wird dann durch eine maximale Steigung von 1 wiedergegeben (s. Kap. 2.2). Aus den Steigungen $dg(O_3)/dg_s(O_3) > 1$ und dem gemessenen Ozonverlust in der Expositionskammer, der sich aus der Konzentrationsdifferenz zwischen Kammereingang und -ausgang nach Berücksichtigung der Wandverluste ergibt, kann die zusätzliche Abnahme der Ozonkonzentration in der Gasphase entsprechend Gleichung G 5.9 berechnet werden:

$$\Delta x_{\text{gas}} = [x_a(O_3) - x_e(O_3)] \cdot \left(1 - \frac{dg_s(O_3)}{dg(O_3)} \right) \quad \textbf{G 5.9}$$

Δx_{gas} = berechnete Abnahme der Ozonkonzentration, die nicht durch die Aufnahme der Pflanze erklärt werden kann [ppb]

Auf diese Weise wurden für vier Ozonexpositionsexperimente (V4.4; V5.4; V6.4 und V7.4), für die $dg(O_3)/dg_s(O_3) > 1$ war, Ozonkonzentrationen berechnet, die in der Versuchskammer zusätzlich verlorengehen. Diese sind in Tab. 5.8, Spalte 5 angegeben.

Die beobachteten Konzentrationsverluste liegen bei Werten von über 30 ppb. Fehler für die gemessene zusätzliche Abnahme der Ozonkonzentration ergeben sich hauptsächlich aus dem Fehler für $g_s(O_3)$, bei dessen Berechnung der Fehler der Blattemperatur ($\Delta T = \pm 1^\circ \text{C}$) (für die Berechnung von w_s) und dem Meßfehler der Wasserdampfkonzentrationsbestimmung in der

Kammer, w_a , (max. 10 %) angenommen wurde (s. Kap. 3.5). Daß für die Berechnung der stomatären Leitwerte $g_s(O_3)$ die Diffusionskoeffizienten (Kap. 2.2) um 50 bis 100 % zu klein angenommen wurden und daher die Steigungen falsch berechnet werden könnten, ist unwahrscheinlich, zumal in der Nacht gilt: $g(O_3) \approx g_s(O_3)$, d. h. die Abnahme der Ozonkonzentration kann dann alleine durch die Aufnahme des Ozons durch die Pflanze erklärt werden.

Es ist denkbar, daß diese zusätzliche Ozonzerstörung in der Gasphase stattfindet, aber mit Sicherheit indirekt von der Pflanze verursacht wird, da jeweils gute lineare Korrelationen der Gesamtleitwerte mit der stomatären Leitfähigkeit bestehen. Die Interpretation dieser Fakten führt zu dem Schluß, daß die von der Pflanze möglicherweise über die Stomata abgegebenen VOCs für zusätzliche Gasphasenreaktionen verantwortlich sind. Daher wurde der Verlust für Ozon bedingt durch die Ozonolyse der gemessenen VOC berechnet ($\sum k_i^{O_3} \cdot [VOC]_i \cdot [O_3] \cdot t$) (s. Tab. 5.8, Spalte 8).

Die gesamte Verlustrate in der Versuchskammer setzt sich additiv zusammen aus der Depositionsrate zur Pflanze, Wandverlusten und Gasphasenreaktionen, die ebenfalls in Form einer Flußdichte ausgedrückt werden können.

Der Gesamtfluß von Ozon zur Pflanze kann aufgeschlüsselt werden in

$$\Phi(O_3)_{\text{gesamt}} = \Phi(O_3)_s + \Phi(O_3)_c + \Phi(O_3)_{\text{gas}} + \Phi(O_3)_w \quad \textbf{G 5.10}$$

Φ_{gesamt} = Ozonflußrate (gemessen) abzüglich Wandraten

Φ_s = stomatäre Ozonflußrate

Φ_c = cuticuläre Ozonflußrate

Φ_{gas} = Flußrate in der Gasphase verursacht durch unbekannte Gasphasenverlustprozesse

Φ_w = Wandrate für Ozon

Ein Maß für den zusätzlichen Abbau von Ozon bzw. die Verlustrate von Ozon in der Gasphase ist die Ozonflußdichte in der Gasphase, $\Phi(O_3)_{\text{gas}}$.

Da die Wandverluste für Ozon sehr klein sind gegenüber der Gesamtozonflußdichte ($\Phi(O_3)_w = \text{ca. } 5\% \text{ von } \Phi(O_3)_{\text{gesamt}}$), ist auch der Fehler dieser Größe sehr klein, so daß die Gasphasenozonflußdichte nicht auf einen Fehler bei der Bestimmung der Wandverluste des Ozons zurückzuführen ist.

Mittels stomatärem Ozonleitwert $g_s(O_3)$ und der Kammerkonzentration $x_a(O_3)$ kann die stomatäre Ozonflußdichte, $\Phi(O_3)_s$, bestimmt werden (s. Gleichung G 2.4; Kap. 2.1):

$$\Phi(O_3)_s = g_s(O_3) \cdot x_a(O_3) \quad \textbf{G 5.11}$$

Die Aufnahme über die Cuticula kann vernachlässigt werden (s. oben).

Die zusätzliche Verlustrate des Ozons kann daher bestimmt werden aus:

$$\Phi(O_3)_{\text{gas}} = \Phi(O_3)_{\text{gesamt}} - \Phi(O_3)_s - \Phi(O_3)_w \quad \textbf{G 5.12}$$

Dieser Gasphasenfluß sollte durch Gasphasenreaktionen mit gegenüber Ozon reaktiven Substanzen verursacht werden. Unter der Voraussetzung, daß emittierte Kohlenwasserstoffe hierfür verantwortlich sind und diese im Verhältnis 1:1 mit Ozon reagieren, muß die VOC-Flußdichte, gewichtet mit der Reaktivität der VOCs, genau die Gasphasenozonflußdichte kompensieren.

Durch einen Vergleich zwischen dem Gasphasenfluß des Ozons, $\Phi(O_3)_{\text{gas}}$ und der gemessenen VOC-Flußdichten, $\Sigma\Phi(\text{VOC})$, kann eine Bilanzierung des Ozonverlustes durchgeführt werden. Die für die Versuchsreihen V4.4, V5.4, V6.4 und V7.4 ermittelten Gasphasenflußraten für Ozon $\Phi(O_3)_{\text{gas}}$ sind in Tab. 5.8 (Spalte 2) der Summe der einzelnen VOC ($\Sigma\Phi(\text{VOC})$); Spalte 3) gegenübergestellt. Dabei wurden die Kohlenwasserstoff-Emissionsraten der einzelnen Substanzen am 1. Expositionstag zum Zeitpunkt der maximalen Emissionsraten aufsummiert und stellen kurzfristige Spitzenwerte dar. Für die anderen Tage waren die Emissionsraten konstant (10 bis 20 % Standardabweichung) und wurden daher aus der Summe der substanzspezifischen Mittelwerte bestimmt.

Tab. 5.8: Gasphasenverluste von Ozon in der Kammer angegeben als Gasphasenozonflußdichte ($\Phi(O_3)_{\text{gas}}$ (2. Spalte) und Konzentration $\Delta x_{\text{gas}}(O_3)$ (Spalte 7). Gesamt-VOC-Flußdichte (Spalte 3) als $\Sigma\Phi(\text{VOC})$ In der 1. Spalte ist der Expositionstag und die O_3 -Konzentration in der Kammer angegeben. Steigungen und Achsenabschnitte aus den Auftragungen $g(O_3)$ gegen $g_s(O_3)$ (Spalte 4 und 5) und den entsprechenden Korrelationskoeffizienten. Außerdem ist der jeweils berechnete Ozonverlust aus der Ozonolyse der VOC, $\Sigma k_i [\text{VOC}]_i [O_3]$, in Spalte 8 angegeben. Die in Klammern stehenden Konzentrationen (Spalte 6) und Kohlenwasserstoffflußdichten (Spalte 8) wurden für die ozoninduzierten verstärkten Konzentrationen zum Zeitpunkt maximaler Emissionsraten berechnet.

Expositionstag ([O_3] in der Kammer)	$\Phi(O_3)_{\text{gas}} \cdot 10^{13}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	$\Sigma\Phi(\text{VOC})_i \cdot 10^{13}$ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	Steigung $\frac{dg(O_3)}{dg_s(O_3)}$	Achsen- abschnitt · 10 ⁶ [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	R ²	Ozonverlust Gasphase Δx_{gas} [O ₃]ppb	Ozonverlust berechnet $\Sigma k_i [\text{VOC}]_i [O_3] \cdot t$ [ppb]
V4.4							
1. (114 ppb)	11,9	0,007 (4,8)	1,7±0,3	-2,8 ± 0,7	0,986	57±13	0,012 (0,221)
2. (102 ppb)	9,3	0,03	1,7±0,3	-3,0 ± 1	0,98	37±8	0,004
3. ([O ₃]=	5,5	0,07	1,30±0,2	2,9±1,2	0,951	26±11	0,02
V5.4							
1. (63 ppb)	7,3	0,006(0,5)	1,5 ± 0,4	2,6±1,8	0,911	23±7	0,046 (0,273)
2.(52 ppb) (T-Variation)	-	-	0,6 ± 0,1	19,8±2,5	0,59	-	-
3.(1.Phase) (41 ppb)	2,2	0,06	0,6 ± 0,1	13±4	0,398	-	-
2.Phase(73 ppb)	2,3	(1,3)	1,5 ± 0,1	-5,6±2,3	0,931	(25±8)	(0,700)
3.Phase(45 ppb)	0,6	(1,1)	1,2 ± 0,1	-2,8±1	0,938	10±6	(2,2)
V6.4							
1.(25 bzw. 100 ppb)	-	(0,3)	0,9±0,1	1,8±2	0,879	-	-
2.(60 ppb)	13,2	0,1	1,9±0,1	-6,6 ± 2	0,980	37±7	0,034
3. (52 ppb)	11,5	0,1	1,4±0,2	-0,5 ± 8	0,686	26±9	0,034
4.(48 ppb)	12,6	0,1	1,9±0,3	-6 ± 1,2	0,991	44±8	0,039
5.(42 ppb)	10,7	0,007	1,8±0,3	-4 ± 1	0,992	41±9	0,041
6.(40 50 ppb) (V6.5)	9,7	(1,3)*	1,9±0,3	-3,8 ± 1	0,985	37±7	(0,430)*
V7.4							
1.(74 ppb)	4,8	0,02	1,5±0,2	0,8 ± 0,5	0,995	28±10	0,02
2.(70 ppb)	4	0,02	1,2±0,1	2,2 ± 1	0,98	37±10	0,017
3.(63 ppb)	5,5	-	1,4±0,2	-1,2 ± 0,7	0,958	30±11	0,027
4.(94 ppb)	4,4	0,02	1,3±0,2	-0,6 ± 0,3	0,991	41±20	0,035
5.(90 ppb)	3,5	0,02	1,2±0,2	-0,6 ± 0,3	0,994	34±20	0,039

*) an diesem Tag stand die Pflanze unter Verletzungsstreß, wobei bei der Berechnung der Gasphasenverluste die maximalen [VOC]-Konzentrationen benutzt wurden, die sich aus der verstärkten Emission aufgrund des Streßeinflusses ergaben.

Selbst unter Berücksichtigung der stark erhöhten Kohlenwasserstoff-Emissionsraten der identifizierten VOC am 1. Expositionstag besteht eine Diskrepanz von 2 bis 3 Größenordnungen zwischen gefordertem Gasphasenfluß des Ozons und dem über die gemessenen VOC erkläraren Gasphasenverluste.

In einem Experiment konnten während einer Ozonzugabe Proben mittels der GC/MS-Methode analysiert werden. Hierbei wurde weder β -Caryophyllen noch α -Humulen nachgewiesen. Aufgrund der fehlenden Daten ist es nicht möglich eine Aussage über die Erhöhung der

Sesquiterpenemissionen während der 1. Ozonbelastung der Pflanzen zu treffen. Auszuschließen ist dieses jedoch nicht, zumal bei Fichten erst nach einer Ozonexposition Sesquiterpenemissionen festgestellt wurden (HOFFMANN, 1992).

β -Caryophyllen als Vertreter biogen emittierter Substanzen und nach heutigen Erkenntnissen das gegenüber Ozon reaktivste Terpen ($k^{O_3}=1,16 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) bietet sich an, eine theoretische Konzentration abzuschätzen, mit der es gelingen würde, die beobachteten Ozonverluste in der Gasphase zu erklären.

Eine Ozonflußdichte in der Gasphase von beispielsweise $1 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (s. Tab. 5.8, z. B. V6.4 bzw. 6.5, 6. Tag) müßte dann durch eine β -Caryophyllen-Emissionsrate von $1 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ kompensiert werden. Hieraus kann eine hypothetische β -Caryophyllenkonzentration in der Kammer berechnet werden für den Fall, daß die Pflanze eine Blattfläche von 1000 cm^2 besitzt und der Kammerdurchfluß $50 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ beträgt. Es ergibt sich eine β -Caryophyllenkonzentration von 29 ppb. Die steady-state-Konzentration in der Versuchskammer ergibt sich aus der Abbaugeschwindigkeit durch Ozon, die bei einer Ozonkonzentration von 60 ppb einen Abbau des Caryophyllens um 97 % bewirken würde. Daraus resultierte eine steady-state-Konzentration in der Versuchskammer von 870 ppt. Eine solche Konzentration liegt weit über der Nachweisgrenze für diese Substanz (s. Tabelle 3.4, Kap. 3.4.1.4). β -Caryophyllenkonzentrationen dieser Größenordnung konnten während des oben erwähnten Ozonexpositionsversuchs nicht bestätigt werden. Daraus folgt, daß β -Caryophyllen für den gemessenen Ozonverlust nicht verantwortlich gemacht werden kann. D. h. es müßte eine unbekannte Substanz mit einer zu Caryophyllen vergleichbaren Reaktivität gegenüber Ozon mit einer Gesamtemissionsrate von $1 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ emittiert werden. Diese Emissionsrate läge um 3 Größenordnungen höher, als es für die bisher identifizierten VOC beobachtet werden konnte.

Bei einigen Sonnenblumen wurde eine Korrelation der Gasphasenverlusten $\Phi(O_3)_{\text{gas}}$ des Ozons mit der Transpirationsrate beobachtet (V6.4; V7.4). Am Beispiel des Versuches V6.4, bei dem eine Langzeitexposition der Pflanze mit Ozon durchgeführt wurde, wird der mit einer linearen Funktion gut beschreibbare Zusammenhang in Abb. 5.24 gezeigt.

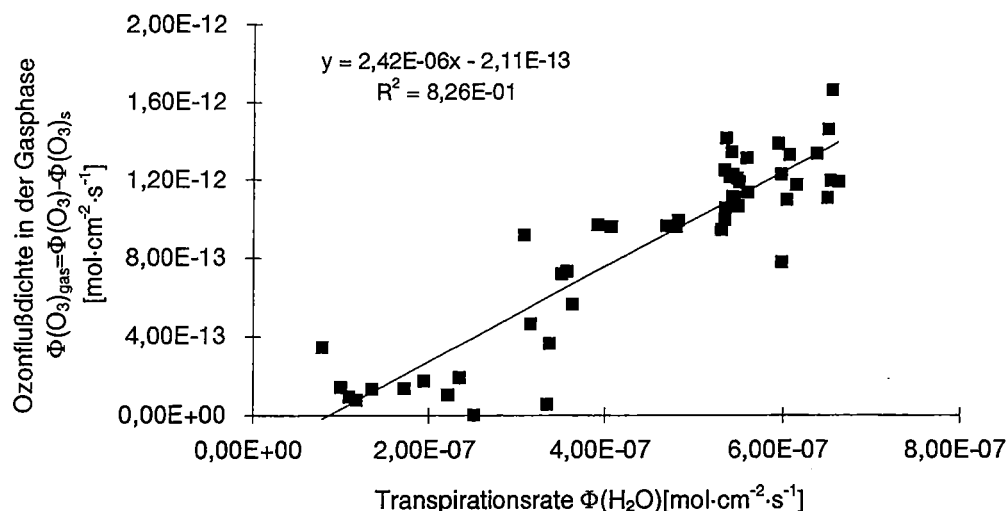


Abb. 5.24: Auftragung der Gasphasenozonflußdichte $\Phi(O_3)_{gas}$ gegenüber der Transpirationsrate $\Phi(H_2O)$. (alle Daten aus der Lichtphase) (V6.4).

Eine Korrelation der beiden Größen spricht dafür, daß Terpene für den Gasphasenverlust des Ozons verantwortlich sind, da auch ihre Emissionsraten eine Abhängigkeit von der Transpirationsrate aufwiesen (s. Kap. 5.5, Abb. 5.6). Es wäre aber auch denkbar, daß proportional zum Transpirationsstrom andere gegenüber Ozon reaktive Verbindungen in die Gasphase gelangen, die bisher noch nicht gefunden werden konnten.

Für die Bilanz in der Expositions-kammer kann mit den während der Ozonbelastung quantifizierten Kohlenwasserstoff-Emissionsraten allein der zusätzliche Ozonabbau durch Gasphasenreaktionen selbst am ersten Tag der Exposition, bei z. T. im Vergleich zu streßfreien Bedingungen um 2 Größenordnungen höher liegenden Emissionsraten, nicht erklärt werden. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Untersuchungen von RONDON et al. (1993), die bei Ozon-Depositionsmessungen in Fichtenbeständen ebenfalls gegenüber dem stomatären Eintrag erhöhte Depositionsraten feststellten. Auch hier wurde versucht, die überschüssigen O_3 -Verluste durch Gasphasenreaktionen zu erklären. Allerdings konnten die während einer früheren Arbeit im gleichen Fichtenbestand quantifizierten Monoterpenkonzentrationen (JANSON, 1993) diese Gasphasenverluste nicht erklären.

Bei den während dieser Arbeit untersuchten Sonnenblumen wurden auch an den darauffolgenden Expositionstagen Steigungen $dg(O_3)/dg_s(O_3)$ bestimmt, die größer als 1 sind, obwohl hier die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe ihren Gleichgewichtswert längst wieder eingenommen haben (s. Tab. 5.8). Diese Verluste des Ozons können bis jetzt nicht erklärt werden, und die Frage bleibt offen, ob, und wenn ja, welche Substanzen in der Gasphase dafür verantwortlich gemacht werden können.

Die in dieser Arbeit gezeigten positiven Korrelationen der Terpen-Emissionsraten $\Phi(VOC)$ mit der Transpirationsrate $\Phi(H_2O)$ und die beobachteten Korrelationen der O_3 -Gasphasenflußdichten

$\Phi(\text{O}_3)_{\text{gas}}$ zur Transpirationsrate deuten darauf hin, daß proportional zum Transpirationsstrom Stoffe in die Gasphase oder an die Oberfläche der Blätter gelangen könnten, die Ozon sehr schnell abbauen. Eine Deposition von durch die Transpiration nach außen gelangenden reaktiven Substanzen auf den Blattoberflächen könnte die oben angesprochene Variation von g_c in Abhängigkeit von $g_s(\text{O}_3)$ erklären. Analysen des Transpirationswassers im Hinblick auf organische Verbindungen oder Messungen zur Deposition in gesammeltem Transpirationswasser sollten weitere Erkenntnisse über den starken Ozonverlust in der Kammer liefern.

5.12 Bilanzierung der Peroxy-Radikalkonzentration in der Versuchskammer während eines Ozonexpositionsexperimentes

Der hohe zusätzliche Verlust von Ozon in der Gasphase der Versuchskammer muß durch die Pflanze verursacht werden, kann aber nicht durch die Reaktionen der gemessenen VOC mit Ozon bilanziert werden. Andererseits konnte die während eines Ozonexperimentes abgeschätzte OH-Konzentration nicht durch die Bildung von OH aus der Ozonolyse der gemessenen VOC erklärt werden (s. Kap. 4.6. und 4.6.1, Tab. 4.22 (V6.5)). Die Messung der HO_2 -Radikale in der Expositions-kammer lieferte hierbei eine Gasphasenkonzentration von $[\text{HO}_2] = 76 \text{ ppt}$ (s. Kap. 4.6, Tab. 4.20), deren Umwandlung in OH-Radikale über die Reaktion mit NO (R 2.10) den größten Anteil an der OH-Produktion besaß. Deshalb ist die Erklärung der Bildung von HO_2 -Radikalen von Bedeutung für die Gasphasenchemie in der Expositions-kammer.

Mit Hilfe eines Box-Modells (MIHELIC, 1996 in Vorbereitung; CURTIS et al., 1985) wurde versucht, die Konzentrationen von HO_2 und RO_2 mittels der gemessenen Größen zu berechnen. Dabei wird die Kammer als Durchflußreaktor betrachtet, bei dem die Spurenstoffe zum Zeitpunkt $t = 0$ in der Konzentration vorliegen, die in der Kammereingangsluft gemessen wurde und zum Zeitpunkt t der Konzentration in der Kammer bzw. am Kammerausgang entsprechen. Die Aufenthaltszeit für den Ablauf der Gasphasenchemie des Spurenstoffgemisches ergibt sich aus der Durchflußrate der Luft und liegt im Durchschnitt bei ca. 200 s.

In der Kammer lagen während des Versuchs V6.5 die gemessenen Konzentrationen für NO bei 83 ppt, für NO_2 bei 1,7 ppb und für O_3 bei 40 ppb (s. Tab. 5.9). CO wurde mit einer Konzentration von 300 ppb angenommen (s. Kap. 4.6, Tab. 4.20).

In den Modellrechnungen wurden die Bedingungen zunächst so gewählt, daß die Konzentrationen von NO und Ozon in der Kammer nach einer Reaktionszeit von 210 s die gemessenen Werte erreichten. Dabei wurde als Anfangswert von Ozon die gemessene Konzentration am Kammereingang benutzt (140 ppb). Die Aufnahme des Ozons durch die Pflanze wurde in dem Modell durch die Zuordnung einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ berücksichtigt. Diese Depositionsrate wurde aus der gemessenen Ozonflußdichte $\Phi(\text{O}_3) = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$ berechnet. Als Initialwerte der Kohlenwasserstoffkonzentrationen zum Zeitpunkt 0 wurden die bezüglich der Ozonolyse korrigierten Meßwerte eingesetzt (s. Tab. 4.20). Außerdem wurde, wie auch bei der Abschätzung der OH-Konzentration (Kap. 4.6), eine

Caryophyllenkonzentration von 30 ppt angenommen. Der Abbau der VOC im Modell verläuft über die Oxidation mit OH und Ozon, wobei die konstante pflanzliche Emission durch das Festsetzen der VOC-Konzentrationen über die gesamte Zeit berücksichtigt wurde. Die Bildung von OH-Radikalen sowie die Bildung von HO₂- und RO₂-Radikalen aus der Ozonolyse wurde jeweils mit einer Ausbeute von 1 angenommen. Die einzelnen Reaktionen sowie die berücksichtigten Geschwindigkeitskonstanten sind in Anhang C aufgelistet.

Die Ergebnisse verschiedener Modellrechnungen unter verschiedenen Bedingungen und die entsprechenden Meßwerte sind in Tab. 5.9 angegeben.

Tab. 5.9: Konzentrationen von Peroxy- und OH-Radikalen, Hydroperoxiden sowie Ozon und NO aus Modellrechnungen. M bezeichnet jeweils einen Durchlauf einer Rechnung. In der letzten Spalte sind die in Versuch V6.5 gemessenen Konzentrationen angegeben. P_{NO} = Produktionsrate für NO.

Anfangsbedingungen:					
[VOC] ₀ = konstant (s. Tab. 4.20); CO = 300 ppb; Startkonzentration von Ozon am Kammereingang [O ₃] _e = 140 ppb, NO ₂ = 1,7 ppb; [H ₂ O] = 2,19 %;					
Modellauf	M1	M2	M3	M4	Meßwerte
Bedingungen	Startkonzentration Σ(VOC) ₀ entsprechend Messung bei V6.5 s. Tab. 4.20 P _{NO} =0	Startkonzentration Σ(VOC) ₀ entsprechend Messung bei V6.5 s. Tab. 4.20 P _{NO} =3·10 ⁷ cm ⁻³ ·s ⁻¹	Startkonzentration Σ(VOC)=3Σ(VOC) ₀ P _{NO} =3·10 ⁷ cm ⁻³ ·s ⁻¹	Startkonzentration Σ(VOC)=3Σ(VOC) ₀ P _{NO} =5·10 ⁷ cm ⁻³ ·s ⁻¹	V6.5 gemessene Konzentration in der Versuchskammer
Spurenstoffspezies					
O ₃ [ppb]	39,5	39,4	39,3	39,3	40
RO ₂ [ppt]	46	36,7	114,2	101	114
HO ₂ [ppt]	38,8	41,3	53,9	57,3	76
OH·10 ⁶ cm ⁻³	5,5	7,6	8,2	9,2	(10)
RO ₂ /HO ₂	1,2	0,9	2,1	1,75	1,5
NO [ppt]	51,4	84,9	57,3	74,6	83
ROOH1*) [ppt]	16,4	16,3	48,9	48,9	-
ΣROOH**) [ppt]	175	172	614	615	700

Die in Klammern stehende Konzentration für OH ist ein aus der Messung der HO₂-Konzentration abgeschätzter Wert (s. Kap. 4.6).

*) direkt aus der Ozonolyse produzierte Hydroperoxide (Annahme: Ausbeute von 10 %)

**) Gesamtmenge der Hydroperoxide incl. ROOH1

Unabhängig von der Startkonzentration des NO konnte zunächst in keinem Fall die gemessene NO-Konzentration erreicht werden. Innerhalb von 30 s wurde NO zu mehr als 80 % abgebaut (M1).

Es mußte daher für NO eine Quelle angenommen werden. Diese Annahme bestätigt die Emission von NO aus Pflanzen. Die NO-Produktionsrate von 3·10⁷ cm⁻³·s⁻¹ (s. M2) entspricht einer NO-Emissionsrate von 5·10⁻¹⁵ mol·cm⁻²·s⁻¹ (A_{Blatt} = 1600 cm²), wie sie für Sonnenblumen schon gemessen wurde (J. WILDT, pers. Mitteilung). Damit konnte unter den gegebenen Bedingungen (M2) eine NO-Konzentration von 85 ppt erreicht werden, der dem Meßwert von 83 ppt entspricht.

Unter diesen Voraussetzungen (s. Tab. 5.9, Modellauf M2,) ergeben sich berechnete Konzentrationen von RO₂ = 37 ppt und HO₂ = 41 ppt. Im Vergleich zu der Messung (HO₂ = 76 ppt,

RO₂ = 114 ppt) wird zum einen eine Diskrepanz der absoluten Konzentrationen bei RO₂ um 67 %, bei HO₂ um 46 % deutlich. Zum anderen ist auch das Verhältnis der Peroxyradikalkonzentration RO₂/HO₂ zu den Hydroperoxyradikalkonzentration hin verschoben (0,9 im Vergleich zur Messung: 1,5).

Eine Verschiebung zu höheren Verhältnissen RO₂/HO₂ kann durch die Verdreifachung der Reaktivität der VOCs, d. h. der Verdreifachung der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration erreicht werden (M3). Aus dieser Rechnung resultierten 115 ppt RO₂ und 54 ppt HO₂, das entspricht einem Verhältnis RO₂/HO₂ von 2,1. Allerdings liegt für diesen Fall die NO-Konzentration wiederum um 30 % niedriger als die gemessene Konzentration. Dem kann durch eine Erhöhung der Produktionsrate von NO auf $5 \cdot 10^7$ anstatt $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ entgegengewirkt werden, die durchaus realistisch erscheint. Die Reaktivität der VOC war dabei weiterhin um einen Faktor 3 höher als die gemessene „Reaktivität“ (M4, s. Tab. 5.9). Die berechneten Konzentrationen aus dieser letzten Modellrechnung liefern im Vergleich zu den Meßdaten gute Übereinstimmungen: Die NO-Konzentration liegt nach 210 s bei 75 ppt im Vergleich zu 83 ppt NO, die gemessen wurden. Die Konzentration der Peroxyradikale RO₂ liegt nun bei 112 und HO₂ bei 58 ppt, die ebenfalls zu 98 und 76 % mit den Meßwerten übereinstimmen. Das Verhältnis $\Sigma \text{RO}_2/\text{HO}_2$ liegt bei dieser Berechnung mit 1,9 in einer gegenüber dem gemessenen Verhältnis von 1,5 akzeptablen Größenordnung. Auch die berechnete OH-Konzentration von $9,2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ steht in Einklang mit der aus den gemessenen HO₂-Radikalkonzentration abgeschätzten OH-Konzentration von $1,0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

Die Bilanz der HO₂- und RO₂-Radikale kann nur geschlossen werden, wenn eine höhere Reaktivität von Kohlenwasserstoffen vorliegt und zusätzlich aus der Ozonolyse Peroxyradikale hervorgehen.

Während des Versuches (V6.5) wurde außer den Konzentrationen der Peroxyradikale, die Konzentration der Summe der in Wasser löslichen Hydroperoxide in der Gasphase analysiert. Hierzu wurde Luft aus der Kammer während der Ozonexposition der Pflanze über eine Kühlfalle bei -80 °C geleitet und das Eis nach Schmelzen analysiert. Mit Hilfe der bekannten Wasserdampfkonzentration und der Gesamtmenge der angereicherten Luft konnte die Gasphasenkonzentration der Hydroperoxide in der Kammer zu 700 ppt bestimmt werden (K. BROCKMANN, pers. Mitt.).

Die in M4 berechnete Konzentration der Summe der Hydroperoxide, die aus der OH-Oxidation der VOC, d. h. aus der Rekombination der Peroxyradikale, hervorgehen (= ROOH - ROOH1), liegt bei 566 ppt und weist eine Differenz im Vergleich zur Messung (V6.5) von 130 ppt auf. Die in der Gasphase experimentell bestimmte Hydroperoxidkonzentration von 700 ppt stellt dabei eine Untergrenze der produzierten Menge der Hydroperoxide dar, da z. B. H₂O₂ auf oder in Pflanzen deponiert wird (ENNIS et al., 1990). Die Bildung von Hydroperoxiden durch die Ozonolyse von Kohlenwasserstoffen in der wäßrigen Phase der angereicherten Probenluft kann aufgrund der experimentellen Vorgehensweise bei niedrigen Temperaturen (-80 °C) weitestgehend ausgeschlossen werden (S. GÄB, pers. Mitteilung).

Es muß daher angenommen werden, daß eine Produktion von Hydroperoxiden direkt aus der Ozonolyse resultieren muß, die nicht aus der Rekombination von Peroxyradikalen hervorgeht. Diese Vermutung äußern BECKER et al. (1990) und SIMONAITIS et al. (1991), die die Bildung von H_2O_2 aus der Ozonolyse von Alkenen beobachteten. Dabei waren die Ausbeuten jeweils abhängig von der Wasserdampfkonzentration. Vermutlich werden die Hydroperoxide aus den stabilisierten Criegee-Radikalen durch Addition von Wasser gebildet.

Aus der Ozonolyse von Terpenen bei einer absoluten Feuchte von 1,3 % wurden 0,2 - 1,8 % H_2O_2 gebildet (BECKER et al., 1990). GÄB et al (1993) erhielten das Produkt Methyl-Hydroperoxid aus der Gasphasenozonolyse von Isopren mit einer Ausbeute von 5 %, wobei nicht differenziert werden kann, welcher Anteil direkt aus der Ozonolyse hervorgeht. Daß bei der Ozonolyse der Terpene direkt, d. h. ohne daß Peroxyradikalrekombinationen stattfinden, Hydroperoxide gebildet werden, muß aus den Messungen in der Versuchskammer geschlossen werden. Die direkte Bildung von Hydroperoxiden aus der Ozonolyse wurde in den hier durchgeführten Modellrechnungen mit einer Ausbeute von 10 % berücksichtigt, mit der in Rechnung M4 eine Konzentration der Gesamtmenge der Hydroperoxide von 614 ppt erhalten wurde, die fast an die Konzentration aus der Messung herankommt.

Um in den Modellrechnungen annähernd auf die zu den Messungen vergleichbaren Konzentrationen der Peroxyradikale zu kommen, muß die Ozonolyse als Quelle für HO_2 und RO_2 existieren. Allerdings ist die in dem Modell vorausgesetzte Ausbeute von 1 für die beiden Radikalspezies bei der Ozonreaktion mit Sicherheit eine Obergrenze. Die Peroxyradikale gehen aus dem Zerfall der elektronisch angeregten Biradikale hervor, deren Anteil von HATAKEYAMA et al. (1984) zu 87 % bei der Ozonolyse von α -Pinen und 75 % bei β -Pinen bestimmt wurde. Aus Ozonreaktionen mit Ethylen oder Propen ist bekannt, daß 20 - 30 % HO_2 -Moleküle pro abgebautem Kohlenwasserstoffmolekül entstehen (ATKINSON et al., 1992a). Für größere cyclische Verbindungen, die meist keine endständigen Methylengruppen besitzen für die die Bildung von Methylen-Criegee-Biradikalen unwahrscheinlicher ist (s. Kap. 2.3.1.2), ist die Ausbeute an HO_2 mit großer Sicherheit geringer.

Diese Vermutung legt dann jedoch um so eher die Tatsache nahe, daß die bei den Sonnenblumen gemessene Menge der VOCs die Gasphasenchemie nicht erklären können, zumal bei der Modellrechnung eine im Vergleich zur Messung um einen Faktor 3 höhere VOC-Reaktivität angenommen wurde.

Weder die Ozon- noch die HO_2 -Bilanz kann mit den Konzentrationen bzw. der Reaktivität der gemessenen VOC geschlossen werden.

5.13 Abschätzung atmosphärischer Konzentrationen von Terpenen aus den Ergebnissen der Laborexperimente

Die während dieser Arbeit erhaltenen Daten werden nun auf die Troposphäre extrapoliert. Stark vereinfacht kann die Troposphäre als Box betrachtet werden. Mit Hilfe dieser Vorstellung kann abgeschätzt werden, wie hoch die atmosphärischen Konzentrationen wären, wenn die in den Laborexperimenten gemessenen Emissionsraten einzelner Kohlenwasserstoffe auch in der Natur vorlägen.

Ohne Streß wurden für die untersuchten Pflanzen Flußdichten einzelner Substanzen $\Phi(\text{VOC})$ in der Größenordnung von etwa $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ gemessen. Der Emissionsfluß aus einem Pflanzenbestand mit der Bodenfläche A ist dann gegeben durch:

$$\Phi(\text{VOC})_{\text{Bestand}} = A \cdot \Phi(\text{VOC}) \cdot \text{LAI} \quad \text{G 5.13}$$

A = Bodenfläche [cm^2]

LAI = Blattflächenindex (Leaf Area Index) [$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$]

Der Blattflächenindex (LAI) beschreibt das Verhältnis von Blattfläche zu bewachsener Bodenfläche.

In einer gedachten Box, deren Höhe z beträgt und deren Grundfläche A ist, gilt für die zeitliche Änderung der Konzentration C einer bestimmten Substanz :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{A \cdot \Phi(\text{VOC}) \cdot \text{LAI}}{A \cdot z} = \frac{\Phi(\text{VOC})}{z} \cdot \text{LAI} \quad \text{G 5.14}$$

dC/dt = Änderung der Konzentration C mit der Zeit

z = Höhe der Box

Gleichzeitig wird für den Abbau der Kohlenwasserstoffe, der in erster Näherung nur über OH-Radikale abläuft, eine Geschwindigkeitskonstante von $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ und eine OH-Konzentration von 10^6 cm^{-3} angenommen. Für steady-state Bedingungen gilt dann:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\Phi(\text{VOC}) \cdot \text{LAI}}{z} - k^{\text{OH}} \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{VOC}] = 0 \quad \text{G 5.15}$$

Die Höhe der Box z wurde mit $2 \cdot 10^5 \text{ cm}$ angenommen, die der Höhe der gut durchmischten planetaren Grenzschicht (PBL, Planetary Boundary Layer) entspricht. Mit einer Flußdichte von $\Phi(\text{VOC}) = 1 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und einem Blattflächenindex von 5 ergibt sich so eine steady-state-Konzentration für eine bestimmte Substanz von 6 ppt.

Vergleicht man diese Konzentration mit Werten aus Feldmessungen, so zeigt sich eine erhebliche Diskrepanz. Dort wurden Konzentrationen einzelner Substanzen in einem Bereich von 10 - 1500 ppt gemessen (s. Tabelle 2.9). Neuere Messungen über Maisfeldern bestätigen allerdings

auch kleinere VOC-Konzentrationen im Bereich von 10 - 60 ppt (J. RUDOLPH; A. WEDEL, pers. Mitt.).

Aus höheren im Freiland gemessenen Konzentrationen muß vermutet werden, daß bei diesen Messungen die Durchmischung der Grenzschicht nicht gewährleistet sein könnte oder die Messungen zu nah am Pflanzenbestand durchgeführt wurden. Möglicherweise drückt sich in dieser Diskrepanz auch der Einfluß von Streß in der Realität aus, der bei den hier untersuchten landwirtschaftlich genutzten Pflanzen einen erheblichen Einfluß auf die Emissionsraten hatte.

5.14 Globale Abschätzung biogener VOC-Emissionen

Die meisten globalen Abschätzungen bezüglich der biogenen Kohlenwasserstoffemission basieren auf dem direkten Vergleich der Kohlenstoff-Emissionsrate mit der Nettophotosyntheserate (ZIMMERMAN 1979). Aufgrund der Kopplung der Isopren-Emissionsrate mit der Nettophotosyntheserate (GUENTHER et al. 1991, 1993) wurden im Vergleich zur globalen CO_2 -Aufnahme Abschätzungen über die weltweite Isopren-Emission gemacht (s. Tabelle 2.1). Für die Monoterpene ist diese Relation zur Photosynthese nicht bewiesen; dennoch werden auch für diese Verbindungskategorie globale C-Emissionen über diesen Weg abgeschätzt. Bei Eucalyptusbäumen gehen z. B. allein durch die Isopren-Emission 0,2 - 1,1 %, aufgrund der α -Pinen-Emission 0,2 - 0,4 % und durch die Eucalyptolemission 0,9 - 2,1 % des primär assimilierten Kohlenstoffes wieder verloren (GUENTHER et al., 1991). Im allgemeinen scheint dieser relativ hohe Anteil der Kohlenstoffemission an primär assimiliertem C über die Photosynthese als manifestiert zu gelten (FEHSENFELD et al., 1992, dort zit. Lit.).

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die Flußraten von Terpenen mit der Nettophotosyntheserate nicht direkt gekoppelt sind. Dennoch soll eine Abschätzung über das Verhältnis $\Sigma\Phi(\text{VOC})/\Phi(\text{CO}_2)$ durchgeführt werden. Unter streßfreien Bedingungen und bei gemäßigten Temperaturen ($T = 25^\circ\text{C}$) wurden aus den Steigungen $d\Phi(\text{VOC})/d\Phi(\text{CO}_2)$ für Sonnenblumen Verhältnisse von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $1,3 \cdot 10^{-4}$ bestimmt.

Führt man nun eine lediglich demonstrative Abschätzung der globalen biogenen Emission von Kohlenwasserstoffen auf der Basis der Daten von Sonnenblumenemissionen durch, und wird eine globale Assimilationsrate von $5,5 \cdot 10^{15}$ molC pro Jahr angenommen (BOLIN et al., 1979), dann würden durch die Vegetation 1 bis 7 TgC pro Jahr in die Atmosphäre gelangen. Diese Zahl entspräche ungefähr einem Zehntel der anthropogenen VOC-Emissionen und nur einem Hundertstel der bisher gemachten Abschätzungen der biogenen Emissionen (s. Kap. 2.3, Tabelle 2.1).

Eine andere Abschätzung kann mit Hilfe des Blattflächenindex (LAI) durchgeführt werden, wobei ein LAI von 5 angenommen wurde (entspr. 5 m^2 Blattfläche pro 1 m^2 Bodenfläche). Nach den Angaben zur erdbedeckenden Vegetation nach GRAEDEL und CRUTZEN (1994) erfolgt daraus eine globale Blattfläche von $415 \cdot 10^6 \text{ km}^2$. Aus den minimalen und maximalen Emissionsraten der Sonnenblumen ohne Streß von $2 - 30 \cdot 10^{-13} \text{ molC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und einer Vegetationsperiode von 200 Tagen ergäbe sich eine globale Kohlenstoffemission von minimal 13 und maximal 214 TgC pro Jahr (s. Kap. 4.2; Tab. 4.4). Auch diese Zahlen liegen um einen Faktor 5 - 80 unter den bisher gemachten Schätzungen. Anhand der Daten allein für eine einzige Pflanzenart wird so ein Unsicherheitsfaktor von 16 deutlich.

Auffällig ist die große Diskrepanz des abgeschätzten Wertes in Abhängigkeit von der angewandten Methode. Bei einer Diskrepanz um einen Faktor 10 - 100 muß eine der Methoden zur Abschätzung falsch sein, welche, kann hier nicht entschieden werden.

Es bleibt außer Zweifel, daß die Verhältnisse der Kohlenwasserstoffemission zur Nettophotosyntheserate große Unterschiede in Abhängigkeit von der Pflanzenspezies bergen können. Bei den Messungen von WINER et al. (1992) wird deutlich, wie groß die Unterschiede der VOC-Emissionen in Abhängigkeit von der Pflanzenspezies sein können (s. Kap. 2.5).

Am deutlichsten macht sich der Effekt eines variablen Verhältnisses $\Phi(\text{VOC})/\Phi(\text{CO}_2)$ in Streßsituationen bemerkbar. Während die Nettophotosyntheserate in kurzfristigen Streßsituationen von mehreren Tagen weitgehend konstant bleibt, kann dagegen die Emissionsrate einzelner VOC um bis zu 2 Größenordnungen ansteigen (s. Kap. 4.5 und 4.6). Wird die Abschätzung des biogen emittierten Kohlenstoffes in der Atmosphäre für die während verschiedener Streßsituationen gemessenen Terpen-Emissionsraten durchgeführt, so ergeben sich hieraus globale Emissionsraten von 300 - 4000 TgC pro Jahr, wenn man die Emission über die Methode des Blattflächenindexes abschätzt. Für die Situation des Nährstoffmangels ergibt sich z. B. für den Zeitpunkt der maximalen Emissionsraten ein Verhältnis $\Phi(\text{VOC})/\Phi(\text{CO}_2)$ von 0,08 %. Der Vergleich mit der aus der Literatur angegebenen globalen Emissionsrate von $5,5 \cdot 10^{15}$ molC pro Jahr liefert so eine globale Kohlenstoffemission von 52,8 TgC pro Jahr.

Aus all diesen Vergleichen wird deutlich, daß für die hier untersuchten Sonnenblumen nur für Streßepisoden globale Emissionsraten abgeschätzt werden, die vergleichbar mit Literaturdaten sind (s. Tabelle 2.1).

Die großen Diskrepanzen zwischen den Abschätzungen selbst für eine Pflanzenspezies machen klar, wie vorsichtig Extrapolationen beurteilt werden müssen.

6 Zusammenfassung

In Laborversuchen wurden Emissionsraten biogener Kohlenwasserstoffe von Sonnenblumen gemessen. Die größten Emissionsraten wiesen die Monoterpene, Sesquiterpene und zwei unbekannte oxygenierte Substanzen (BOVOCs, sogenannte Biogenic Oxygenated Organic Compounds) auf. Die Summe der Emissionsraten lag im Mittel bei $6 \cdot 10^{-14} \text{ molC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. ca. $800 \text{ ngC} \cdot \text{g}(\text{TR})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

α -Pinen, β -Caryophyllen und die BOVOCs hatten jeweils die höchsten Emissionsraten in einem Bereich von $2 \cdot 10^{-16}$ bis $4 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. 30 - 600 $\text{ng} \cdot \text{g}(\text{TR})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Alle Sonnenblumen wiesen ein charakteristisches Emissionsmuster auf.

In Abhängigkeit von der Temperatur zeigten alle Emissionsraten einen exponentiellen Anstieg mit zunehmender Temperatur. Es wurden prozentuale Steigerungsraten in einem Bereich von 5 - 40 $\% \cdot \text{K}^{-1}$ beobachtet. Meist lagen diese Steigerungsraten weit über denen des Dampfdruckes der entsprechenden Substanz, woraus auf einen nicht nur physikalischen Prozeß der Verdampfung des Terpens aus einem Pool als Emissionsmechanismus geschlossen werden muß.

Erstmals konnte eine Zunahme der Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten bei höherer Lichtintensität beobachtet werden.

Bei Sonnenblumen wurde eindeutig die Lichtabhängigkeit der Monoterpen- und BOVOC-, sowie der Sesquiterpen-Emissionsraten gezeigt. Aus den linearen Auftragungen der Emissionsraten gegenüber der Lichtintensität wurden aus den Steigungen Ausbeuten definiert, die die emittierte Menge einer Substanz [mol] pro mol absorbierter Lichtquanten (Einstein) angibt. Die Werte hierfür lagen in einem Bereich von $1 - 50 \cdot 10^{-9} \text{ mol Substanz/Einstein}$. Die Ausbeute war abhängig von der physiologischen Konstitution der Pflanze sowie von der Temperatur und stieg mit zunehmender Temperatur an.

Die Emissionsraten der Monoterpene α -Pinen, Sabinen, β -Pinen und Limonen lagen im Dunkeln höher als es der Lichtabhängigkeit nach zu erwarten war, die der oxygenierten Substanzen waren nachts bedeutend niedriger und oft im Bereich der Bestimmungsgrenze.

Für alle Substanzen wurde während streßfreier Perioden eine positive Korrelation der Emissionsraten mit der Transpirationsrate $\Phi(\text{H}_2\text{O})$ beobachtet. Allerdings wurde widerlegt, daß die Transpirationsrate der dominierende Faktor für die Emission ist. Diese ist daher kein geeignetes Maß, um Emissionen unabhängig von der Pflanzenart oder der physiologischen Konstitution allgemein abschätzen zu können.

Erstmals wurde eine positive Korrelation der Emissionsraten der Mono- und Sesquiterpene mit der Nettophotosyntheserate $\Phi(\text{CO}_2)$ beobachtet. Die Emissionsraten der BOVOCs zeigten eine gegenüber den Monoterpenemissionsraten stärker ausgeprägte Abhängigkeit von der Nettophotosyntheserate. Aus den Steigungen der linearen Auftragungen $\Phi(\text{VOC})$ gegenüber $\Phi(\text{CO}_2)$ wurden Verhältnisse der einzelnen Substanzen und der Summe von $\text{VOC}(\text{emittiert})/\text{C}(\text{assimiliert})$ ermittelt. Unter streßfreien Bedingungen

ergab sich für die Summe der gemessenen Kohlenwasserstoffe ein relativer Anteil von 0,002-0,01 % $\text{molC(VOC)/molC(CO}_2\text{)}$.

Der Einfluß von mechanischem Streß, Verletzungsstreß, Nahrungsmangel und der Belastung der Pflanzen mit Ozon machte sich in einer extremen Erhöhung der VOC-Emissionsraten um einen Faktor von 10-300 bemerkbar.

Für die Streßsituationen Verletzung, mechanische Beanspruchung und Ozonbelastung wurden jeweils substanzspezifische Änderungen der Emissionsraten beobachtet, die aber unabhängig von der Streßart waren.

Die Auswirkung von Ozon auf die Emissionsraten der Kohlenwasserstoffe konnte dabei erst nach einer Verzögerungszeit von 3 - 4 Stunden festgestellt werden. Ozonstreß hatte bei den Sonnenblumen jeweils nur am 1. Expositionstag eine Erhöhung der Emissionsraten um das 5 - 100-fache zur Folge, eine Wiederholung der VOC-Emissionserhöhung als Folge von Ozonstreß wurde nicht beobachtet.

Da eine zweite Ozonexposition keinen Einfluß auf die Emissionsraten hat, muß Ozonstreß eine untergeordnete Rolle der Auswirkung auf die Atmosphäre zugeordnet werden.

Für Verletzungsstreß kann diese Aussage noch nicht pauschal getroffen werden, da hierbei eine Wiederholung erhöhter VOC-Emissionen möglich ist.

Nahrungsmangel als Streßfaktor bewirkte dagegen über längere Zeiträume um 10 -30 mal höhere VOC-Emissionen gegenüber streßfreien Bedingungen. Die Auswirkung von Nahrungsmangel auf die Abgabe von VOC besitzt daher für die Atmosphärenchemie eine größere Bedeutung als die anderen Streßfaktoren.

Die in dieser Arbeit an Sonnenblumen nachgewiesene Lichtabhängigkeit der VOC-Emissionsraten und die streßinduzierbare Erhöhung der Emissionsraten von Terpenen erfordert eine Erweiterung der zur Zeit bestehenden Modelle zur Erklärung biogener Emissionen. Für Sonnenblumen muß die Syntheseaktivität von Terpenen als möglicher Einflußfaktor auf die Emission $\Phi(\text{VOC})$ in die Modellierung mit einbezogen werden. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist das Vorliegen kleiner Pools, die schnell austauschbar sind.

Während der Ozonexpositionsexperimente wurden außer durch die Aufnahme von Ozon durch die Pflanze, die nach dem Widerstandsmodell (s. Kap. 2.1) nur über die Spaltöffnungen der Blätter und der Oberfläche (Cuticula) stattfindet, zusätzliche Verluste beobachtet. Diese bewirkten einen Abbau der Ozonkonzentration um bis zu 50 % des in der Kammer insgesamt vorliegenden Gesamtverlustes von Ozon. Mit hoher Wahrscheinlichkeit werden sie durch Gasphasenreaktionen verursacht. Z. T. wurden über 30 ppb O_3 in der Gasphase innerhalb der Aufenthaltsdauer in der Expositions-kammer von ca. 200 s abgebaut. Ozonolysereaktionen mit den gemessenen von der Pflanze emittierten Kohlenwasserstoffen konnten die hohen Abbauraten des Ozons in der Kammer nicht erklären. Hierfür müßten um bis zu drei Größenordnungen höhere Konzentrationen an VOC vorliegen.

Auch die Radikalbilanz für RO_2 und HO_2 -Radikale in der Versuchskammer kann nur über eine Erhöhung der gemessenen „Reaktivität“ und damit der VOC-Konzentrationen erklärt werden. Somit sind offensichtlich nicht alle von der Pflanze emittierten Substanzen erfaßt worden.

7 Literaturverzeichnis

- ABELES, A.L. und ABELES, F.B. (1972) Biochemical Pathway of stress-induced ethylene. *Plant Physiol.* **50**, 496-498.
- ABELES, F.B. (1973) Ethylene in Plant Biology. Academic Press, New York.
- ACKMANN R.G. (1964) Fundamental Groups in the Response of Flame Ionisation Detectors to oxygenated Aliphatic Hydrocarbons. *J. Gas Chromatogr.* **2**, 173-179.
- ALLWINE, 1992 zitiert in FEHSENFELD et al., 1992 als Publikation in Vorbereitung.
- AMELUNXEN, F.; WAHLIG, T.; ARBEITER, H. (1969) Über den Nachweis des ätherischen Öls in isolierten Drüsenhaaren und Drüsenschuppen von *Mentha piperita*. *Pflanzenphysiol.* **61**, 68-72.
- AREY, J.; ATKINSON, R.; ASCHMANN, S.M. (1990) Product study of the gas phase reactions of Monoterpenes with the OH-Radical in presence of NO_x. *J. Geophys. Res.* **95** D11, 18539-18546.
- AREY, J.; WINER, A. M.; ATKINSON, R.; ASCHMANN, S.M.; LONG, W.D.; MORRISON, C.L. (1991) The emission of (Z)-3-hexen-1-ol, (Z)-3-hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural species. *Atmos. Environ.* **25**, 1063-1075.
- ARNTS, R.R.; SEILA R.L.; KUNTZ, R.L.; MOWRY, F.L.; KNOERR, K.R.; DUDGEON, A.C. (1978) Measurements of α -pinene fluxes from a loblolly pine forest. In: *Proceedings, 4th Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants*. S. 829-833. American Chem. Soc., Washington.
- ARNTS, R.R. und MEEKS, S.M. (1981) Biogenic Hydrocarbon Contribution to the Ambient Air of Selected Areas. *Atmos. Environ.* **15**, 1643-1651.
- ASHER, C.J. (1978) Natural and synthetic cultur media for spermatophytes. *CRC Handbook Ser. Nutrition Food Section G 3*, 575-609.
- ATKINSON, R. und CARTER, W.P.L. (1984) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* **84**, 437-470.
- ATKINSON, R. (1989) Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxy Radical with Organic Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data; Monograph 1*.
- ATKINSON, R. (1991) Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the NO₃ Radical with Organic Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 459-507.
- ATKINSON, R.; BAULCH, D.L.; COX, R.A.; HAMPSON (JR), R.F.; KERR, J.A.; TROE, J. (1992a) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV. *Atmos. Environ.* **26 A**, 1187-1230.
- ATKINSON, R.; ASCHMANN, S.M.; AREY, J.; SHOREES, B. (1992b) Formation of OH-radicals in the gasphase reactions of O₃ with a series of terpenes. *J. Geophys. Res.* **97**, 6065-6073.
- ATKINSON, R. und ASCHMANN, S.M. (1993) OH Radical Production from the Gas-Phase Reactions of O₃ with a Series of Alkenes under Atmospheric Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1357-1363.
- ATKINSON, R. (1994) Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 2*.
- BAHE, F. C.; SCHURATH U.; BECKER K.-H. (1980) The frequency of NO₂-Photolysis at ground level, as recorded by a continuous actinometer. *Atmos. Environ.* **14**, 711-718.

- BARNES, I.; BASTIAN, V.; BECKER, K.-H.; TONG, Z. (1990) Kinetics and Products of the Reactions of NO₃ with Monoalkenes, Dialkenes, and Monoterpenes. *J. Phys. Chem.* **94**, 2413-2419.
- BECKER, K.-H.; BROCKMANN, K.J.; BECHARA, J. (1990) Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction of ozone with terpenes. *Nature* **346**, 256-258.
- BECKER, K.-H.; GEIGER, H.; WIESEN, P. (1991) Kinetic study of the OH radical chain in the reaction system OH+C₂H₄+NO+air. *Chem. Phys. Lett.* **184**, 256-261.
- BECKER, K.-H.; BARNES, I.; RUPPERT, L. (1993) The OH Radical-Initiated Oxidation of Isoprene: A product study. In: *Physico-chemical behaviour of Atmospheric Pollutants. Proceedings of the Sixth Symposium, Varese, 18-22 October 1993*. S. 54-60.
- BENNETT, J. und H.; HILL, A. C. (1973) Inhibition of apparent photosynthesis by air pollutants. *J. Environ. Qual.* **2**, 526-530.
- BOLIN, B.; DEGENS, E.T.; DUVIGNEAUT, P.; KEMPE, S. (1979) The global biogeochemical carbon cycle. In: *The Global Carbon Cycle*. (B. Bolin; E.T. Degens, S. Kempe, P. Ketner ;eds.) S. 5.
- BORLAND, A.M. (1987) Pollution and Polyamines. *2nd International Symposium on Air Pollution and Metabolism*, 6.-9.4.1987. *GSF-Bericht* 9/87.
- BRINER, E. und PERROTTET, E. (1939) Déterminations des Solubilités de l'Ozone dans L'Eau et dans une Solution Aqueuse de Chlorure et Sodium: Calculations des Solubilités de l'Ozone Atmosphériques dans les Eaux. *Helv. Chim. Acta* **22**, 397. (zitiert in FINLAYSON und FINLAYSON-PITTS, 1986).
- CAEMMERER VON, S.; FARQUHAR, G.D. (1981) Some relationships between the biochemistry of photosynthesis and the gas exchange of leaves. *Planta*, **153**, 376-387.
- CARLSON, R. W. (1979) Reduction in the photosynthetic rate of *Acer*, *Quercus* and *Fraxinus* species caused by sulphur dioxide and ozone. *Environ. Pollut.* **18**, 159-170.
- CARTER, W.P.L. (1990) A detailed Mechanism for the Gas-Phase Atmospheric Reactions of Organic Compounds. *Atmos. Environ.* **24 A**, 481-518.
- CHAMEIDES, W.L. (1989) The Chemistry of Ozone Deposition to Plant Leaves: Role of Ascorbic Acid. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 595-600.
- CHAPPELKA, A.H. und CHEVONE, B.I. (1991) Crop Responses to Ozone. In: *Surface Level Ozone Exposures and their Effects on Vegetation*. S. 187-270, (A.S. LEFOHN, ed.) Lewis Publishers. Inc., Chelsea
- CHEVONE, B.I. und YANG, Y.S. (1985) CO₂ exchange rates and stomatal diffusive resistance in soybean exposed to O₃ and SO₂. *Can. J. Plant Sci.* **65**, 267-274.
- CHOI, D.; BOSTOK, R.M.; AVDIUSHKO, S.; HILDEBRANDT, D.F. (1994) Lipid-derived signals that discriminate wound and pathogen-responsive isoprenoid pathways in Plants: Methyl-jasmonate and the fungal elicitor arachidonic acid induce different 3-hydroxy-3-methyl-glutaryl-coenzyme-A reductase genes and antimicrobial isoprenoids in *Solanum tuberosum* L. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **91**, 2329-2333.

- CICCIOLI, P.; BRANCALEONI, E.; POSSANZINI, M.; BRACHETTI, G.; DIPALO, C. (1984) Sampling, identification and quantitative determination of biogenic and anthropogenic hydrocarbons in forested areas. In: *Proceedings of the Physico Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants. Varese, Italy*
- CORCHNOY, S.B. und ATKINSON, R. (1990) Kinetics of the Gas-Phase Reactions of OH and NO₃ Radicals with 2-Carene, 1,8-Cineole, p-Cymene, and Terpinolene. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1497-1502.
- CRAKER, L. E. (1971) Ethylene Production from ozone injured plants. *Environ. Pollut.* **1**, 299-304.
- CRIEGEE, R. (1975) Mechanismus der Ozonolyse. *Angew. Chem.* **87**, 765-771.
- CRONN, D.R. und HARSCH, D.E. (1980) Smoky Mountain ambient halocarbon and hydrocarbon monitoring; September 21-26, 1978. *U.S. EPA Contract No. RO804033-03-2, Washington State University, Pullman, WA.* (zit. in FEHSENFELD et al., 1992)
- CROTEAU, R. (1977) Effect of irrigation method on essential oil yield and rate of oil evaporation in mint grown under controlled conditions. *Hort. Science* **12**, 563-565.
- CROTEAU, R. (1987) Biosynthesis and Catabolism of Monoterpenoids. *Chem. Rev.* **87**, 929-954.
- CURTIS, A.R.; SWEETENHAM, W.P. (1985) FACSIMILE Release H User's manual, United Kingdom Energy Authority, HARWELL, Computer Science and Systems Division.
- DARRALL, N. M. (1989) The effect of air pollutants on physiological processes in plants. *Plant Cell Environ.* **12**, 1-30.
- DELWICHE, C.F. und SHARKEY, T.D. (1993) Rapid appearance of ¹³C in biogenic isoprene when ¹³CO₂ is fed to intact leaves. *Plant Cell Env.* **16**, 587-591.
- DEMENT, W.A.; TYSON, B.J.; MOONEY, H.A. (1975) Mechanism of monoterpene volatilization in *Salvia mellifera*. *Phytochemistry* **14**, 2555-2557.
- EHHALT, D. H. und RUDOLPH, J. (1984) On the importance of light hydrocarbons in multiphase atmospheric systems. *Berichte der KFA Jülich: JÜL-1942*, 1-43.
- ELBELTAGY, A.S. und HALL, M.H. (1974) Effect of water stress upon endogenous ethylene levels in *Vicia faba*. *New Phytol.* **73**, 47-60.
- ELKIEY, T. und ORMROD, D.P. (1981) Absorption of ozone, sulphur dioxide, and Nitrogen dioxide by *Petunia* plants. *Environ. Exp. Bot.* **21**, 63-70.
- ENNIS, C.A.; LAZRUS A.L.; ZIMMERMAN, P.R. (1990) Flux determinations and physiological response in the exposure of red spruce to gaseous hydrogen peroxide, ozone and sulfur dioxide. *Tellus* **42B**, 183-199.
- EVANS, R.C.; TINGEY, D.T.; GUMPERTZ M.L. (1985) Interspecies variation in terpenoid emissions from Englemann and Sitka spruce seedlings. *For. Sci.* **31**, 132-142.
- FALL, R. und MONSON, R.K. (1992) Isoprene Emission Rate and Inter cellular Isoprene Concentration as Influenced by Stomatal Distribution and Conductance. *Plant Physiol.* **100**, 987-992.
- FEHSENFELD, F.; CALVERT, J.; FALL, R.; GOLDAN, P.; GUENTHER, A. B.; HEWITT, C. N.; LAMB, B.; LIU, S.; TRAINER, M.; WESTBERG, H.; ZIMMERMAN, P. R. (1992) Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Glob. Biochem. Cycles* **6/4**, 389-430.
- FIGGE, K.; RABEL, W.; WIECK, A. (1987) Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luftinhaltsstoffen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **327**, 261-278.
- FINLAYSON(JR), J.N. und FINLAYSON-PITTS, B.J. (1986) Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley & Sons, U.S.A.

- FUENTES, J.D. und GILLESPIE, T.J. (1992) A gas exchange system to study the effects of leaf surface wetness on the deposition of ozone. *Atmos. Environ.* **26A**, 1165-1173.
- FULLER, E.N.; SCHETTLER, P.D.; GIDDINGS, J.C. (1966) A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients. *Ind. Eng. Chem.* **58**, 19-27.
- FURUKAWA, A.; KATASE, M.; USHIJIMA, T.; TOTSUKA, T. (1984a) Inhibition of photosynthesis of poplar species and sunflower by O₃. *Research Report of the National Institute for Environmental Studies* **65**, Ibraki, Japan. (zit. in DARRALL, 1989)
- FURUKAWA, A.; YOKOYAMA, M.; USHIJIMA, T.; TOTSUKA, T. (1984b) The effects of NO₂ and/or O₃ on photosynthesis of sunflower leaves. In: *Studies on the effects of Air Pollutant Mixtures on Plants. Part 1 Research Report form the National Institute for Environmental Sudies* **65**, 69-98. (zit. in DARRALL, 1989)
- GAASTRA, P. (1959) Photosynthesis of crop plants as influenced by light, carbon dioxide, temperature, and stomatal diffusive resistance. *Meded. Landbouwhogesch Wageningen* **59**, 1-68.
- GÄB, S.; HELLPOINTER, E.; TURNER, W.V.; KORTE, F. (1985) Hydroxymethyl hydroperoxide and bis(hydroxymethyl) peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occuring alkenes. *Nature* **316**, 535-536.
- GÄB, S.; BROCKMANN, K.; RUPERT, L.; TURNER, W.V. (1993) Formation of Alkyl- and 1-Hydroxy-Alkyl-Hydroperoxides on Ozonolysis in Water and in Air. In: *Eurotrac Annual Report 1993, Part 8 LACTOZ*, S. 116-123.
- GALBALLY, I.F. und ROY, C.R. (1980) Destruction of Ozone at the Earth's surface. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **106**, 599-620.
- GATES, D. M. (1964) Energy Exchange in the Biosphere. New York: Harper and Row.
- GEIß, H. und VOLZ-THOMAS, A. (1993) Lokale und regionale Ozonproduktion: Chemie und Transport. *Berichte der KFA Jülich: JÜL-2764*.
- GERSHENZON, J und CROTEAU, R. (1989) Regulation of Monoterpene Biosynthesis in Higher Plants. In: *Recent advances in Phytochemistry Vol. 24, Biochemistry of the Mevalonic Acid Pathway to Terpenoids*. S. 99-160. (G.H.N. Towers; H.A. Stafford (eds.)) Plenum Press, New York, London.
- GLEIZES, M.; PAULY, G.; BERNARD-DAGAN, C.; JACQUES, R. (1980) Effects of light on terpene hydrocarbon synthesis in Pinus Pinaster. *Physiol. Plant* **50**, 16-20.
- GRAEDEL T.E. und CRUTZEN, P.J. (1994) Chemie der Atmosphäre - Bedeutung für Klima und Umwelt (Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg; Berlin, Oxford).
- GROSJEAN, D.; WILLIAMS, E.L., II; SEINFELD, J.H. (1992) Atmospheric Oxidation of Selected Terpenes and Related Carbonyls: Gas-Phase Carbonyl Products. *Environ. Sci. Technol.* **26/8**, 1526-1533.
- GROSJEAN, D.; WILLIAMS, E. L., II; GROSJEAN, E.; ANDINO, J. M.; SEINFELD, J. H. (1993) Atmospheric Oxidation of Biogenic Hydrocarbons: Reaction of Ozone with β -Pinene, D-Limonene and trans-Caryophyllene. *Environ. Sci. Technol.* **27/13**, 2754-2758.
- GU, C.I.; RYNARD, M.; HENDRY, D.G.; MILL, TH. (1985) Hydroxyl Radical Oxidation of Isoprene. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 151-155.
- GUENTHER, A.B.; MONSON, R.K.; FALL, R. (1991) Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptus and emission rate algorithm development. *J. Geophys. Res.* **96**, 10799-10808.
- GUENTHER, A.B.; ZIMMERMAN, P.R.; HARLEY, P.C.; MONSON, R.K.; FALL, R. (1993) Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model Evaluation and Sensitivity Analyses. *J. Geophys. Res.* **98**, 12609-12617.

- GUENTHER, A.B.; HEWITT, C.N.; ERICKSON, D. ; FALL, R.; GERON, CH.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; MCKAY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLES, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J.; ZIMMERMAN, P. (1995) A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* **100 D5**, 8873-8892.
- HAKOLA, H.; AREY, J.; ASCHMANN, S.M.; ATKINSON, R. (1993) Product formation from the Gas-Phase Reactions of OH-Radicals and O₃ with a series of Monoterpenes. *Environ. Sci. Techn.* **27**, 278-283.
- HATAKEYAMA, SH.; IZUMI, K.; FUKUYAMA, T.; AKIMOTO, H. (1984) Gas-Phase Oxidation of SO₂ in the Ozone-Olefin Reactions. *J. Phys. Chem.* **88**, 4736-4739.
- HATAKEYAMA, SH.; IZUMI, K.; FUKUYAMA, T.; AKIMOTO, H. (1989) Reactions of ozone with α -Pinene and β -Pinene in air: Yields of gaseous and particulate Products. *J. Geophys. Res.* **94 D10**, 13013-13024.
- HATAKEYAMA, SH.; IZUMI, K.; FUKUYAMA, T.; AKIMOTO, H.; WASHIDA, N. (1991) Reactions of OH with α -Pinene and β -Pinene in air: Estimate of Global CO production from the Atmospheric oxidation of Terpenes. *J. Geophys. Res.* **96 D1**, 947-958.
- HC1010 AIRMOTEC AG, Handbuch zur Benutzung des Airmotec HC1010 Illnau , Schweiz 1993.
- HEATH, R.L. (1980) Initial events in injury to plants by airpollutants. *Ann. Rev. Plant. Physiol.* **31**, 395-431.
- HEIDEN, A.C. (1995) Charakterisierung eines Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Systems hinsichtlich der Eignung als Routinemeßgerät für Labor- und Feldmessungen von Kohlenwasserstoffen im pptV-Bereich. *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, **3106**.
- HELLPOINTER, E. und GÄB, S. (1989) Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation. *Nature* **337**, 631-634.
- HERRON, J.T. und HUIE, R.E. (1977) Stopped-flow studies of the mechanisms of ozone-alkene reactions in the gas phase: Ethylene. *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 5430-5435.
- HEB, D. (1981) Pflanzenphysiologie - Molekulare und biochemisch-physiologische Grundlagen von Stoffwechsel und Entwicklung. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart
- HEWITT, C.N.; KOK, G.L.; FALL, R. (1990a) Hydroperoxides in plants exposed to ozone mediate air pollution damage to alkene emitters. *Nature* **344**, 56-57.
- HEWITT, C. N.; LUCAS, P.; WELLBURN, A. R.; FALL, R. (1990b) Chemistry of ozone damage to Plants *Chem. Ind. August 1990*, 478-481.
- HEWITT, C.N. und KOK, G.L. (1991) Formation and occurrence of organic hydroperoxides in the troposphere: Laboratory and field observations. *J. Atmos. Chem.* **12**, 181-194.
- HILL, A.C. (1971) Vegetation: A Sink for Atmospheric Pollutants. *JAPCA* **21**, 341-346.
- HILL, A.C. und LITTLEFIELD, N. (1969) Ozone: Effect on apparent photosynthesis, rate of transpiration and stomatal closure in plants. *Environ. Sci. Technol.* **3**, 52-56.
- HOFFMANN, TH.; LINSCHIED, M.; KLOCKOW, D. (1988) Erfassung reaktiver atmosphärischer Spurenbestandteile in der Nähe geschädigter bzw. gefährdeter Waldbestände. *Zwischenbericht zum 10. Statusseminar „Waldschäden/Luftverunreinigungen“ vom 13.-14.10.1988 in Schmallingenberg/Grafschaft.*
- HOFFMANN, TH. (1992) Entwicklung eines Verfahrens zur Messung luftgetragener biogener Kohlenwasserstoffe und seine Anwendung für Untersuchungen von Emission und Abbau von Terpenen in Waldbeständen. Dissertation, Technische Universität Dortmund.
- HOFFMANN, T. und KLOCKOW, D. (1994) Field Measurements of Natural Hydrocarbons; Evaluation of Sampling and Analytical Methods for the Determination of Airborne Biogenic Alkenes. In: *Physico-chemical behaviour of Atmospheric Pollutants. Proceedings of the Sixth Symposium Varese, 18-22 October 1993.* (G. Angeletti, G. Restelli, eds.) S. 692-698.

- HOLDREN, M.W.; WESTBERG, H.H.; ZIMMERMAN, P.R. (1979) Analysis of Monoterpene Hydrocarbons in Rural Atmospheres. *J. Geophys. Res.* **84** C8, 5083-5088.
- HOV, O.; SCHJOLDAGER, J.; WATHNE, B.M. (1983) Measurement and modeling of the concentrations of terpenes in coniferous forest air. *J. Geophys. Res.* **88**, 10679-10688.
- ISIDOROV, V.A.; ZENKEVICH, I.G.; IOFFE, B.V. (1985) Volatile organic compounds in the atmosphere of forests. *Atmos. Environ.* **19**, 1-8.
- JANSON, R. (1992) Monoterpenes from the Boreal Coniferous Forest: Their Role in Atmospheric Chemistry. *Dissertation, Stockholm University*.
- JANSON, R. (1993) Monoterpenes from Scots pine and Norwegian Spruce. *J. Geophys. Res.* **98** D2, 2839-2850.
- JAY, K. und STIEGLITZ, L. (1989) Gas phase ozonolysis of camphene in presence of SO₂. *Atmos. Environ.* **23**, 1219-1221.
- JONES, C.A. und RASMUSSEN, R.A. (1975) Production of isoprene by leaf tissue. *Plant Physiol.* **55**, 982-987.
- JORDAN, T.E. (1954) Vapor Pressure of Organic Compounds. Interscience Publishers, New York, London.
- JÜTTNER, F. (1988) Quantitative Analysis of Monoterpenes and Volatile Organic Pollution Products (VOC) in the Southern Black Forest. *Chemosphere* **17**, 309-317.
- JÜTTNER, F. UND BUFLER, U. (1988) Physiologische und biochemische Prozesse der Terpen-Emission in Picea Abies. *KFK-PEF* **35**, 197-207.
- JUUTI, S.; AREY, J.; ATKINSON, R. (1990) Monoterpene emission rate measurements from a Monterey pine. *J. Geophys. Res.* **95**, 7515-7519.
- KAINULAINEN, P.; OKSANEN, J.; PALOMÄKI, V.; HOLOPAINEN, J.K.; HOLOPAINEN, T. (1992) Effect of drought and waterlogging stress on needle monoterpenes of Picea Abies. *Can. J. Bot.* **70**, 1613-1616.
- KAMIYAMA, K.; TAKAI, T.; YAMANAKA, Y. (1978) Correlation between volatile substances released from plants and meteorological conditions. In: *Proceedings from the International Clean Air Conference* S. 365-372 (E.T. White, P. Hetherington, B. R. Thiele, (eds)). Ann Arbor Science Publishers, Michigan.
- KERSTIENS, G.; GEDERHOLZNER, R.; LENDZIAN, K.J. (1991) Dry deposition and cuticular uptake of pollutant gases. *Agric. Ecosystems Environ.* **42**, 239-253.
- KEUSCH, F. (1971) Chromosome mutations by an organic peroxide. *Ber. Schweiz. Bot. Ges.* **81**, 180-272.
- KHALIL, M.A.K. und RASMUSSEN, R.A. (1992) Forest Hydrocarbon Emissions: Relationships between Fluxes and Ambient Concentrations. *J. Air Waste Managem. Assoc.* **42**, 810-813.
- KIMMERER, T.W. und KOZLOWSKI, TH. (1982) Ethylene, Ethane, Acetaldehyde, and Ethanol Production By Plants under Stress. *Plant Physiol.* **69**, 840-847.
- KÖNIG, G.; BRUNDA, M.; PUXBAUM, H.; RUDOLPH, J. (1995a) Relative Contribution of oxygenated Hydrocarbons to the total biogenic VOC Emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species. *Atmos. Environ.* **29**, 861-874.
- KÖNIG, G.; BRUNDA, M.; PUXBAUM, H.; RUDOLPH, J. (1995b) Changes in emissions of volatile organic compounds from plants after rain. Eingereicht zur Veröffentlichung bei *Atmos. Environ.*
- KLEY, D.; GEIß, H.; HEIL, TH.; HOLZAPFEL, CH. (1990) Ozon in Deutschland: Die Belastung durch Ozon in ländlichen Gebieten im Kontext der neuartigen Waldschäden. *Monographien des Forschungszentrums Jülich, Bd. 2*.

- LAISK, A.; KULL, O.; MOLDAU, H. **(1989)** Ozone concentration in leaf intercellular air spaces is close to zero. *Plant Physiol.* **90**, 1163-1167.
- LAMB, B.A.; WESTBERG, H.; ALLWINE, G. **(1985)** Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States. *J. Geophys. Res.* **90**, 2380-2390.
- LAMB, B.A.; WESTBERG, H.; ALLWINE, G. **(1986)** Isoprene emission fluxes determined by an atmospheric tracer technique. *Atmos. Environ.* **20**, 1-8.
- LAMB, B.A.; GUENTHER, A.; GAY, D.; WESTBERG, H. **(1987)** A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions. *Atmos. Environ.* **21**, 1695-1705.
- LANGEBARTELS, CH.; KERNER, K.; LEONARDI, S.; SCHRAUDNER, M.; TROST, M.; HELLER, W.; SANDERMANN (JR), H. **(1991)** Biochemical Plant Responses to Ozone. Differential Induction of Polyamine and Ethylene Biosynthesis in Tobacco. *Plant Physiol.* **95**, 882-889.
- LEFOHN, A.S. (ed.) **(1992)** Surface Level Ozone Exposures and their Effects on Vegetation. Lewis Publishers. Inc., Chelsea
- LEIGHTON, P.A. **(1961)** Photochemistry of Air Pollution. Academic Press, New York.
- LEIPNITZ, E.; STRUPPE, H.G. **(1984)** Handbuch der Gaschromatographie, Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig.
- LERDAU, M. **(1991)** Plant Function and Biogenic Terpene Emission. In: *Trace Gas Emissions by Plants* (Sharkey, T.D., Holland, E.A., Mooney, H.A., eds.) Academic Press.
- LERDAU, M.; DILTS, S.B.; WESTBERG, H.; LAMB, B.A.; ALLWINE, E.J. **(1994a)** Monoterpene emission from ponderosa pine. *J. Geophys. Res.* **99 D8**, 16609-16615.
- LERDAU, M.; LITVAK, M.; MONSON, R. **(1994b)** Plant Chemical Defense: Monoterpenes and the growth differentiation balance hypothesis. *Trends Ecol. Evol.* **9**, 58-61.
- LEWINSSOHN, E.; GIJZEN, M.; SAVAGE, T.J.; CROTEAU, R. **(1991a)** Defense Mechanisms of Conifers: Relationship of Monoterpene Cyclase Activity to Anatomical Specialization and Oleoresin Monoterpene Content. *Plant Physiol.* **96**, 38-43.
- LEWINSSOHN, E.; GIJZEN, M.; SAVAGE, T.J.; CROTEAU, R. **(1991b)** Defense Mechanisms of Conifers: Differences in Constitutive and Wound induced Monoterpene-Biosynthesis among Species. *Plant Physiol.* **96**, 44-49.
- LEWINSSOHN, E.; GIJZEN, M.; CROTEAU, R. **(1992)** Wound inducible pinene cyclase from grand fir: purification, characterization, and renaturation after SDS-PAGE. *Arch. Biochem. Biophys.* **293**, 167-173.
- LEWINSSOHN, E.; GIJZEN, M.; MUZIKA, R.M.; BARTON, K.; CROTEAU, R. **(1993)** Oleoresinosis in grand Fir (*Abies grandis*) Saplings and Mature Trees: Modulation of this Wound Response by Light and Water Stresses. *Plant Physiol.* **101**, 1021-1028.
- LINDSKOG, A. und POTTER, A. **(1995)** Terpene Emission and Ozone Stress. *Chemosphere* **30/6**, 1171-1181.
- LOGAN, J.A. **(1985)** Tropospheric Ozone: Seasonal behaviour, trends and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.* **88**, 10463-10482.
- LOOMIS **(1932)** zitiert in LERDAU et al. (1994b)
- LOOMIS, A.G. **(1928)** Solubilities of Gases in Water. In: *International Critical Tables, Vol. III.*; McGraw Hill, New York. S. 255-261. (zitiert in FINLAYSON und FINLAYSON-PITTS, 1986)
- LORETO, F. und SHARKEY, T.D. **(1992)** Mechanical stresses affect isoprene emission by velvet bean plants. *Plant Physiol.* **99**, 101.
- LORETO, F. und SHARKEY, T.D. **(1993)** Isoprene emission by plants is affected by transmissible wound signals. *Plant Cell Environ.* **16**, 563-570.

- LORIO, P.L. (1988) Growth differentiation-balance relationships in pines affect their resistance to bark beetles. In: *Mechanisms of Woody Plant Defenses Against Insects Search for Pattern* (Mattson, W.; Levieux, J.; Bernard-Dagan, C.; eds.) S. 73-92, Springer-Verlag, New York..
- LURMANN, F.W.; LLOYD, A.C.; NITTA, B. (1983) Modeling Potential Ozone Impacts from Natural Hydrocarbons. Hypothetical Biogenic HC Emission Scenario Modeling. *Atmos. Environ.* **17**, No.10, 1951-1963.
- LUWE, M.W.F.; TAKAHAMA, U.; HEBER, U. (1993) Role of Ascorbate in Detoxifying Ozone in the Apoplast of Spinach (*Spinacia oleracea* L.) leaves. *Plant Physiol.* **101**, 969-976.
- LWANDE, W.; McDOWELL, P.G.; AMIANI, H.; AMOKE, P. (1989) Analysis of airborne volatiles of cowpea. *Phytochemistry* **28**, 421-423.
- MANNING, W.J. und KRUPA, S.V. (1992) Experimental Methodology for Studying the Effects of Ozone on Crops and Trees. In: *Surface Level Ozone Exposures and their Effects on Vegetation*, S. 93-156. (LEFOHN, A.S., ed.) Lewis Publishers, Chelsea.
- MARKLUND, S. (1972) The actions of Hydroxy-methylhydroperoxide and Bis(hydroxymethyl)peroxide on fumarate Hydratase, lactate Dehydrogenase, aspartate amino-Transferase, glucose Oxidase and acid Phosphatase. *Biochim. Biophys Acta* **258**, 9-16.
- MARKLUND, S. (1973) Mechanisms of the irreversible inactivation of horse raddish peroxidase caused by hydroxymethylhydroperoxide. *Archs Biochem. Biophys* **154**, 614-622.
- MCDONALD, R.C. und FALL, R. (1993a) Acetone Emissions From Conifer Buds. *Phytochemistry* **34**, 991-994.
- MCDONALD, R.C. und FALL, R. (1993b) Detection of Substantial Emissions of Methanol from Plants to the Atmosphere. *Atmos. Environ.* **27A**, 1709-1713.
- MEHLHORN, H. und WELLBURN, A.R. (1987) Stress ethylene formation determines plant sensitivity to ozone. *Nature* **327**, 417-418.
- MIHELICIC, D.; MÜSGEN, P.; EHHALT, D.H. (1985) An improved method of measuring NO₂ and RO₂ by matrix isolation and electron spin resonance. *J. Atmos. Chem.* **3**, 341-361.
- MIHELICIC, D.; KLEMP, D.; MÜSGEN, P.; PÄTZ, H.W.; VOLZ-THOMAS, A. (1993) Simultaneous Measurements of Peroxy and Nitrate Radicals at Schauinsland. *J. Atmos. Chem.* **16**, 313-335.
- MOHR, H. und SCHOPFER, P. (1985) Lehrbuch der Pflanzenphysiologie, Springer-Verlag, Berlin.
- MONSON, R.K. und FALL, R. (1989) Isoprene emission from aspen leaves: Influence of environment and relation to photosynthesis and photorespiration. *Plant Physiol.* **90**, 267-274.
- MONSON, R.K.; JAEGER, C.H.; ADAMS, W.W., III.; DRIGGERS, E.M.; SILVER G. M.; FALL, R. (1992) Relationships among Isoprene emission rate, photosynthesis and isoprene synthase activity as influenced by temperature. *Plant Physiol.* **98**, 1175-1180.
- MÜLLER, J.-F. (1992) Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. *J. Geophys. Res.* **97**, 3787-3804.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1991) Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution. National Academy Press, Washington, D. C.
- NEUBERT, A.; KLEY, D.; WILDT, J.; SEGGSCHNEIDER, H.-J.; FÖRSTEL, H. (1993) Uptake of NO, NO₂, and O₃ by sunflower (*Helianthus annuus* L.) and tobacco plants (*Nicotiana tabacum* L.): dependence on stomatal conductivity. *Atmos. Environ.* **27A**, 2137-2145.
- NIKI, H.; MAKER, P.D.; SAVAGE, C.M.; BREITENBACH, L.P.; HURLEY, M.D. (1987) FTIR Spectroscopic Study of the Mechanism for the Gas-Phase Reaction between Ozone and Tetramethylethylene. *J. Phys. Chem.* **91**, 941-946.
- NULTSCH, W. (1977) Allgemeine Botanik, 6. Auflage, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York.

- PAULSON, S.E.; FLAGAN, R.C.; SEINFELD, J.H. (1992) Atmospheric Photooxidation of Isoprene- Part II: Ozone-Isoprene Reaction. *Int. J. Chem. Kin.* **24**, 103-125.
- PAYER, H.D.; PFIRRMANN, T.; MATHY, P. (eds.) (1989) Environmental Research with plants in closed chambers. *Air Pollution Research Report 26*, Commission of the European Communities.
- PIEROTTI, D.; WOFSY, S.C.; JACOB, D.; RASMUSSEN, R.A. (1990) Isoprene and its Oxidation Products: Methacrolein and Methyl Vinyl Ketone. *J. Geophys. Res.* **95 D2**, 1871-1881.
- PLATT, U.; WINER, A.M.; BIERMANN, H.W.; ATKINSON, R.; PITTS, J.N.JR. (1984) Measurement of nitrate radical concentration in continental air. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 365-369.
- RASCHKE, K. (1960) Heat transfer between the plant and the environment. *Ann. Rev. Plant Physiol.* **11**, 111-116.
- RASMUSSEN, R.A. und WENT, F.W. (1965) Volatile organic material of plant origin in the atmosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **53**, 215-220.
- RASMUSSEN, R.A. (1970) Isoprene: Identified as a forest type of emission to the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **4**, 667-671.
- RASMUSSEN, R.A. (1972) What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution? *J. Air Control Pollut. Assoc.* **22**, 537-543.
- RASMUSSEN, R.A. und KHALIL, M.A.K. (1988) Isoprene over the Amazon basin. *J. Geophys. Res.* **93 D**, 1417-1421.
- REICH, P.B. und AMUNDSON, R.G. (1985) Ambient Levels of Ozone Reduce Net Photosynthesis in Tree and Crop Species. *Science* **230**, 566-570.
- REICH, P.B. (1987) Quantifying plant response to Ozon: a unifying theory. *Tree Physiology* **3**, 63-91.
- RENWICK, J.A.A. und POTTER, J. (1981) Effects of Sulfur Dioxide on Volatile Terpene Emission from Balsam Fir. *JAPCA* **31**, 65-66.
- ROBERTS, J.M.; FEHSENFELD, F.C.; ALBRITTON, D.L.; SIEVERS, R.E. (1983) Measurement of monoterpene hydrocarbons at Niwot Ridge, Colorado. *J. Geophys. Res.* **88**, 10667-10678.
- ROBERTS, T. M. (1984) Effects of air pollutants on agriculture and forestry. *Atmos. Environ.* **18**, 629-652.
- ROCKEL, P. (1989) Untersuchungen zur Auswirkung des Stickstoffangebotes auf den Stoffaustausch im Wurzelhorizont höherer Pflanzen unter Verwendung eines neuartigen Bioreaktors. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum.
- ROCKEL, P. (1994) Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen der Stickstoff-Ernährung und dem Stickoxid-Gaswechsel höherer Pflanzen. Dissertation, Universität Essen.
- RONDON, A.; JOHANSSON, C.; GRANAT, L. (1993) Dry Deposition of Nitrogen Dioxide and Ozone to Coniferous Forests. *J. Geophys. Res.* **98 D3**, 5159-5172.
- RUNECKLES, V.C. und CHEVONE, B.I. (1991) Crop Responses to Ozone. In: *Surface Level Ozone Exposures and their Effects on Vegetation*, S. 189-270, (A. S. LEFOHN, ed.) Lewis Publishers. Inc., Chelsea
- SCHINDLER, T. und KOTZIAS, D. (1989) Comparison of Monoterpene Volatilization and Leaf-oil Composition of Conifers. *Naturwissenschaften* **76**, 475-476.
- SCHMITZ, TH. (1993) Charakterisierung eines kommerziellen Gaschromatographiesystems bezüglich der Eignung als Feldmeßgerät, Diplomarbeit, Bergische Gesamthochschule-Universität Wuppertal.

- SCHRAUDNER, M.; ERNST, D; LANGEBARTELS, CH.; SANDERMANN, H. (1992) Biochemical Plant Responses to Ozone: Activation of the Defense-Related Proteins of β -1,3-Glucanase and Chitinase in Tobacco leaves. *Plant Physiol.* **99**, 1321-1328.
- SEGSCHNEIDER, H.J. (1994) Untersuchungen zur Aufnahme und zum Einbau von anthropogenen Stickoxiden (NO_x) durch Sonnenblumen und Mais mittels ¹⁵N-Isotopen-Markierung. *Berichte des Forschungszentrums Jülich*; **2903**.
- SEILA, R.L. (1979) Non-urban hydrocarbon concentrations in the ambient air north of Houston, Texas. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/3-79-010.
- SHARKEY, D.T.; LORETO, F.; DELWICHE, C.F. (1991) The Biochemistry of Isoprene Emission from Leaves during Photosynthesis. In: *Trace gas emissions by plants*. S. 153-184 (T.D. Sharkey, E.A. Holland, H.A. Mooney; eds.) Academic Press.
- SHAW, R.W.J.; CRITENDEN, A.L.; STEVENS, R.K.; CRONN, D.R.; TTOV, V.S. (1983) Ambient concentrations of hydrocarbons from conifers in atmospheric gases and aerosol particles measured in Soviet Georgia. *Env. Sci. Technol.* **17**, 466-475.
- SHU, Y. und ATKINSON, R. (1994) Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of O₃ with a Series of Terpenes and OH-Radical Formation from the O₃ Reactions with Sesquiterpenes at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kin.* **26**, 1193-1204.
- SHU, Y. und ATKINSON, R. (1995) Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. *J. Geophys. Res.* **100**, D4, 7275-7281.
- SIMONAITIS, R.; OLSZYNA, K.J.; MEAGHER, J.F. (1991) Production of Hydrogen Peroxide and Organic Peroxides in the Gas Phase Reactions of Ozone with Natural Alkenes. *Geophys. Res. Lett.* **18/1**, 9-12.
- SPRING, O.; BENZ, T.; ILG, M. (1989) Sesquiterpene lactones of the capitate glandular trichomes of *Helianthus annuus*. *Phytochemistry* **28**, 745-749.
- STAN, H.J., SCHICKER, S.; KASSNER, H. (1981) Stress ethylene evolution of bean plants - A parameter indicating ozone pollution. *Atmos. Environ.* **15**, 391-395.
- STAUDT, M. und SEUFERT, G. (1995) Light dependent Emission of Monoterpenes by Holm Oak (*Quercus ilex* L.). *Naturwissenschaften* **82**, 89-92.
- STRASBURGER, E.; NOLL, F.; SCHENCK, H; SCHIMPER, A.F.W. (1983) Lehrbuch der Botanik. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena
- STREET, R.A. ; DUCKHAM, S.C.; BOISSARD, C.; HEWITT, C.N. (1994) Biogenic Terpenoid Emissions from Vegetation in Europe-A contribution to subproject BIATEX. In: *The Proceedings of EUROTRAC Symposium '94*, S. 480-484 (P. M. Borrell et al., eds.) Academic Publishing, The Hague, The Netherlands,
- TANAKA, SH.; YAMAURA, T.; SHIGEMOTO, R.; TABATA, M. (1989) Phytochrome-mediated production of monoterpenes in thyme seedlings. *Phytochemistry* **28**, 2955-2957.
- TAYLOR, G. E. (JR.); TINGEY, D.T.; RATSCH, H.C. (1982) Ozone flux in *Glycine max* (L.) Merr.: sites of regulation and relationship to leaf injury. *Oecologia (Berlin)* **53**, 179-186.
- THOMPSON, A. C.; BAKER, D. N.; GUELDER, R. C.; HEDIN, P. A. (1971) Identification and quantitative analysis of the volatile substances emitted by maturing cotton in the field. *Plant Physiol.* **48**, 50-52.
- TINGEY, D.T.; STANDLEY, C.; FIELD, R.W. (1976) Stress ethylene evolution: A measure of ozone effects on plants. *Atmos. Environ.* **10**, 969-974.
- TINGEY, D.T.; MANNING, M.; GROTHAUS, L.C.; BURNS, W.F. (1979) Influence of light and temperature on isoprene emission rates from live oak. *Physiol. Plant.* **47**, 112-118.
- TINGEY, D.T.; MANNING, M.; GROTHAUS, L.C.; BURNS, W.F. (1980) Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from Slash Pine. *Plant Physiol.* **65**, 797-801.

- TINGEY, D.T.; ROSEMARY, E.; GUMPERTZ, M.; **(1981)** Effects of environmental conditions on isoprene emission from live oak. *Planta* **152**, 565-570.
- TINGEY, D.T.; HOGSETT, W.E.; LEE, E. H. **(1989)** Analysis of crop loss for alternative ozone exposure indices. In: *Atmospheric Ozone Research and Its Policy Implications, Proceedings of the 3rd U.S. Dutch International Symposium*, (T.Schneider, S.D. Lee, G. J. R. Wolters and L. D. Grant; eds.), S. 219 -227. Studies in Environmental Science 35. Amsterdam Elsevier Science Publishers.
- TINGEY, D.T.; TURNER, D.P.; WEBER, J.A. **(1991)** Factors Controlling the Emissions of Monoterpenes and Other Volatile Organic Compounds. In: *Trace Gas Emissions by Plants* (Sharkey, T.D., Holland, E.A., Mooney, H.A., eds.) Academic Press.
- TOWNSEND, A.M. **(1974)** Sorption of Ozone by Nine Shade Tree Species. *J. Amer.Soc. Hor. Sci.* **99(3)**, 206-208.
- TUAZON, E.C. und ATKINSON, R. **(1990)** A product study of the Gas Phase Reaction of Isoprene with the OH-Radical in the Presence of NO_x. *Int. J. Chem. Kin.* **1990**, 1221-1236.
- TUCKER, W.A. und NELKEN, L.H. **(1982)** Diffusion coefficients in air and water. In: *Handbook of chemical property estimation methods: Environmental Behavior of Organic Compounds*. S. 17_1-17_25 (W.J. Lyman, W.F. Reehl, D.H. Rosenblatt; eds.) McGrawhill, N. Y.
- TURNER, D.; BAGLIO, J.; PROSS, D.; WONES, A.; MCVEETY, B.; VONG, R.; PHILLIPS, D. **(1991)** Climate change and isoprene emissions from vegetation. *Chemosphere* **23**, 34-56.
- TYSON, B.J.; DEMENT, W.A.; MOONEY, H.A. **(1974)** Volatilization of terpenes from *Salvia mellifera*. *Nature* **252**, 119-120.
- UNSWORTH, M. H. **(1981)** The exchange of Carbondioxide and airpollutants between vegetation and the atmosphere In: *Plants and their Atmospheric Environment*, 113-138, (Grace, J.; Ford, E.D.; Jarvis, P.G.; eds.), Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- UNSWORTH, M. H., **(1982)** Exposure to gaseous pollutants and uptake by plants. In: *Effects of Gaseous Air Pollution in Agriculture and Horticulture*, S. 43-63 (M.H. Unsworth, D.P. Omrod, eds.) Butterworth Scientific Press, London.
- VENKATACHALAM, K. V.; KJONAAS, R.; CROTEAU, R. **(1984)** Development and essential oil content of secretory glands of sage (*Salvia officinalis*). *Plant. Physiol.* **76**, 148-150.
- VOLZ, A. und KLEY, D. **(1988)** Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements in the nineteenth century. *Nature* **332**, 240-242.
- VOLZ, A.; MIHELICIC, D.; MÜSGEN, P.; PÄTZ, H.W.; PILWAT, G.; GEIß, H.; KLEY, D. **(1988)** Ozone production in the Black Forest: Direct measurements of RO₂, NO_x, and other relevant parameters. In: *Tropospheric Ozone, NATO/ASI Series*, (Isaksen, I.S.A. D. Reidel;eds.), S. 293-302.
- WAGSCHAL, K.; SAVAGE, T.J.; CROTEAU, R. **(1991)** Isotopically sensitive branching as a tool for evaluating multiple product formation by monoterpene cyclases. *Tetrahedron* **47**, 5933-5944.
- WEAST, R.C.; ASTLE, M.J.; BEYER, W.H. **(1987)** CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Inc. Florida.
- WEGENER-STRAKE, A. **(1995)** Ozon induzierte Änderungen im Transkriptmuster von Kiefernkeimlingen (*Pinus sylvestris* L.): Charakterisierung beteiligter Gene. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- WENT, F.W. **(1960)** Organic matter in the Atmosphere and its possible relation to petroleum formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **46**, 212-221.
- WESLEY, M.H.und HICKS, B.B. **(1977)** Some factors that affect the deposition rates of sulfur dioxide and similar gases on Vegetation. *JAPCA* **27**, 1110-1116.

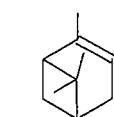
- WESTBERG, H.H.; HOLDREN, M.W.; HILL, H.H. (1982) Analytical methodology for the identification and quantification of vapor phase organic pollutants. *Rep. 82-13-5, Project No. CAPA-11-71*, Coordinating Research Council, Air Pollution Research Advisory Committee, New York.
- WILDT, J.; KLEY, D.; ROCKEL, P.; ROCKEL, A.; SEGSCHEIDER, H.J. (1996) Emission of NO from several higher plantspecies. *J. Geophys. Res.* eingereicht im August 1996
- WINER, A. M.; FITZ, D.; MILLER, P.; ATKINSON, R.; BROWN, D.; CARTER, W.; DODD, M.; JOHNSON, C.; MEYERS, M.; NEISESS, K.; POE, M.; STEPHENS, E. (1983) Investigation of the role of natural hydrocarbons in photochemical smog formation in California. *Final rep. AO-56-32*, Calif. Air Res. Board, Statewide air Pollut. Res. Cent., Univ. of Calif., Riverside.
- WINER, A.M.; AREY, J.; ATKINSON, R.; ASCHMANN, S.M.; LONG, W.D.; MORRISON, C.L.; OLSZYK, M. (1992) Emission rates of organics from vegetation in california's Central Valley. *Atmos. Environ.* **26A**, 2647-2659.
- WIRTZ, K. (1991) Kinetische Untersuchung von Bildung und Reaktionen organischer Nitrate bei der Oxidation von reaktiven Kohlenwasserstoffen durch OH in Gegenwart von NO. Dissertation, Bergische Universität-Gesamthochschule, Wuppertal.
- WMO (WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION) (1986) Atmospheric Ozone 1985. Atmospheric Ozone Assessment of our Understanding of the Processes Controlling its Present Distribution and Change. Report No.16, Vol. 1. Global Ozone Research and Monitoring Project. Geneva World Meteorological Organization. Zitiert in NRC (1991).
- WRIGHT, M. (1974) The effect of chilling on ethylene production membrane permeability and water loss of leaves at *Phaseolus vulgaris*. *Planta* **120**, 63-69.
- YAMAURA, T.; TANAKA, SH.; TABATA, M. (1989) Light-dependent formation of glandular trichomes and monoterpenes in thyme seedlings. *Phytochemistry* **28**, 741-744.
- YANG, Z.; PARK, H.; LACY G.H.; CRAMER, C.L. (1991) Differential activation of potato HMG-Co A reductase genes by wounding and pathogene challenge. *Plant Cell* **3**, 397-405.
- YATAGI, M.; OHIRA, M.; OHIRA, T.; NAGAI, S. (1995) Seasonal variations of terpene emission from trees and influence of temperature, light and contact stimulation on terpene emission. *Chemosphere* **30/6**, 1137-1149.
- YIN, Z.H.; LANGEBARTELS, CH.; SANDERMANN (JR), H. (1994) Specific induction of ethylene biosynthesis in tobacco plants by the air pollutant, ozone. *Proc. Roy. Soc. Edin.* **102B**, 127-130.
- YOKOUCHI, Y.; AMBE, Y.; FUWA, K. (1981) The relationship of the monoterpene composition in the atmosphere, the foliar emission gas and the leaf oil of *Pinus densiflora*. *Chemosphere* **10**, 209-213.
- YOKOUCHI, Y. und AMBE, Y. (1984) Factors affecting the emission of monoterpenes from red pine (*Pinus densiflora*). *Plant Physiol.* **75**, 1009-1012.
- YOKOUCHI, Y. und AMBE, Y. (1985) Aerosols formed from the chemical Reaction of Monoterpenes and Ozone. *Atmos. Environ.* **19**, 1271-1276.
- YOKOUCHI, Y. und AMBE, Y. (1988) Diurnal Variations of Atmospheric Isoprene and Monoterpene Hydrocarbons in an Agricultural Area in Summertime. *J. Geophys. Res.* **93 D4**, 3751-3759.
- ZAHN, C.; HORIE, O.; MOORTGAT, G.K. (1993) Gas-Phase Ozonolysis of Butadiene and Isoprene under Atmospheric Pressure. A product Study. In: *Physico-chemical behaviour of Atmospheric Pollutants. Proceedings of the Sixth Symposium Varese, 18-22 October 1993*. (G. Angeletti; G. Restelli; eds.) S. 213-219.

- ZIMMERMAN, P.R.; CHATFIELD, R.B.; FISHMAN, J.; CRUTZEN, P.J.; HANST, P.L. **(1978)** Estimates on the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from Vegetation. *Geophys. Res. Lett.* **5**, 679-682.
- ZIMMERMAN, P.R. **(1979)** Determination of Emission Rates of Hydrocarbons from Indigenous Species of Vegetation in the Tampa/St. Petersburg Florida Area. *Final Appendix C, Rep. EPA-904/9-77-028*, U. S. Environ. Protect. Agency, Research Triangle Park, N. C.
- ZIMMERMAN, P.R.; GREENBERG, J.P.; WESTBERG, C.E. **(1988)** Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer. *Geophys. Res.* **93**, 1407-1416.

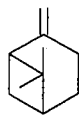
8. Anhang

Anhang A

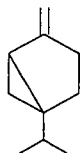
Strukturformeln der von Sonnenblumen identifizierter Terpene:



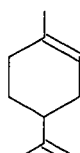
alpha-Pinen



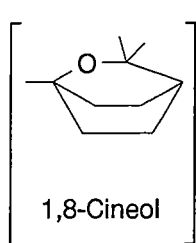
beta-Pinen



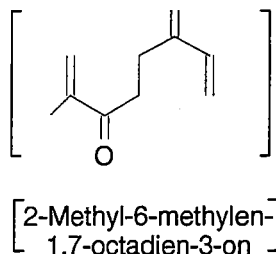
Sabinen



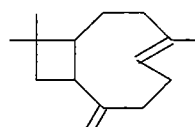
Limonen



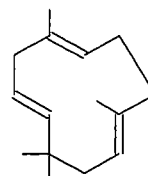
1,8-Cineol



[2-Methyl-6-methylen-
1,7-octadien-3-on]



beta-Caryophyllen



alpha-Humulon

Strukturformeln der mittels GC/MS-Methode identifizierten Substanzen, die hauptsächlich von der Sonnenblume emittiert werden.

Anhang B

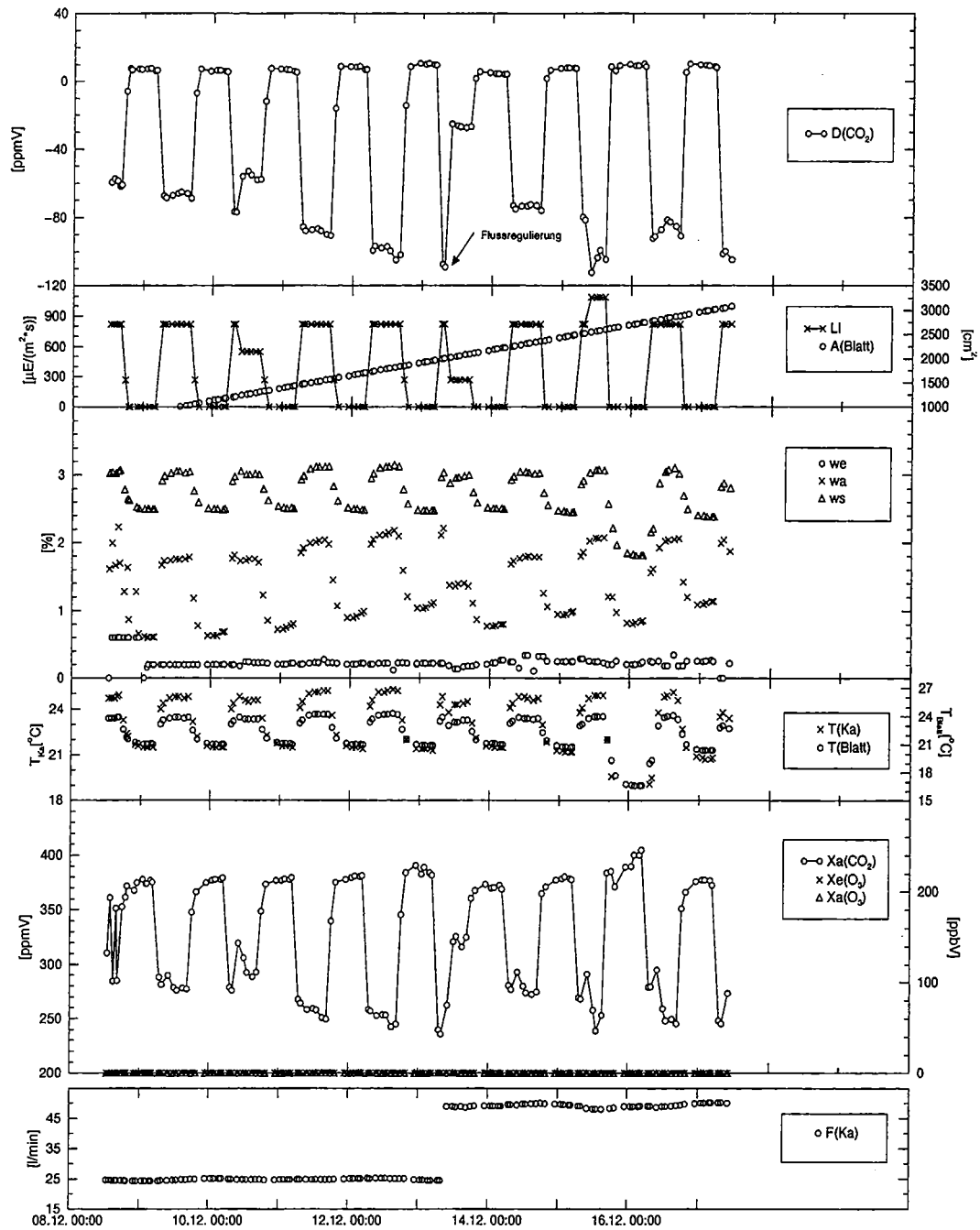


Abb. 8.1: Rohdaten zu Versuch V1.0 (9.12., 14.12., 16.12.1993)

Tab. 8.1: VOC-Mischungsverhältnisse für Versuche V1.0 und V1.1

Kohlenwasserstoffdaten zu Lichtvariationsversuch V1.1								
Start der Probennahme	Ende der Probennahme	$[\mu\text{E}/(\text{m}^2\cdot\text{s})]$	Daten aus Chromatogrammen (TIC) Gesamtionenstrom					
Datum/Zeit	Datum/Zeit	LI	Mischungsverhältnis [VOC] in der Versuchskammer [ppb]					
			α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	Caryophyllen	Humulen
13.12.1993 10:45	13.12.1993 16:50	270	0.0538	0.0240	0.0056	0.0122	-	-
10.12.1993 10:00	10.12.1993 17:00	550	0.1300	0.0359	0.0068	0.0205	0.0515	0.0032
09.12.1993 08:50	09.12.1993 17:00	820	0.1341	0.0435	0.0082	0.0195	0.0559	0.0064
14.12.1993 08:30	14.12.1993 17:00	820	0.0838	0.0491	0.0103	0.0313	0.0826	0.0019
16.12.1993 10:30	16.12.1993 15:15	820	0.1565	0.0703	0.0137	-	0.0962	0.0119
15.12.1993 10:20	15.12.1993 15:20	1090	0.0944	0.0509	0.0108	0.0285	0.1322	0.0081
Daten aus Chromatogrammen (m/z=93)								
Start der Probennahme	Ende der Probennahme	$[\mu\text{E}/(\text{m}^2\cdot\text{s})]$	Mischungsverhältnis [VOC] in der Versuchskammer [ppb]					
Datum/Zeit	Datum/Zeit	LI	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	Caryophyllen	Humulen
13.12.1993 10:45	13.12.1993 16:50	270	0.0554	0.0250	0.0058	0.0170	-	-
10.12.1993 10:00	10.12.1993 17:00	550	0.1183	0.0320	0.0072	0.0238	0.0437	-
09.12.1993 08:50	09.12.1993 17:00	820	0.1511	0.0510	0.0095	0.0246	0.0678	0.0031
14.12.1993 08:30	14.12.1993 17:00	820	0.0837	0.0437	0.0088	0.0333	0.0786	0.0032
16.12.1993 10:30	16.12.1993 15:15	820	0.1502	0.0698	0.0142	-	0.1087	0.0044
15.12.1993 10:20	15.12.1993 15:20	1090	0.0986	0.0515	0.0101	0.0329	0.1456	0.0057

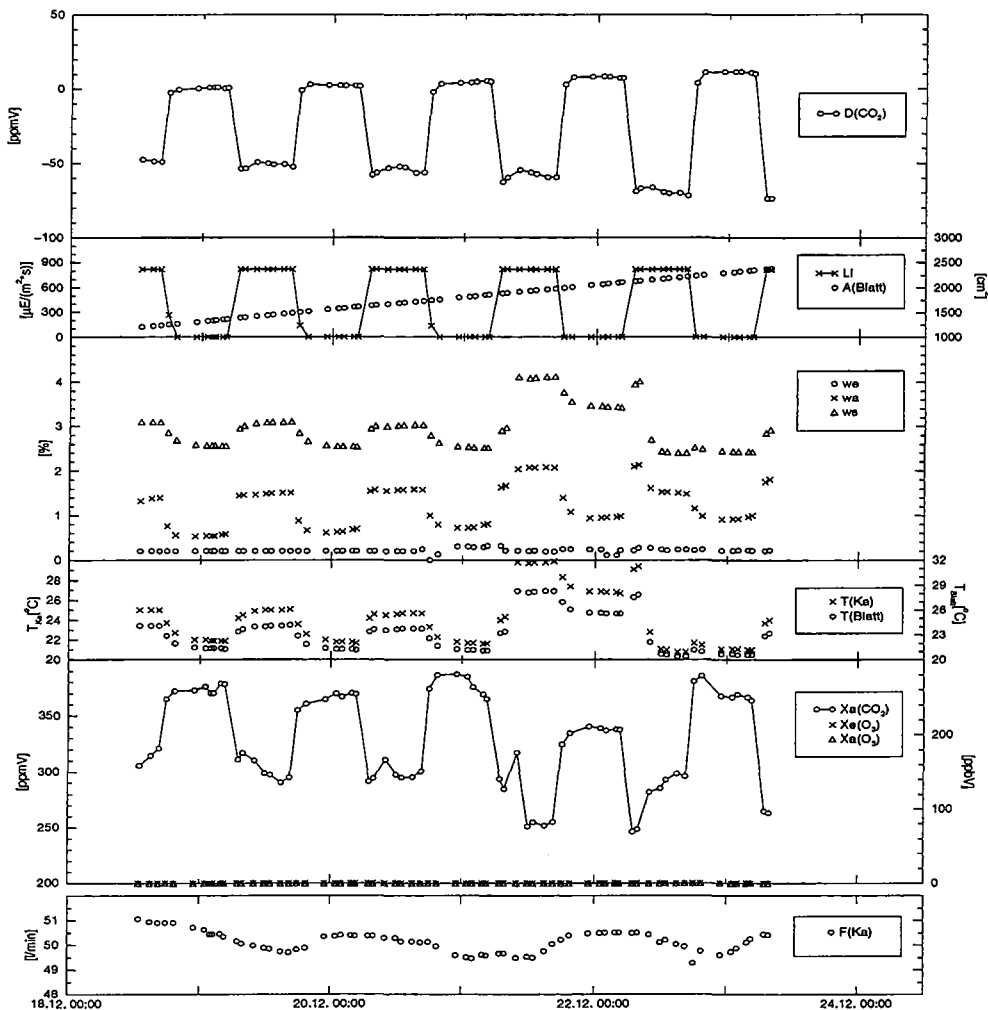


Abb. 8.2: Rohdaten zu Versuch V3.0 (20.12.1993) und V3.2

Tab. 8.2: VOC-Mischungsverhältnisse V3.2

Kohlenwasserstoffdaten zu Temperatur-Variationsversuch, V3.2									
Daten aus Chromatogrammen (Gesamtionenstrom)									
Start Probenahme	Ende Probenahme	$[\mu\text{E}/(\text{m}^2\cdot\text{s})]$	$^{\circ}\text{C}$	Mischungsverhältnis [VOC] in der Versuchskammer [ppb]					
Datum	Datum	LI	T(Blatt)	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	Caryo- phyllen	Humulen
20.12.1993 08:45	20.12.1993 10:40	820	23	0.0505	0.0339	0.0339	0.0264	0.0222	0.0022
20.12.1993 10:45	20.12.1993 12:35	820	23	0.0338	0.0214	0.0043	0.0204	0.0255	0.0011
20.12.1993 12:35	20.12.1993 14:45	820	23	0.0521	0.0281	0.0048	0.0226	0.0402	0.0018
20.12.1993 14:54	20.12.1993 16:50	820	23	0.0392	0.0218	0.0042	0.0215	0.0378	0.0029
21.12.1993 10:00	21.12.1993 13:40	820	28	0.0829	0.0376	0.0072	0.0376	0.0611	0.0045
21.12.1993 13:45	21.12.1993 18:10	820	28	0.0548	0.0303	0.0050	0.0259	0.0604	0.0032
22.12.1993 10:35	22.12.1993 16:57	820	20	0.0482	0.0313	0.0048	0.0216	0.0463	0.0027
Daten aus Chromatogrammen (m/z=93)									
Datum	Datum	$[\mu\text{E}/(\text{m}^2\cdot\text{s})]$	$^{\circ}\text{C}$	Mischungsverhältnis [VOC] in der Versuchskammer [ppbV]					
Datum	Datum	LI	T(Blatt)	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	Caryo- phyllen	Humulen
20.12.1993 08:45	20.12.1993 10:40	820	23	0.0527	0.0292	0.0066	0.0268	0.0258	0.0010
20.12.1993 10:45	20.12.1993 12:35	820	23	0.0348	0.0217	0.0040	0.0194	0.0273	0.0010
20.12.1993 12:35	20.12.1993 14:45	820	23	0.0546	0.0297	0.0055	0.0266	0.0461	0.0018
20.12.1993 14:54	20.12.1993 16:50	820	23	0.0387	0.0219	0.0072	0.0224	0.0413	0.0018
21.12.1993 10:00	21.12.1993 13:40	820	28	0.0846	0.0447	0.0107	0.0375	0.0635	0.0026
21.12.1993 13:45	21.12.1993 18:10	820	28	0.0570	0.0364	0.0110	0.0238	0.0666	0.0030
22.12.1993 10:35	22.12.1993 16:57	820	20	0.0487	0.0341	0.0085	0.0208	0.0467	0.0017

Tab. 8.3: VOC-Daten zu Versuch V9.0

VOC-Daten zu Versuch V9.0									
Daten aus Chromatogrammen (TIC) Gesamtionenstrom									
Probenahmezeit		$^{\circ}\text{C}$	Mischungsverhältnisse in der Versuchskammer [ppb]						
Start	Ende	T(Ka)	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	Caryo- phyllen	Humulen	
19.05.1994 09:10	19.05.1994 11:10	25.7	0.0241	0.0051	0.0119	0.0830	-	0.0000	
19.05.1994 11:15	19.05.1994 13:35	25.7	0.0282	0.0183	0.0000	-	-	0.0000	
19.05.1994 13:40	19.05.1994 17:22	25.4	0.0149	0.0090	0.0000	0.0370	0.0148	0.0000	
20.05.1994 08:50	20.05.1994 11:00	25.8	0.0315	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	
20.05.1994 11:05	20.05.1994 13:35	25.5	0.0374	0.0000	0.0000	0.0422	0.0265	0.0000	
20.05.1994 13:45	20.05.1994 16:10	25.7	0.0397	0.0237	0.0167	-	0.0179	0.0000	
Mischungsverhältnisse in der Versuchskammer [ppb]									
Daten aus Chromatogrammen (m/z=93)									
Start	Ende	T(Ka)	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	Caryophyllen	Humulen	
19.05.1994 09:10	19.05.1994 11:10	25.7	0.0259	0.0179	0.0082	0.0318	-	0.0000	
19.05.1994 11:15	19.05.1994 13:35	25.7	0.0374	0.0412	0.0082	-	0.0200	0.0000	
19.05.1994 13:40	19.05.1994 17:22	25.4	0.0372	0.0307	0.0090	0.0239	0.0318	0.0000	
20.05.1994 08:50	20.05.1994 11:00	25.8	0.0299	0.0144	0.0100	-	-	0.0000	
20.05.1994 11:05	20.05.1994 13:35	25.5	0.0334	0.0145	0.0085	0.0172	0.0297	0.0000	
20.05.1994 13:45	20.05.1994 16:10	25.7	0.0379	0.0322	0.0194	-	0.0401	0.0000	

Tab. 8.4: VOC-Daten zu Versuch V10.0; $LI = 1090 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

VOC-Mischungsverhältnisse in der Versuchskammer [ppb]									
Daten aus Chromatogrammen (TIC) Gesamtionenstrom									
Probenahme		l/min	$^{\circ}\text{C}$	Mischungsverhältnisse in der Versuchskammer [ppb]					
Start	Ende	F(Ka)	T(Ka)	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	Caryo- phyllen	Humulen
31.08.1994 10:15	31.08.1994 13:30	47.3	25.4	0.1194	0.1008	0.0245	0.0610	0.1138	0.0158
31.08.1994 10:15	31.08.1994 13:30	47.3	25.4	0.1238	0.1056	0.0261	0.0634	0.1294	0.0173
31.08.1994 10:15	31.08.1994 13:30	47.3	25.4	0.1097	0.0878	0.0184	0.0591	0.0903	0.0077
Daten aus Chromatogrammen (m/z=93)									
Probenahme		l/min	$^{\circ}\text{C}$	Mischungsverhältnisse in der Versuchskammer [ppb]					
Start	Ende	F(Ka)	T(Ka)	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	Caryo- phyllen	Humulen
31.08.1994 10:15	31.08.1994 13:30	47.3	25.4	0.0978	0.0789	0.0137	0.0511	0.0793	0.0040
31.08.1994 10:15	31.08.1994 13:30	47.3	25.4	0.1057	0.0850	0.0149	0.0563	0.0902	0.0046
31.08.1994 10:15	31.08.1994 13:30	47.3	25.4	0.1044	0.0798	0.0158	0.0566	0.0851	0.0040

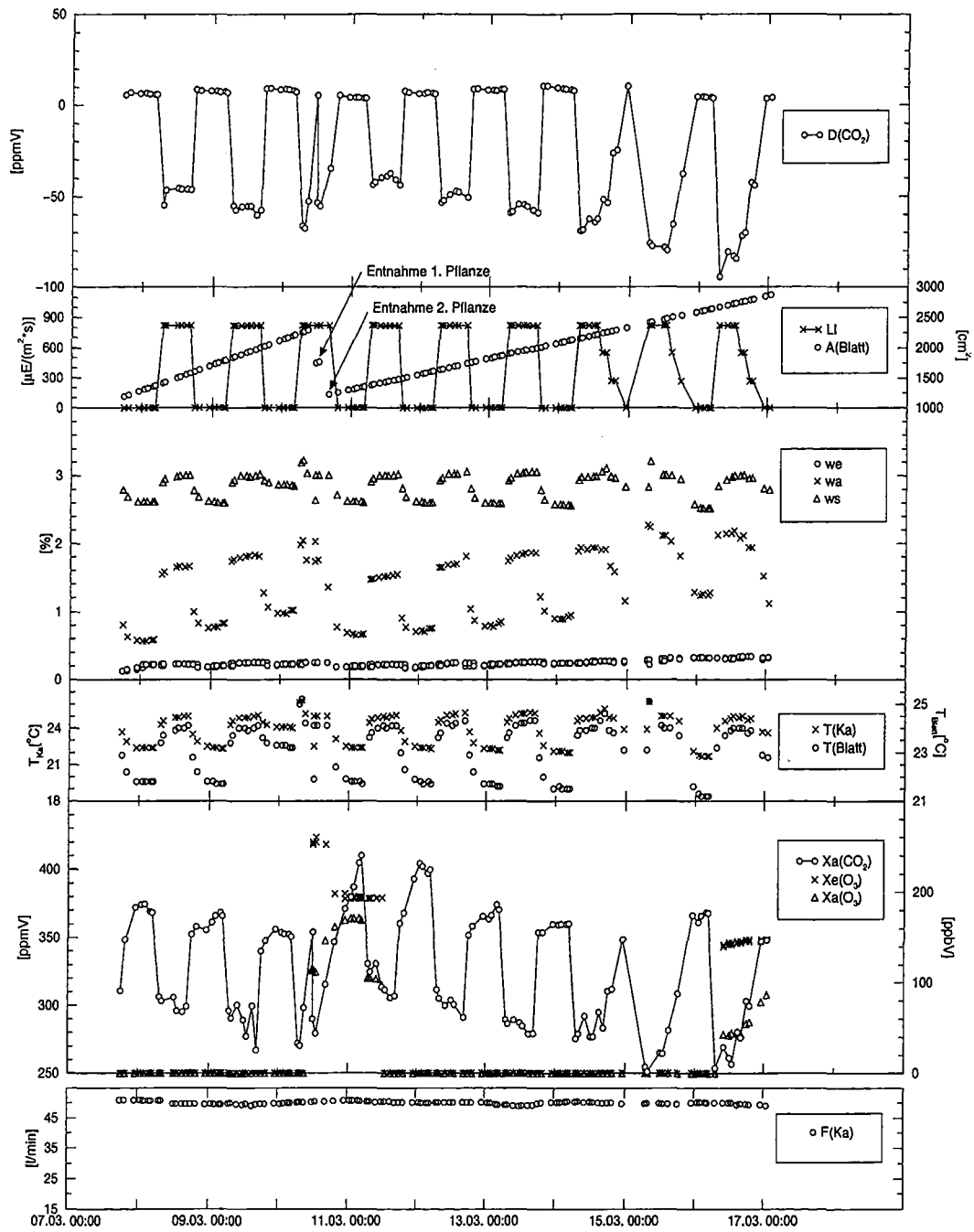


Abb. 8.3: Rohdaten zu Versuch V4.0 (v. 7.3.-9.3.1994); V4.4 (Ozonexposition, 1. Tag: 10.3.1994); V4.3 (mechanische Beanspruchung durch Einbau am 7.3.1994).

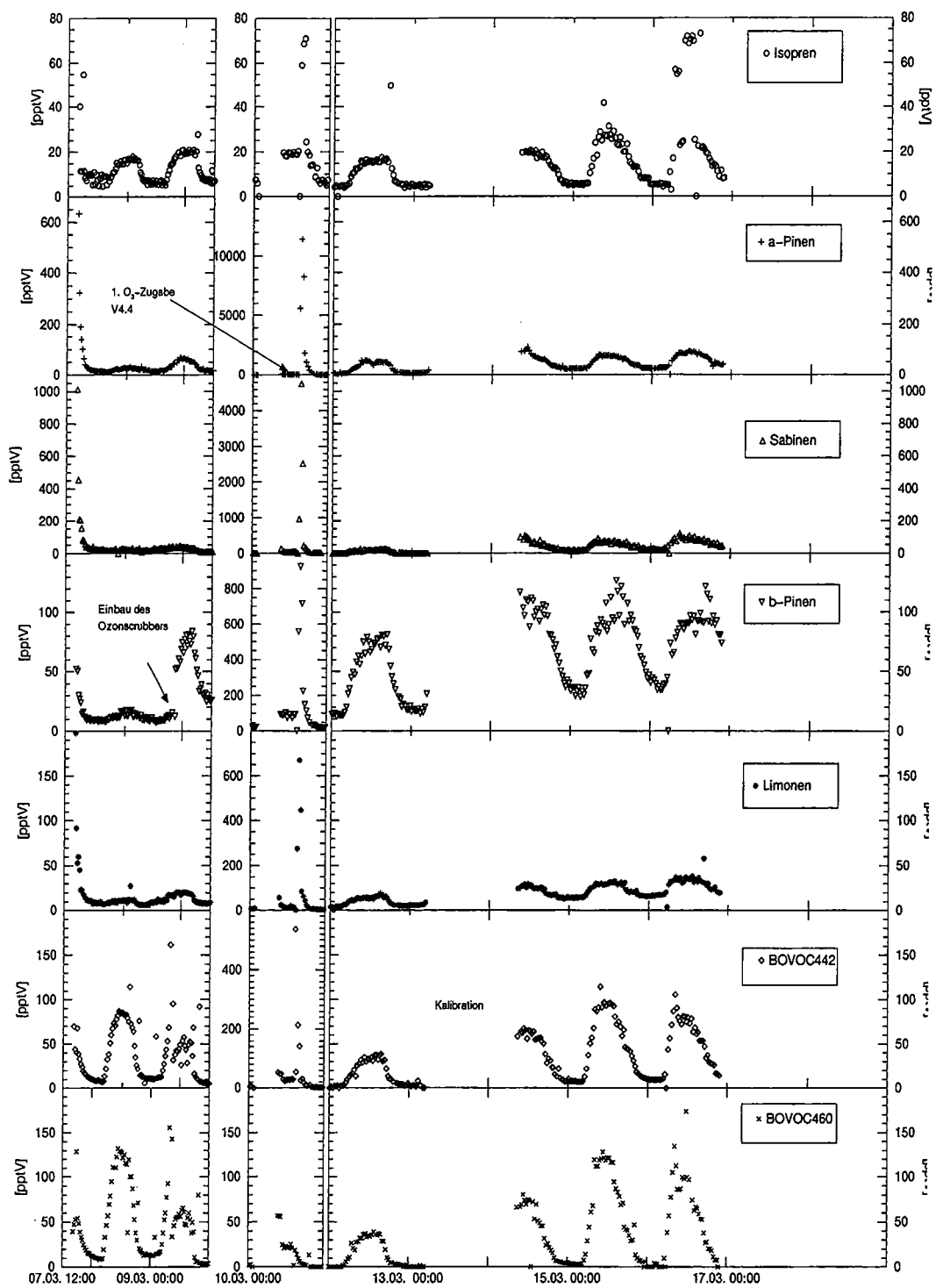


Abb. 8.4: VOC-Daten zu Versuch V4.0 (7.3.-9.3.1994); V4.3 (mech. Beanspruchung durch Einbau in die Kammer; 7.3.1994); V4.4 (Ozonexposition am 10.3.1994 ab 11:00 h)

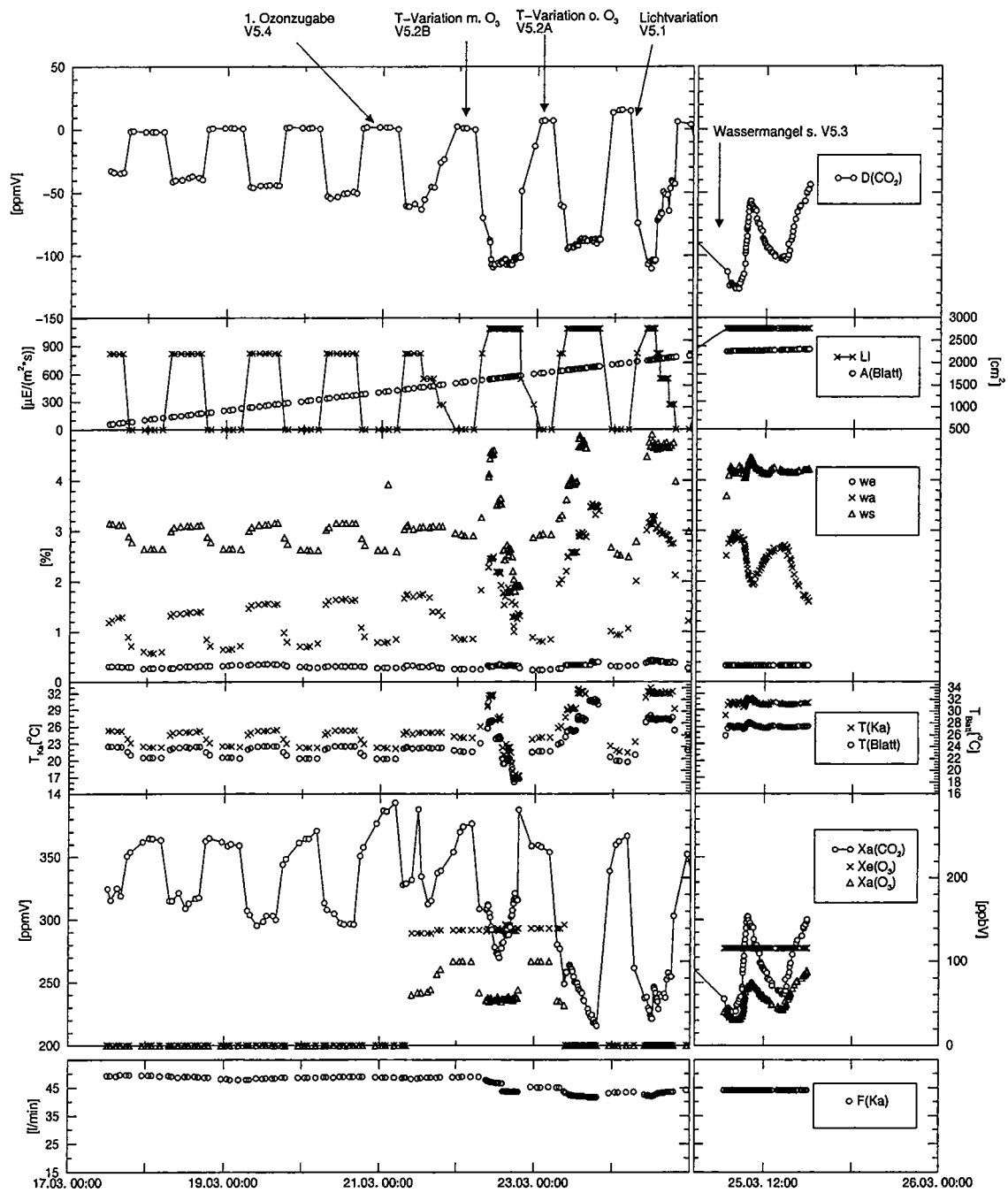


Abb. 8.5: Rohdaten zu Versuch V5: V5.0 (streßfrei) vom 18.3.-20.3.1994; V5.4 (Ozonexposition) am 21.3.1994(8:50h).

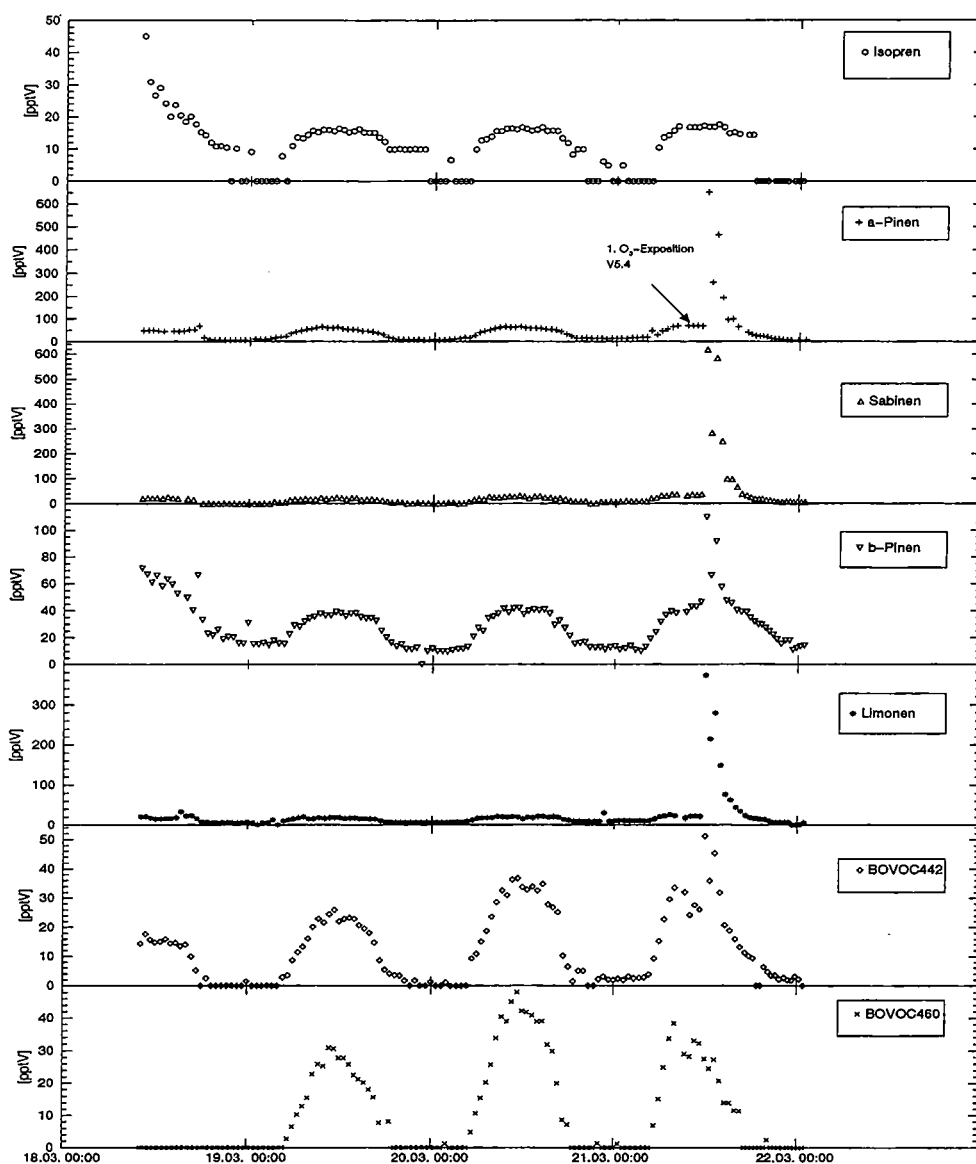


Abb. 8.6: VOC-Daten zu Versuch V5: V5.0 (streßfrei) vom 18.3.-20.3.1994; V5.4 (Ozonexposition) am 21.3.1994(8:50h).

Tab. 8.5: VOC-Daten zu Temperaturvariationsversuch V5.2A

VOC-Daten zu Temperaturvariationsversuch V5.2A									
	°C	°C	Mischungsverhältnis [VOC] in der Versuchskammer ppbV						
Datum/Uhrzeit	T(°C)	T(BLATT)	Isopren	α-Pinen	Sabinen	β-Pinen	Limonen	BOVOC442	BOVOC460
22.03.1994 11:18	31.7	28.5	0.0287	0.0998	0.0547	0.0832	0.0440	0.0311	0.0292
22.03.1994 11:48	27.2	25.4	0.0346	0.0815	0.0484	0.0801	0.0365	0.0282	0.0289
22.03.1994 12:18	27.4	25.5	0.0275	0.0799	0.0410	0.0843	0.0337	0.0310	0.0335
22.03.1994 12:48	27.4	25.5	0.0276	0.0787	0.0378	0.0768	0.0319	0.0302	0.0302
22.03.1994 14:48	22.6	22.3	0.0246	0.0477	0.0257	0.0531	0.0239	0.0180	0.0173
22.03.1994 15:18	22.9	22.5	0.0202	0.0431	0.0190	0.0527	0.0223	0.0164	0.0126
22.03.1994 15:48	22.1	22.0	0.0207	0.0438	0.0229	0.0510	0.0233	0.0176	0.0158
22.03.1994 17:18	16.8	18.4	0.0153	0.0235	0.0137	0.0421	0.0154	0.0111	0.0064
22.03.1994 17:48	17.4	18.7	0.0168	0.0238	0.0099	0.0381	0.0151	0.0088	0.0050
22.03.1994 18:18	17.0	18.5	0.0140	0.0233	0.0087	0.0347	0.0151	0.0092	0.0058
22.03.1994 18:48	17.3	18.7	0.0120	0.0276	0.0133	0.0508	0.0162	0.0126	0.0067
22.03.1994 19:18	17.5	18.8	0.0154	0.0222	0.0112	0.0328	0.0129	0.0068	0.0031

Tab. 8.6: VOC-Daten zu Temperaturvariationsversuch V5.2B

VOC-Daten zu Temperaturvariationsversuch mit O3 (60 ppb) V5.2B									
	°C	°C	Mischungsverhältnis [VOC] in der Versuchskammer ppb						
Datum/Uhrzeit	T(°C)	T(BLATT)	Isopren	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	BOVOC442	BOVOC460
23.03.1994 09:18	29.0	27.5	0.0377	0.1620	0.0829	0.0583	0.0484	0.0522	0.0643
23.03.1994 10:47	29.5	28.0	0.0421	0.1561	0.0620	0.0669	0.0500	0.0614	0.0694
23.03.1994 11:29	29.1	27.6	0.0353	0.1581	0.0772	0.0576	0.0524	0.0596	0.0685
23.03.1994 12:59	32.6	30.7	0.0277	0.1742	0.1217	0.0878	0.0610	0.0742	0.0793
23.03.1994 13:29	31.9	30.1	0.0266	0.1620	0.1313	0.0904	0.0596	0.0660	0.0704
23.03.1994 13:59	32.0	30.2	0.0302	0.1543	0.1130	0.1088	0.0630	0.0722	0.0749
23.03.1994 14:29	32.4	30.5	0.0299	0.1481	0.1307	0.1021	0.0597	0.0668	0.0642
23.03.1994 14:59	31.8	30.0	0.0318	0.1352	0.1422	0.1059	0.0655	0.0625	0.0685
23.03.1994 16:29	36.7	34.3	0.0487	0.1735	0.3410	0.1328	0.0901	0.0869	0.0718
23.03.1994 16:59	36.5	34.1	0.0595	0.1936	0.3583	0.1677	0.1372	0.0920	0.0658
23.03.1994 17:29	36.8	34.3	0.0258	0.2085	0.4335	0.1845	0.1535	0.0640	0.0755
23.03.1994 17:59	36.4	34.0	0.0308	0.1935	0.4501	0.1662	0.1519	0.0916	0.0698
23.03.1994 18:29	36.9	34.4	0.0475	0.1847	0.3484	0.2151	0.1465	0.0915	0.0689
23.03.1994 18:59	36.9	34.4	0.0472	0.1737	0.3386	0.2021	0.1367	0.1056	0.0592

Tab. 8.7: VOC-Daten zu Lichtvariationsversuch (V5.1)

VOC-Daten zu Lichtvariationsversuch V5.1							
[VOC]-Mischungsverhältnis in der Versuchskammer ppb							
Datum	Isopren	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	BOVOC442	BOVOC460
24.03.1994 10:32	0.0212	0.2255	0.3053	0.1153	0.1170	0.2100	0.3131
24.03.1994 11:02	0.0208	0.2176	0.2514	0.1417	0.1088	0.2164	0.3301
24.03.1994 11:32	0.0165	0.2297	0.2656	0.1362	0.1087	0.2045	0.3186
24.03.1994 12:32	0.0182	0.1872	0.1901	0.1507	0.0913	0.1823	0.2517
24.03.1994 13:02	0.0146	0.1562	0.1974	0.1665	0.0811	0.1317	0.2069
24.03.1994 13:32	0.0172	0.1484	0.2071	0.1766	0.0805	0.1456	0.1767
24.03.1994 14:02	0.0196	0.1342	0.1525	0.1557	0.0741	0.1266	0.1423
24.03.1994 14:32	0.0179	0.1288	0.1689	0.1740	0.0711	0.1184	0.1141
24.03.1994 15:02	0.0215	0.1122	0.1622	0.1781	0.0553	0.0966	0.0906
24.03.1994 15:32	0.0233	0.1092	0.1385	0.1519	0.0828	0.0987	0.0770
24.03.1994 16:02	0.0195	0.1075	0.1515	0.1455	0.0580	0.0618	0.0603
24.03.1994 17:02	0.0238	0.0874	0.1197	0.1554	0.0527	0.0684	0.0428
24.03.1994 17:32	0.0195	0.0805	0.1257	0.1573	0.0546	0.0678	0.0342
24.03.1994 18:02	0.0204	0.2343	0.2163	0.2654	0.0870	0.0455	0.0000

Tab. 8.8: VOC-Daten zu Versuch V5.3(Wassermangel)

VOC-Daten zu Versuch V5.3							
Mischungsverhältnisse in der Versuchskammer [ppb]							
Datum/Zeit	Isopren	α -Pinen	Sabinen	β -Pinen	Limonen	BOVOC442	BOVOC460
25.03.1994 09:02	0.0362	0.2884	0.9883	0.1268	0.2848	0.0426	
25.03.1994 09:32	0.0363	0.2766	0.7417	0.1284	0.2712	0.0679	0.0449
25.03.1994 10:02	0.0285	0.3073	0.9224	0.1502	0.2866	0.0763	0.0621
25.03.1994 10:32	0.0280	1.1415	4.2803	0.4627	1.6395	0.1676	0.0319
25.03.1994 11:02	0.0361	0.5436	0.9543	0.2163	0.4822	0.0969	0.0645
25.03.1994 11:32	0.0386	0.4144	0.7577	0.1487	0.3056	0.2136	0.3594
25.03.1994 12:02	0.0536	0.4330	0.7920	0.1963	0.3203	0.6267	1.4576
25.03.1994 12:32	0.0646	0.4351	0.6931	0.1020	0.3366	1.2012	3.4785
25.03.1994 13:02	0.0550	0.4110	0.7086	0.1217	0.3058	1.2878	3.9667
25.03.1994 13:32	0.0724	0.3708	0.5153	0.1156	0.2645	1.0631	2.7480
25.03.1994 14:02	0.0529	0.3472	0.3418	0.1158	0.2256	0.6298	1.5389

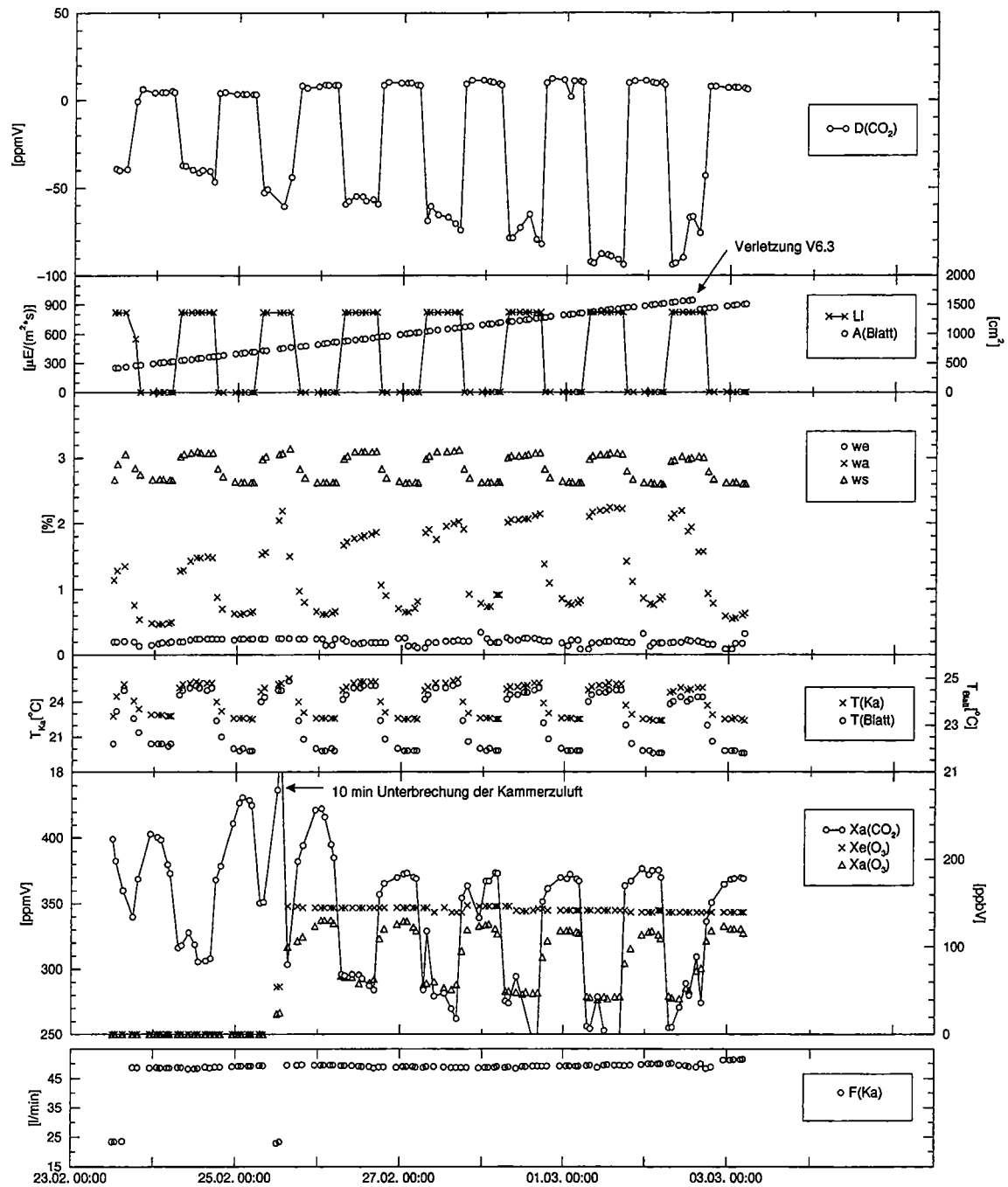


Abb. 8.7: Rohdaten zu Versuch V6.0(streßfrei) vom 23.2.-24.2.1994; V6.3 (Verletzungsstreß durch Abschneiden eines Blattes) am 2.3.1994 (14:30). V6.4 (Ozonexposition) am 25.2.1994; V6.5 Messung $\Sigma\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ unter Ozon am 2.3.1994 10:00.

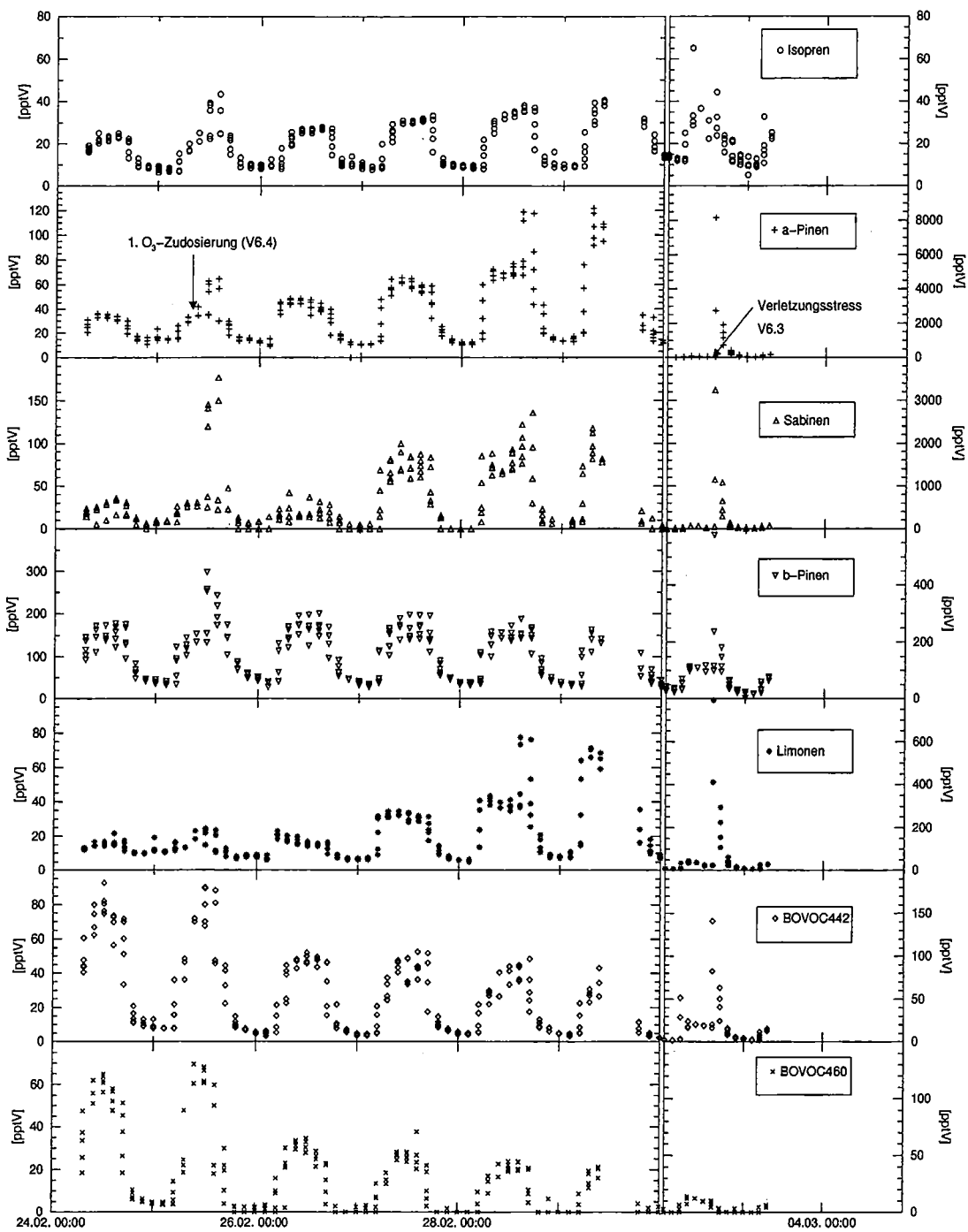


Abb. 8.8: VOC-Daten zu Versuch V6.0(streßfrei) vom 23.2.-24.2.1994; V6.3 (Verletzungsstreß durch Abschneiden eines Blattes) am 2.3.1994 (14:30). V6.4 (Ozonexposition) am 25.2.1994; V6.5 Messung von Peroxyradikalen unter Ozon am 2.3.1994 (10:00).

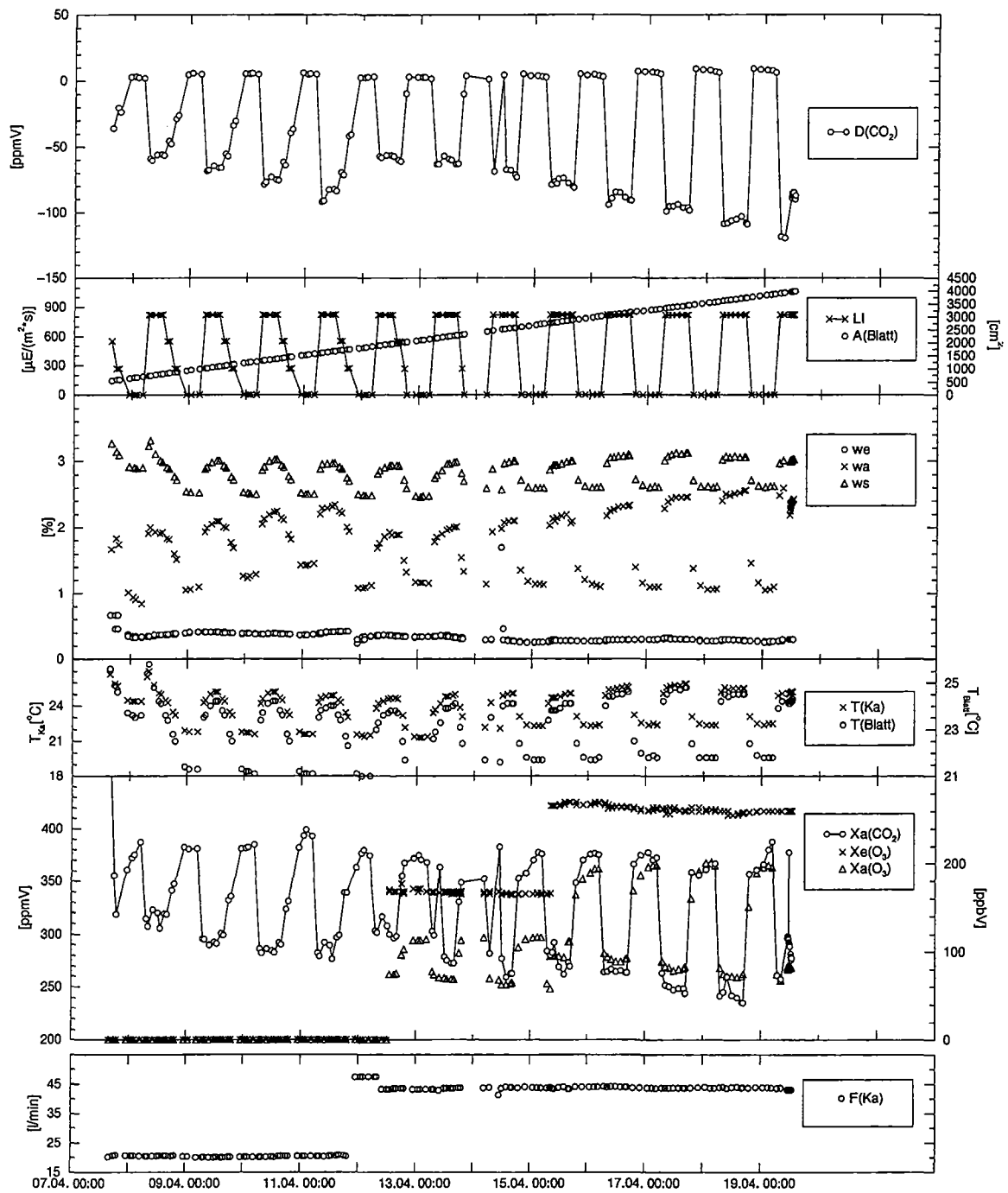


Abb. 8.9: Rohdaten zu Versuch V7.0 (streßfrei) vom 9.4.-11.4.1994; V7.4 (Ozonexposition) am 12.4.1994; mechanische Beanspruchung am 18./19.4.1994 durch Berührung des Ventilators mit der Pflanze.

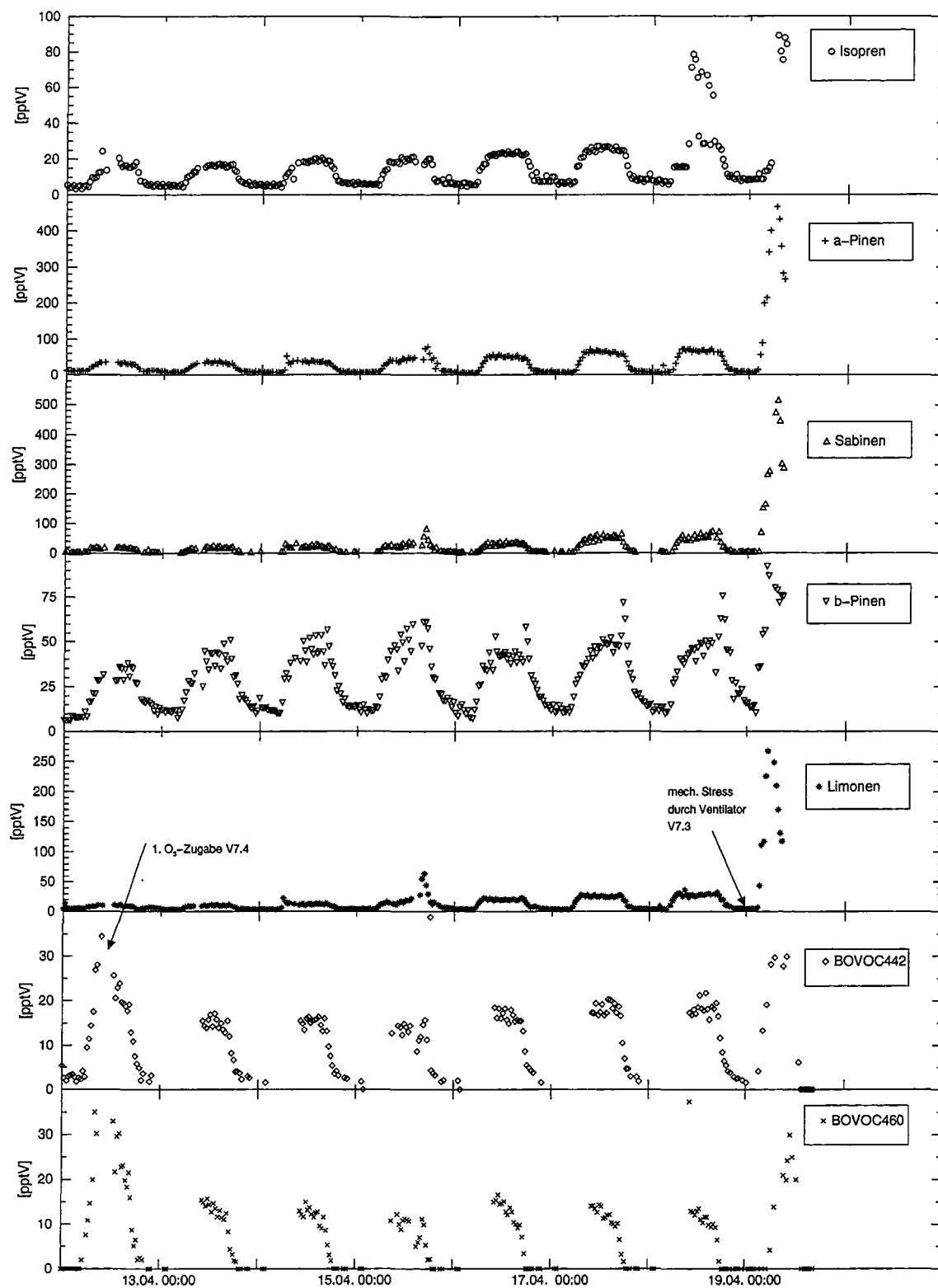


Abb. 8.10: VOC-Mischungsverhältnisse zu Versuch V7.0 (streßfrei) vom 9.4.-11.4.1994; V7.4 (Ozonexposition) am 12.4.1994; mechanische Beanspruchung am 18./19.4.1994 durch Berührung des Ventilators mit der Pflanze.

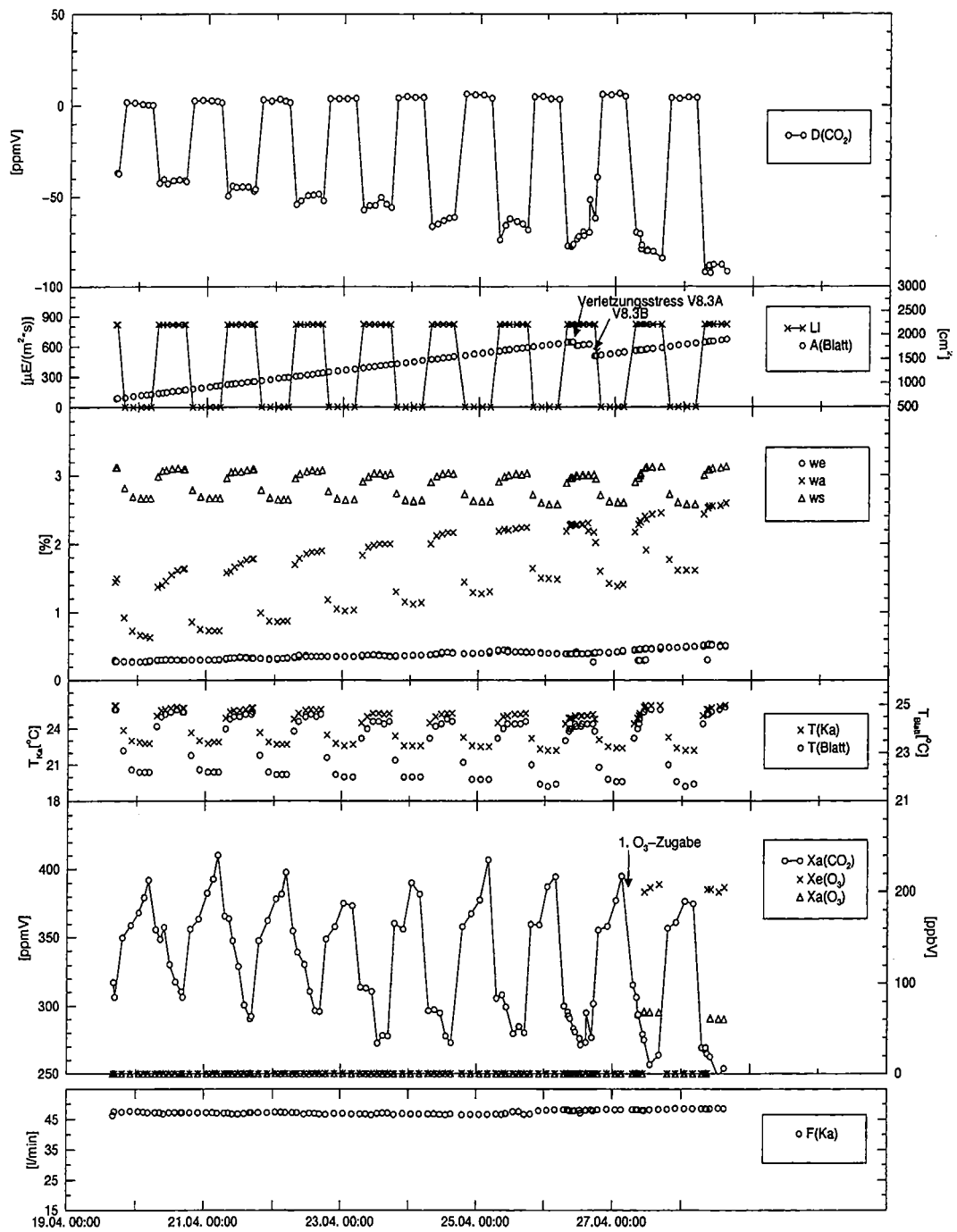


Abb. 8.11: Rohdaten zu Versuch V8.0(streßfrei) vom 20.4.-25.4.1994; V8.3A und V8.3B (Verletzungsstreß durch Abschneiden von Blättern) am 26.4.1994 (9:00 und 15:00). V8.4 (Ozonexposition) am 27.4.1994 (11:00) und 28.4.1994(9:00)

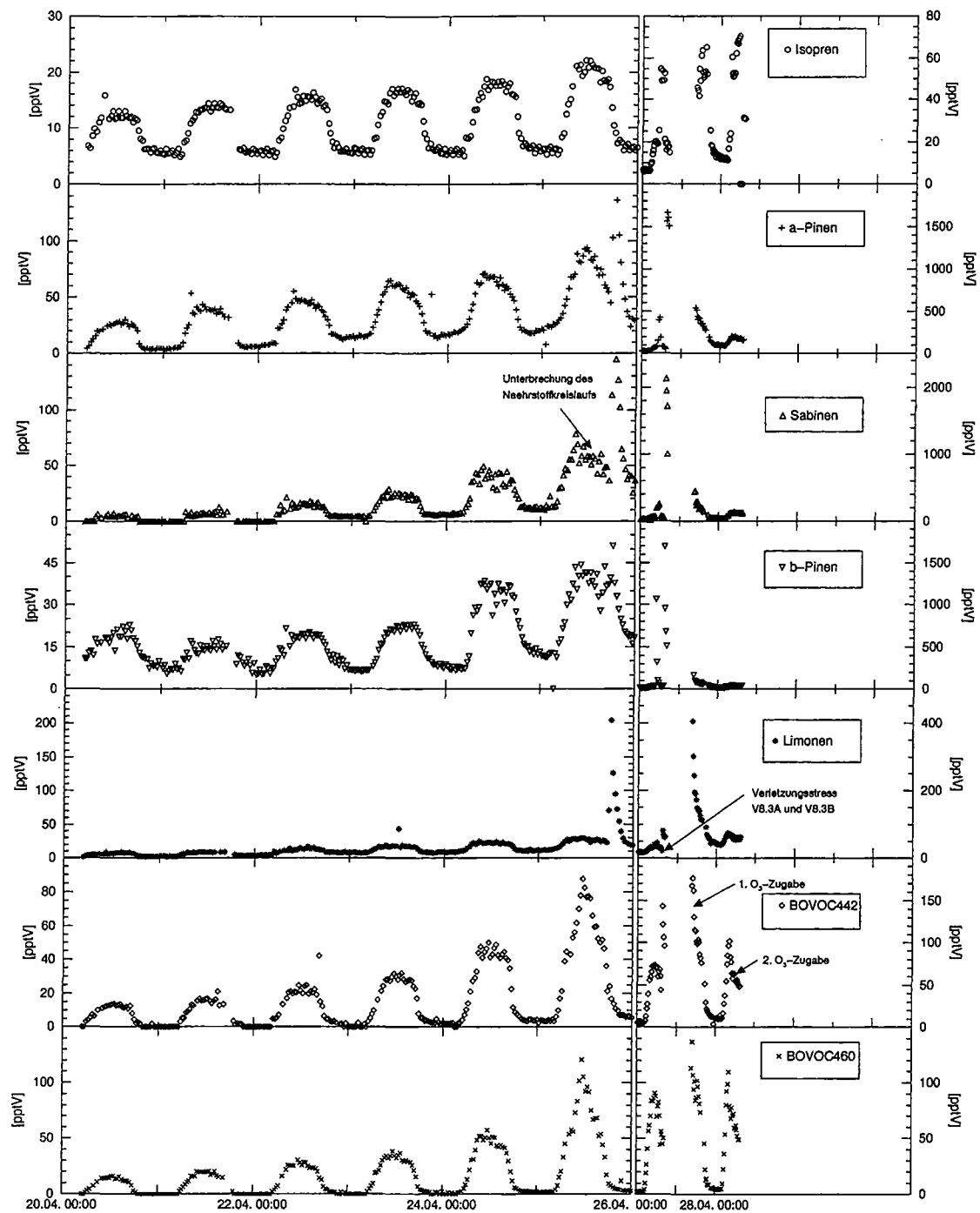


Abb. 8.12: VOC-Daten zu Versuch V8.0(streßfrei) vom 20.4.-25.4.1994; V8.3A und V8.3B (Verletzungsstreß durch Abschneiden von Blättern) am 26.4.1994 (9:00 und 15:00). V8.4 (Ozonexposition) am 27.4.1994 (11:00) und 28.4.1994(9:00)

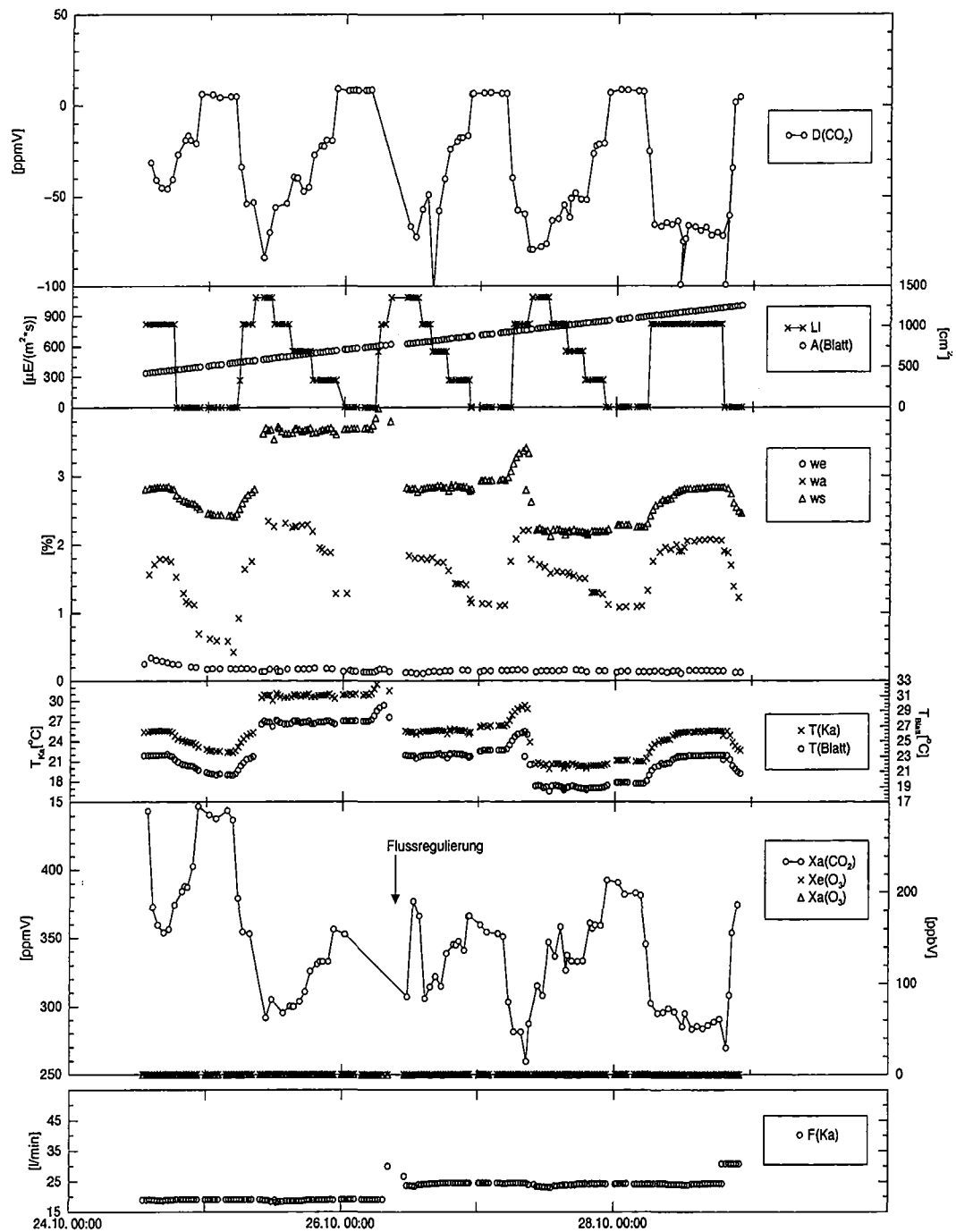


Abb. 8.13: Roh-Daten zu Versuch V11.0(streßfrei) vom 1994; V11.1A-C (Lichtvariationsversuch) 25.10.1994 LI-Variation von 0-1090 $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $T = 20^\circ\text{C}$ (V11.1A) 26.10.1994 LI-Variation von 0-1090 $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$ (V11.1B); 27.10.1994 LI-Variation von 0-1090 $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $T = 30^\circ\text{C}$ (V11.1C).

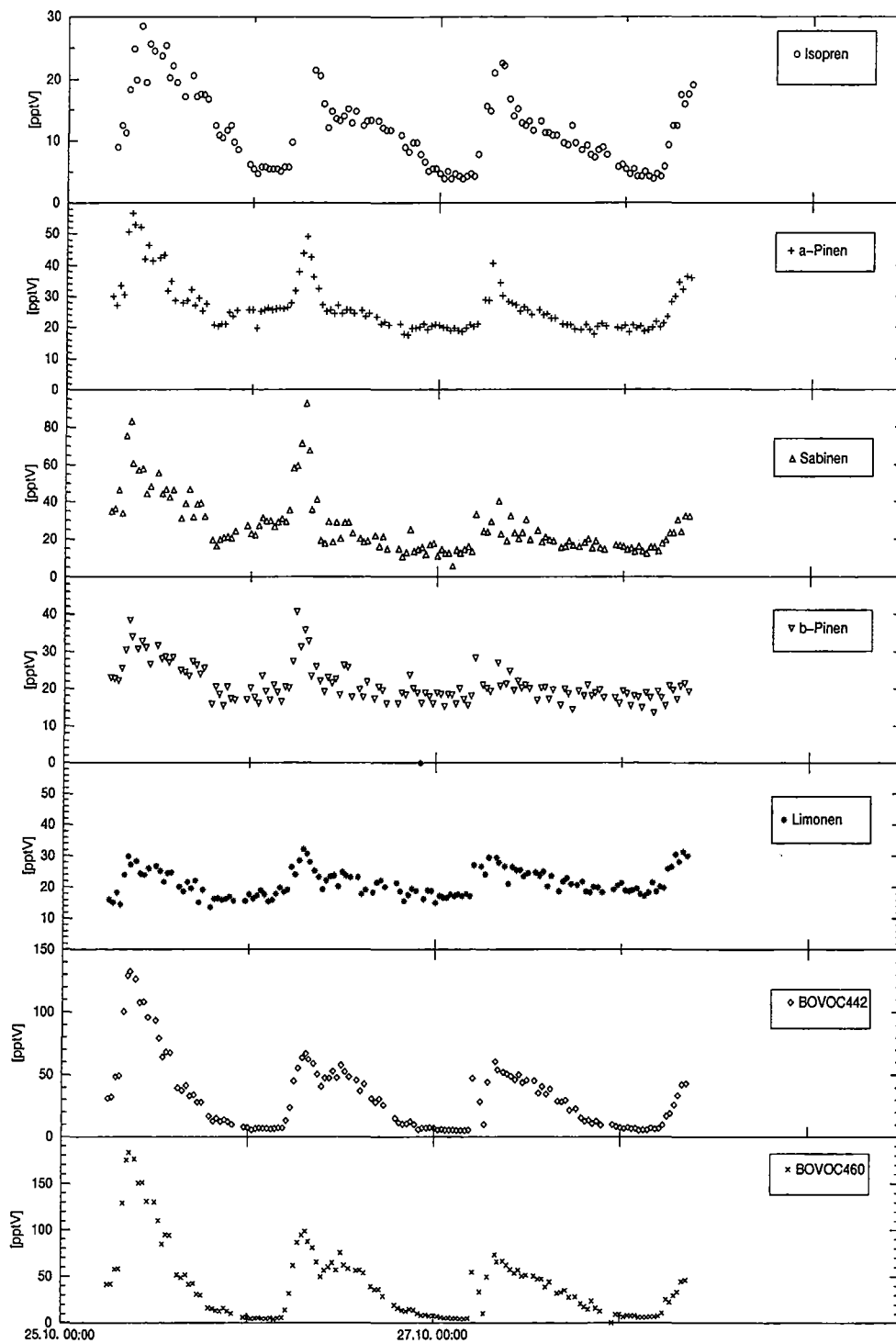


Abb. 8.14: VOC-Daten zu Versuch V11.0(streßfrei) vom 1994; V11.1A-C (Lichtvariationsversuch) 25.10.1994 LI-Variation von 0-1090 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bei $T = 20^\circ\text{C}$ (V11.1A) 26.10.1994 LI-Variation von 0-1090 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$ (V11.1B); 27.10.1994 LI-Variation von 0-1090 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ bei $T = 30^\circ\text{C}$ (V11.1C).

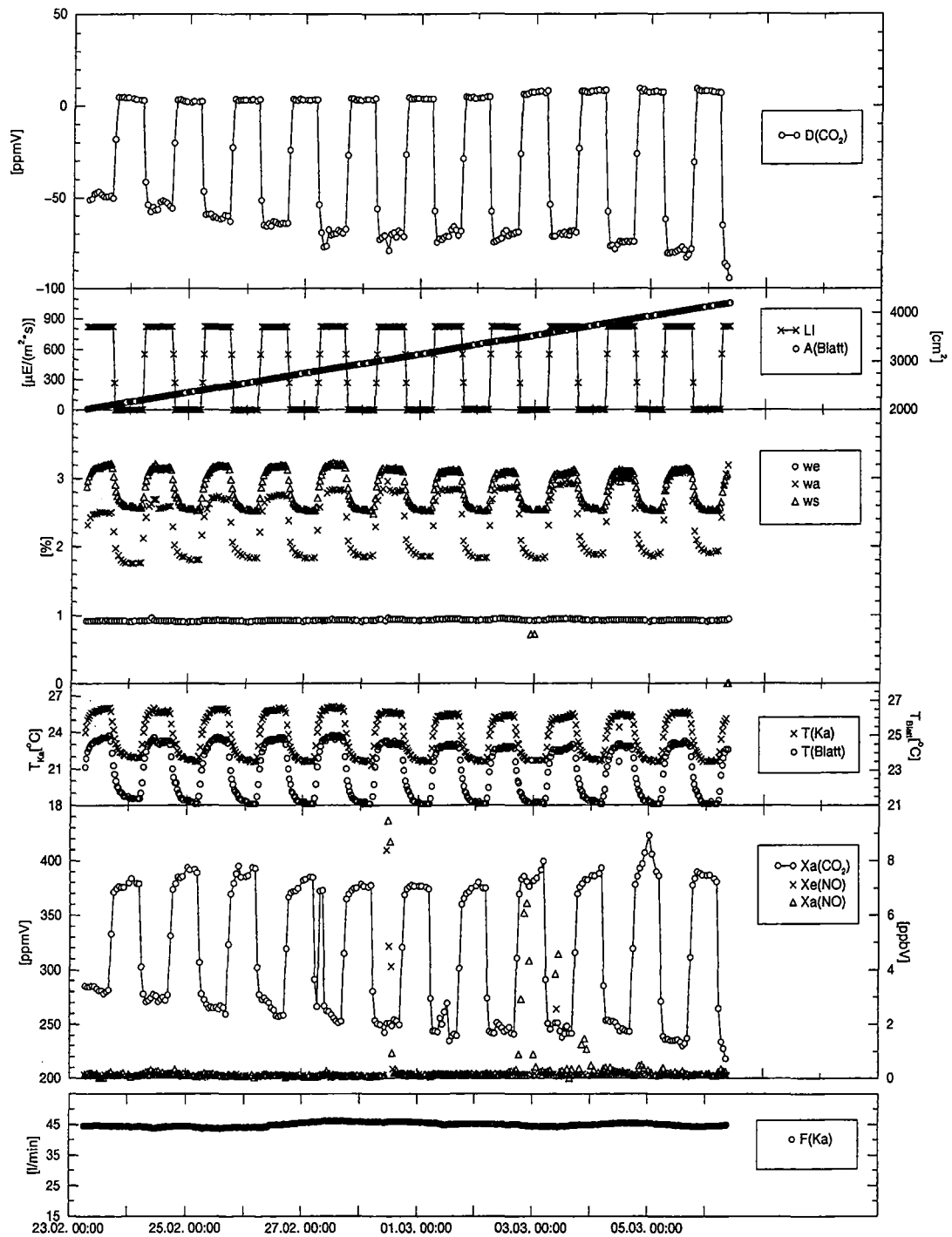


Abb. 8.15: Rohdaten zu Versuch V12.3 (Nährstoffmangel) ab dem 24.2.1995 NO_3^- -Mangel, ab dem 2.3.1995 Wiederezufuhr von Nitrat über die Wurzel.

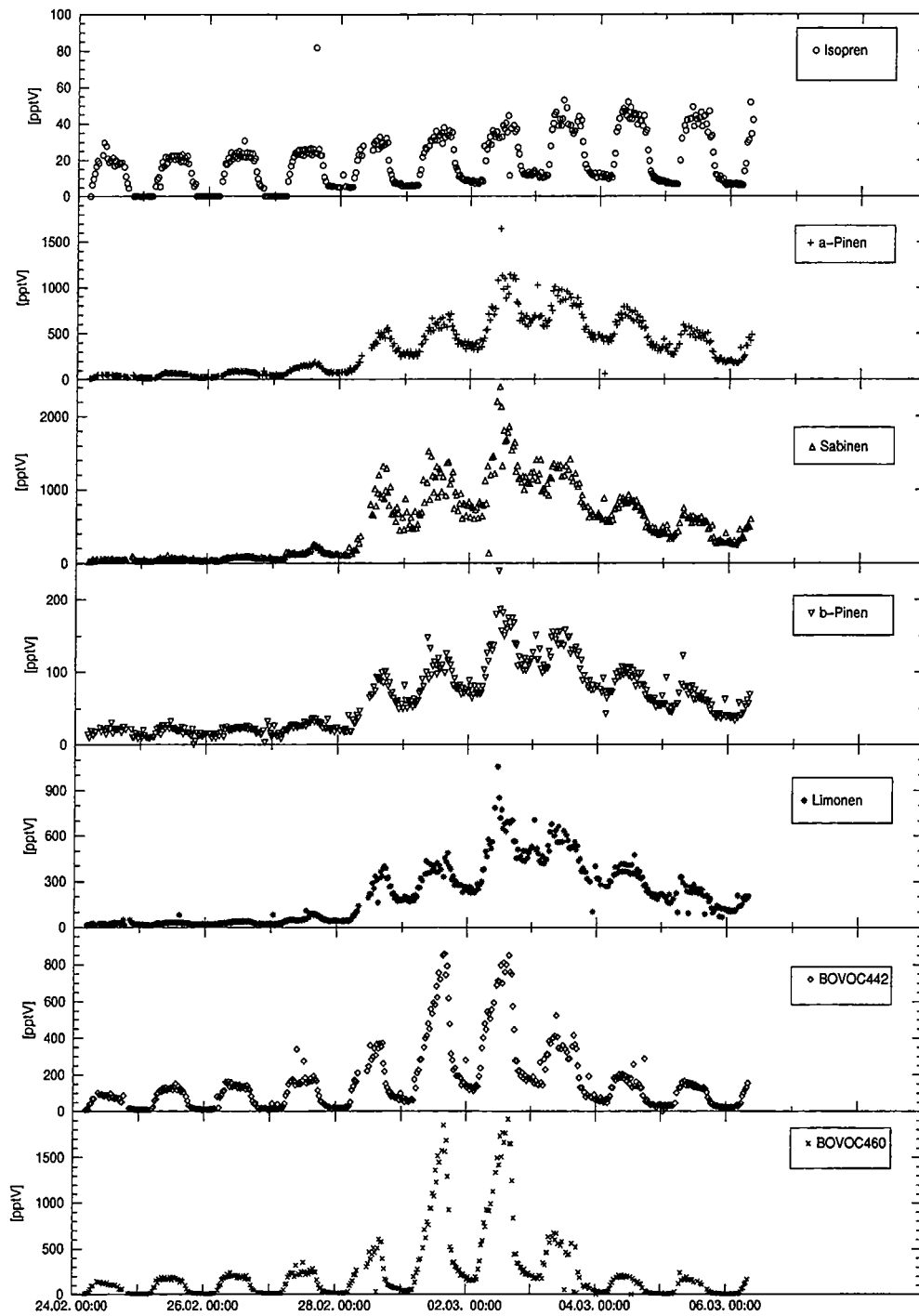


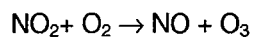
Abb. 8.16: VOC-Daten zu Versuch V12.3 (Nährstoffmangel) ab dem 24.2.1995 NO_3^- -Mangel, ab dem 2.3.1995 Wiederaufnahme von Nitrat über die Wurzel.

Anhang C

Im Boxmodell verwendete Reaktionsgleichungen. Die Geschwindigkeitskonstanten entstammen den Angaben von ATKINSON et al., 1994. Für die Oxidation der VOC mit Ozon (k_1) oder OH (k_2) wurden die in Kapitel 2.3 angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zur Berechnung der Reaktivität eingesetzt, wobei RH1 die Summe der gemessenen Kohlenwasserstoffkonzentrationen entspricht.

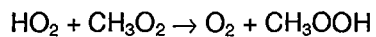
Alle Geschwindigkeitskonstanten sind angegeben in $[\text{cm}^3 \cdot \text{Moleküle} \cdot \text{s}^{-1}]$, bzw. Photolysefrequenzen in s^{-1} . Die Photolysefrequenz für NO_2 wurde experimentell in der Versuchskammer bestimmt (J. WILDT, pers. Mitteilung).

$\text{O}_3 + \text{RH1} \rightarrow \text{OH} + \text{RHOHO}_2 + \text{HO}_2 + \text{P1}$	k_1
$\text{O}_3 + \text{RH1} \rightarrow \text{ROOH1}$	$k = 0,1 k_1$
$\text{OH} + \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k = 1,4 \cdot 10^{-33}$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k = 1,1 \cdot 10^{-10}$
$\text{OH} + \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$k = 2,3 \cdot 10^{-13}$
$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	$k = 1,2 \cdot 10^{-11}$
$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$k = 1,6 \cdot 10^{-12} \cdot e^{(-940/T)}$
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k = 2,9 \cdot 10^{-12} \cdot e^{(-160/T)}$
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$k = 3,7 \cdot 10^{-12} \cdot e^{(240/T)}$
$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$k = 1,1 \cdot 10^{-14} \cdot e^{(-500/T)}$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k = 3,4 \cdot 10^{-12}$
$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k = 2 \cdot 10^{-12} \cdot e^{(-1400/T)}$
$\text{OH} + \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k = 7,0 \cdot 10^{-15}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$k = 1,5 \cdot 10^{-30}$
$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$k = 2 \cdot 10^{-30}$
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k = 2,8 \cdot 10^{-30}$
$\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$	$k = 4,77 \cdot 10^{-12}$
$\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO}_2$	$k = 2 \cdot 10^{-16} \cdot e^{(-13543/T)}$
$\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$k = 4,26 \cdot 10^{-30}$
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{OH}$	$J = 1,07 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$k = 6,1 \cdot 10^{-24}$
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$k = 7,52 \cdot 10^{-25}$
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$k = 1,5 \cdot 10^{-24}$
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k = 1,9 \cdot 10^{-12} \cdot e^{(190/T)}$
$\text{RH} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RHOHO}_2$	k_2
$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	$k = 4,5 \cdot 10^{-12}$
$\text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$k = 1,4 \cdot 10^{-12}$

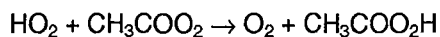


$$k = 2,43 \cdot 10^{-22}$$

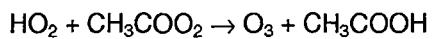
$$J_{\text{NO}_2} = 1,2 \cdot 10^{-3}$$



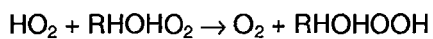
$$k = 5,2 \cdot 10^{-12}$$



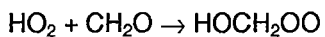
$$k = 4,2 \cdot 10^{-12}$$



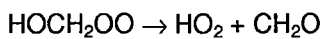
$$k = 1 \cdot 10^{-11}$$



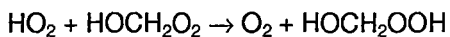
$$k = 1 \cdot 10^{-11}$$



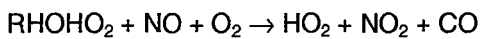
$$k = 9,7 \cdot 10^{-15} \cdot e^{(625/T)}$$



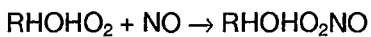
$$k = 2,4 \cdot 10^{-12} \cdot e^{(-7000/T)}$$



$$k = M \cdot 5,6 \cdot 10^{-15} \cdot e^{(2300/T)}$$



$$k = 1,6 \cdot 10^{-30}$$



$$k = 4,2 \cdot 10^{-13} \cdot e^{(180/T)}$$

$$M = 2,46 \cdot 10^{19} \text{ Moleküle} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Danksagung

Der Dank der Autoren richtet sich an alle, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank sei Herrn H. J. Buers; Herrn Prof. Dr. E. H. Fink; Herrn A. Heiden; Herrn Th. Heil, Herrn M. Heitlinger; Frau S. Jansen; Herrn Dr. T. Kern; Herrn Dr. F. Kramp; Herrn Dr. D. Mihelcic; Herrn P. Müsgen; Herrn Dr. J. Rudolph; Herrn Th. Schmitz; Herrn Dr. M. Schultz; Frau Dr. R. Siewe und Herrn J. Thomas ausgesprochen.

Jül-3261
August 1996
ISSN 0944-2952