



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut III: Phytosphäre

Aufnahme flüchtiger organischer Verbindungen durch Pflanzen

Marco Miebach

Aufnahme flüchtiger organischer Verbindungen durch Pflanzen

Marco Miebach

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4062
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut III: Phytosphäre Jül-4062

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Zusammenfassung

Flüchtige organische Verbindungen (VOC) spielen eine wichtige Rolle für die Chemie der Atmosphäre. Sie beeinflussen die Radikalbilanz und die photochemische Ozonproduktion in der Troposphäre.

Die Emission von VOC durch Pflanzen ist bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, ob Pflanzen auch als Senke für VOC dienen können. Dazu wurden Sonnenblumen (*Helianthus annuus L.*) in Expositionskammern mit unterschiedlichen VOC exponiert, deren Konzentrationen am Kammerein- und ausgang gemessen wurden. Durch Differenzbildung zwischen den Konzentrationen am Kammereingang und Ausgang können Konzentrationsänderungen festgestellt werden. Weitere Messungen dienten der Quantifizierung der Konzentrationsunterschiede, sowie der Untersuchung der Aufnahmemechanismen.

In den Experimenten konnte für die Verbindungen Acetaldehyd, Aceton, Ethanol, Isopren, Limonen und Methanol keine Aufnahme festgestellt werden. Diese Verbindungen werden durch Sonnenblumen nur emittiert. Für (E)-3-Hexenol, Hexanal, Octanal und Nopinon wurden Konzentrationsänderungen in der Kammer beobachtet. Da Gasphasenreaktionen oder Querempfindlichkeiten der Analysegeräte diese Verluste nicht erklären konnten, musste es sich um eine Aufnahme der Verbindungen durch Sonnenblumen handeln. Mechanismenstudien ergaben, dass die Aufnahme nicht über die Kutikula sondern über die Stomata erfolgt. Ein einfaches Lösen der Substanz im Wasser der Atemhöhle konnte die Aufnahmeraten nicht erklären. Sonnenblumen sind also in der Lage, einige flüchtige organische Verbindungen über die Spaltöffnungen aufzunehmen und zu metabolisieren. Für (E)-3-Hexenol, Hexanal und Octanal ist die Aufnahme durch die stomatäre Öffnungsweite limitiert. Die Aufnahme von Nopinon zeigte eine Abhängigkeit von der stomatären Öffnungsweite, sie ist aber nicht stomatär limitiert, sondern noch durch einen weiteren Widerstand (Mesophyll l- Widerstand) begrenzt. Die Messungen ergaben, dass Sonnenblumen bei einem Mischungsverhältnis von 30 ppb in der Lage sind bis zu vier Gramm Hexanal pro m² Blattfläche und Tag (12 h) aufzunehmen.

Abstract

Because volatile organic compounds (VOC) influence the radical balance and the photochemical ozone production in troposphere they play an important role for atmospheric chemistry. Thus, for atmospheric chemistry it is important to know the strength of VOC sources and VOC sinks.

VOC emission from plants is well known. However, it is unclear whether or not plants can act as sinks for VOC. This was investigated in the present study. Sunflower (*Helianthus annuus L.*) was exposed to different VOC in laboratory experiments under well defined conditions. For individual VOC the concentrations were quantified using gas chromatography-mass spectrometry. A possible uptake by the plants was determined from the concentration differences between chamber inlet and outlet. In cases where a significant uptake by the plants was observed the flux densities were determined using the leaf area as a normalization factor. By variations of light intensity stomatal aperture was changed allowing to determine the passway of the individual VOC into the plant. For the compounds acetaldehyde, acetone, ethanol, isoprene, limonene und methanol no uptake by sunflower was observed. These substances were only emitted even if the plants were exposed to VOC concentrations above 50 ppb. For (E)-3-hexenol, hexanal, octanal and nopinone significant concentration differences between chamber inlet and outlet were found. It was ruled out that these losses were due to reactions in the gas phase or interferences at the walls of the analytic equipment. The data showed no significant deposition onto the plant's cuticula but good relations between stomatal aperture and loss of the VOC. These relations showed a limitation of the uptake by diffusion through the stomata for (E)-3-hexenol, hexanal, and octanal. For nopinone an internal resistance for the uptake was found. Furthermore, calculations showed that a solution of the compounds in the apoplastic water could not explain the uptake rates implying a metabolization of (E)-3-hexenol, hexanal, and octanal. Using the measured data it was shown that sunflowers are able to uptake up to 4 g hexanal per m² and day (12h) at an atmospheric mixing ration of 30 ppb. Dependent on the meteorological conditions and dependent on the individual VOC the loss by dry deposition onto plants can contribute to more than 20 % of the total loss from the atmosphere. In such cases dry deposition of VOC on plant surfaces cannot be neglected as a sink.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Ziel der Arbeit	4
3	Austausch zwischen Pflanze und Atmosphäre	5
3.1	Blattaufbau	5
3.2	Funktion und Aufbau der Kutikula	6
3.3	Funktion und Aufbau der Spaltöffnungen (Stomata)	6
3.4	Bedeutung des Austausches für die Atmosphäre	7
3.5	Lebensdauer von Spurenstoffen in der Atmosphäre	8
4	Material und Methoden	12
4.1	Die Pflanzenkammern	12
4.2	Messungen an den Pflanzenkammern	14
4.3	Widerstandsmodell zur Aufnahme von Spurengasen durch Pflanzen	15
4.4	Das GC-MS System	18
4.4.1	Anreicherung der Analyten in/vor der Probenaufabeeinheit	20
4.4.2	Analyse der Probe	21
4.5	Aufbau der Permeationsquellen zur Dosierung der Spurenstoffe	21
4.6	Zur Untersuchung der Aufnahme von VOC durch Pflanzen eingesetzte Ver- bindungen	23
4.7	Bestimmung der Blattfläche	24
4.8	Bestimmung der Stoffflüsse Pflanze - Atmosphäre	24
4.9	Verfahrenskenngrößen	25
4.9.1	Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze	25
4.9.2	Berechnung des Fehlers des Kalibrationsstandards	26
4.9.3	Berechnung des Fehlers der Mischungsverhältnisse in der Probe	27
5	Versuchsdurchführung	28
6	Ergebnisse	30
6.1	VOC ohne Konzentrationsänderungen	30

6.2	VOC mit Konzentrationsänderungen	31
7	Diskussion	34
7.1	Interpretation der beobachteten Konzentrationsänderungen von VOC in der Expositions-kammer	34
7.1.1	Wandraten und Querempfindlichkeiten	35
7.1.2	Gasphasenverluste	35
7.1.3	Adsorption auf der Kutikula	37
7.1.4	Aufnahme durch Lösen in Wasser	38
7.1.5	Stomatäre Aufnahme und Metabolisierung	40
7.2	Abhängigkeit der Aufnahme von der stomatären Öffnungsweite	41
7.3	Zusammenhang zwischen Stoffaufnahme durch die Pflanze und Konzentra- tion in der Expositions-kammer	45
7.4	Verluste durch trockene Deposition	46
8	Schlussfolgerungen und Ausblick	49
9	Chemikalien- und Geräteliste	51
	Literaturverzeichnis	53

Abbildungsverzeichnis

1	Aufbau des Kohlenstoffskelettes terpenoider Verbindungen	3
2	Schematische Darstellung der Pflanzenkammer	12
3	Widerstandsmodell Blatt	16
4	Strömungsschema für die Anreicherung und Desorption im TDS/GC-MS .	19
5	Schematische Darstellung der Permeationsquellen und des Dosiersystems .	22
6	Strukturformeln von Limonen, Methylvinylketon und Nopinon	23
7	Zeitverlauf der Konzentrationen der Verbindungen des ersten Versuches . .	28
8	Zeitverlauf des Mischungsverhältnises von Limonen über drei Tage	30
9	Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Hexanal und (E)-3-Hexenol über drei Tage	32
10	Leitwerte der von den Sonnenblumen aufgenommenen Verbindungen auf- getragen als Funktion des Leitwertes von Wasser	33
11	Leitwert von Hexanal in Abhängigkeit vom Leitwert von Wasser	34
12	Zeitverlauf der Konzentrationen von Hexanal und (E)-3-Hexenol	36
13	Leitwerte verschiedener VOC und Wasser in Abhängigkeit von der Zeit . .	41
14	Auftragung aller Leitwerte eines Tages von (E)-3-Hexenol als Funktion des Leitwertes von Wasser	42
15	Korrelationen der Leitwerte von (E)-3-Hexenol, Octanal, Nopinon mit den Leitwerten von Hexanal	44
16	Abhängigkeit der Aufnahme von Hexanal durch die Pflanze von der Kon- zentration in der Versuchskammer	45
17	Leitwert von Wasser in Abhängigkeit zur Lichtintensität	47

Tabellenverzeichnis

1	Atmosphärische Lebensdauern einiger SOVOC und VOC	9
2	An der Pflanzenkammer vorhandene Analytik	13
3	Parameter des verwendeten GC-MS-Systems	20
4	Zur Untersuchung der Aufnahme von VOC durch Pflanzen eingesetzte Verbindungen	23
5	Einzelfehler der Größen des Kalibrationsstandards	26
6	Einzelfehler der Größen zur Berechnung des Mischungsverhältnisses	27
7	Versuchsdurchführung	28
8	Standardabweichungen der Konzentrationen am Kammerausgang für die Verbindungen ohne Tagesgang	31
9	Variation der Lichtintensität zur Variation der Leitwerte von Wasser	31
10	Konzentrationsdifferenzen der Verbindungen zwischen Ein- und Ausgang an der leeren Kammer	35
11	Henry-Konstanten, Konzentrationen in der Kammer, Stoffmenge an im Blatt gelöster Substanz bei einer typischen Blattfläche von 2000 cm ²	39
12	Stoffflüsse durch die Blattoberfläche und Aufnahmezeit	39
13	Leitwerte der Verbindungen als Funktion des stomatären Leitwertes von Wasser	43
14	Lebensdauer der untersuchten VOC gegenüber trockener Deposition	46
15	Vergleich der Lebensdauer in Stunden bei trockener Deposition und Reaktion mit OH Radikalen	47
16	Leitwerte von Wasser bei unterschiedlichen Pflanzen	48
17	Vergleich der aufgenommenen Mengen bei verschiedenen Aufnahmemechanismen	48
18	Im Rahmen dieser Arbeit auf eine mögliche Aufnahme durch Sonnenblumen untersuchte Verbindungen	49

Verwendete Abkürzungen

- ECHO = **E**mission und **chemische** Umwandlung biogener flüchtiger **organischer** Verbindungen
- EPC = Elektronische Säulenvordruckregelung (**e**lectronic **p**ressure **c**ontrol)
- GC = **G**aschromatograph
- HP = **H**ewlett **P**ackard (jetzt Agilent)
- KAS = **K**altaufgabe **S**ystem (identisch mit der Zwischenfokussierung)
- LAI = **L**ea**f** **A**rea **I**ndex, Blattflächenindex = Fläche der Pflanzen über einer Bodenfläche, dimensionslos [m^2/m^2]
- LOX = **L**ipo**xy**genase
- MFC = Massenflussregler (**m**ass **f**low **c**ontroller)
- MS = **M**assenspektrometer
- MSD = **M**assenspektrometrischer **D**etektor
- PAR = Photosynthetisch aktive Strahlung (**p**hotosynthetic **a**ctive **r**adiation)
- ppm = **p**arts **p**er **m**illion (Volumen): 10^{-6}
- ppb = **p**arts **p**er **b**illion (Volumen): 10^{-9}
- ppt = **p**arts **p**er **t**rillion (Volumen): 10^{-12}
- SOVOC = Kurzkettige sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindung (**s**hort **c**hained **o**xygenated **v**olatile **o**rganic **c**ompound)
- TDS = **T**hermo**d**esorptionssystem
- VOC = Flüchtige organische Verbindung (**v**olatile **o**rganic **c**ompound)

1 Einführung

Die Vegetation beeinflusst wesentlich die Spurenstoff - Zusammensetzung der Atmosphäre. Eine der wesentlichen Verbindungen, die zwischen Pflanze und Atmosphäre ausgetauscht werden, ist CO_2 . CO_2 wird von Pflanzen aufgenommen und durch die in der Pflanze ablaufende Photosynthese in Kohlenhydrate und O_2 umgewandelt. Neben dem Sauerstoff gibt die Vegetation auch andere Verbindungen in die Atmosphäre ab. Hierbei handelt es sich um reaktive Kohlenwasserstoffe wie Terpene ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}$) und Isopren (C_5H_8), deren Eintrag in die Atmosphäre weltweit auf ca. 1150 Mt(C) pro Jahr abgeschätzt wird [Guenther *et al.* (1995)] und damit um etwa eine Größenordnung höher ist als der Eintrag durch anthropogene Quellen [Mueller (1992)].

Die Emissionen von Isopren und Monoterpenen können bereits seit Jahren qualitativ und quantitativ erfasst werden, da diese Substanzen analytisch leicht zugänglich sind. Neben diesen Verbindungen werden aber auch kurzkettenige sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen (SOVOC, short chained oxygenated volatile organic compounds) von Pflanzen emittiert. Zu diesen gehören Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren, die weniger als sieben Kohlenstoffatome enthalten. Schätzungen von Guenther *et al.* (1995) gehen von Emissionen dieser Verbindungen bis zu ca. 520 Mt (C) pro Jahr aus.

Die Vegetation kann allerdings auch als Senke für atmosphärische Spurenstoffe dienen. In mit Stickoxiden [NO , NO_2] belasteten Gebieten verringert die Vegetation die Konzentration dieser als Katalysator bei der photochemischen Ozonbildung wirkenden Verbindungen. Auch Ozon selbst wird von Pflanzen aufgenommen [z.B. Neubert *et al.* (1993)]. Nach Schätzungen von Galbally und Roy (1980) und Chameides *et al.* (1989) bewegt sich die globale Aufnahme von Ozon durch die Vegetation im Bereich zwischen 500 und 1500 Mt pro Jahr.

Eine zentrale Rolle für die Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Pflanzen spielen dabei die Stomata (Spaltöffnungen), da sie die Austauschstärke mit der Umgebung durch die Öffnungsweite kontrollieren. Die globale Bedeutung dieser biologischen Kontrolle von Austauschprozessen ergibt sich aus der Größe der geschätzten gesamten Blattfläche auf der Erde von ca. $644 \cdot 10^6 \text{km}^2$ [Whittaker und Linkens (1975)]. Die Blattfläche ist damit größer als die Fläche der Erdoberfläche selbst ($510 \cdot 10^6 \text{km}^2$). Damit üben Spaltöffnun-

gen eine wesentliche Kontrolle auf den Wasser- und den Kohlenstoffkreislauf der Erde aus. Die Landpflanzen haben einen Anteil von ca. 70 % [Whittaker und Linkens (1975)] an dem gesamten photosynthetisch fixierten Kohlenstoff (ca. 120 Gt (C) pro Jahr, [Luo und Mooney (1996)]). Dieser Anteil des Kohlenstoff-Flusses nimmt weitgehend den Weg durch Stomata, da der Anteil von Flechten, Moosen und Algen, die CO₂ nicht über die Stomata sondern durch Diffusion aufnehmen, auf Landflächen gegenüber dem von höheren Pflanzen sehr gering ist [Kaiser und Kappen (2000)]. Die Kontrolle der Verdunstung von Wasser durch Stomata ist ebenfalls bedeutend: Von Landpflanzen werden jährlich ca. 71400 km³ Wasser durch Verdunsten in die Atmosphäre eingetragen. Damit hat die Vegetation einen Anteil von ca. 14 % an der gesamten Verdunstung [Baumgartner und Liebscher (1996)]. Auch hier sind die Stomata von zentraler Bedeutung für die Regulation des Wasseraustausches zwischen Pflanze und Atmosphäre [Larcher (1994)]. Damit ist das globale, insbesondere aber auch das regionale Klima nicht ohne Kenntnis der Kontrolle des Wasseraustausches durch die Spaltöffnungen zu verstehen.

Dass die Spaltöffnungen nicht nur zum Austausch der oben genannten Verbindungen dienen, wurde durch Giese *et al.* (1994) bewiesen. Sie konnten in ihren Messungen eine stomatäre Aufnahme von Formaldehyd durch Grünlilien zeigen.

Neben den Austauschprozessen über die Stomata gibt es Wechselwirkungen zwischen der Kutikula und der sie umgebenden Atmosphäre. Es wurde beobachtet, dass auch einige organische Verbindungen wie Phenol [Deinum *et al.* (1995)] und Benzol [Welke *et al.* (1998)] durch die Kutikula aufgenommen werden. In den beschriebenen Fällen bedeutet dies eine Adsorption von einigen μg Substanz pro Gramm Blatt. Ob die kutikuläre Aufnahme wichtig ist, hängt davon ab, ob sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Deposition einstellt oder ein Abbau der VOC nach der Diffusion durch die Kutikula erfolgt. Die Aufnahme von biogene flüchtigen organischen Verbindungen ist bisher kaum untersucht worden.

Biogene flüchtige organische Verbindungen (VOC)

Viele Pflanzenarten enthalten in ihren Blüten, Blättern, Nadeln und Früchten oder in ihren Harzen etherische Öle, die oft in Ölzellen gesammelt werden. Die einzelnen Komponenten dieser meist komplexen Gemische sind terpenoide Verbindungen [Schuh *et al.* (1996)]. Die Terpene lassen sich formal als Oligomere des Kohlenwasserstoffs Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) auffassen und aus C₅-Einheiten, Isopentyl- oder Isopreneinheiten (Isoprenoide) zusammensetzen. Je nach Zahl dieser Basiseinheiten teilt man sie in Monoterpene (C₁₀, 2 Isopreneinheiten), Sesquiterpene (C₁₅, 3 Isopreneinheiten), Diterpene (C₂₀, 4 Isopreneinheiten), Sesterpene (C₂₅), Triterpene (C₃₀) und Tetraterpene (C₄₀) ein, wobei die Terpene ab 15 C-Atomen kaum noch flüchtig sind. Die Isopentyl-Basiseinheiten können entweder Kopf-Schwanz- oder Kopf-Kopf-verknüpft sein (Abbildung 1).

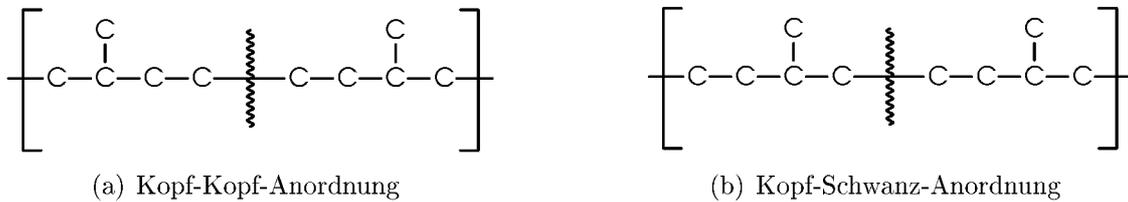


Abbildung 1: Aufbau des Kohlenstoffskelettes terpenoider Verbindungen

Dieses Kriterium des Aufbaus des Kohlenstoffskelettes der Isoprenoide wurde ursprünglich von Wallach (1885) [Chemienobelpreis 1910] aufgestellt und später von Ruzicka *et al.* (1953) [Chemienobelpreis 1939] als biogenetische Isoprenregel formuliert und stellt eine wertvolle Hilfe zur Konstitutionsermittlung komplexer Terpene dar.

Die Emission von Terpenen durch Pflanzen kann vielfältige Gründe haben. Terpene sind wichtige Mediatoren der Wechselwirkungen zwischen Pflanzen und Insekten und besitzen antimikrobielle Wirksamkeit [Himejima *et al.* (1992)].

2 Ziel der Arbeit

Im Rahmen des ECHO-Projektes¹ werden Quell- und Senkenstärken biogen emittierter VOC sowie deren photochemische Umwandlung in und über einem Mischwaldbestand untersucht. Ein Ziel im Rahmen dieses Projektes ist es, herauszufinden, ob Pflanzen eine wichtige Senke für VOC sind.

Um dieser Frage nachzugehen, sollen in der hier vorliegenden Arbeit Prozessstudien am Modellsystem Sonnenblume (*Helianthus annuus L.*) in den Pflanzenkammern des ICG III durchgeführt werden. Die Pflanzenart spielt bei den durchgeführten Experimenten keine wesentliche Rolle, da das Ziel die Untersuchung der Aufnahmemechanismen sein soll.

Dazu werden die Pflanzen mit definierten Konzentrationen verschiedener VOC exponiert. Treten Verluste der Substanzen in den Pflanzenkammern auf, so soll bestimmt werden, ob es sich um Gasphasenverluste, Verluste durch Adsorption der Substanzen auf den Oberflächen der Pflanzenkammern oder um Aufnahme durch die Pflanzen handelt. Bei einer Aufnahme durch die Pflanzen sollen die Aufnahmemechanismen dieser identifiziert werden. Ergebnisse der Experimente sollen dazu dienen die Bedeutung von Pflanzen als Senke für VOC in der Troposphäre abzuschätzen. Da im Zentrum des ECHO-Projektes biogen emittierte VOC stehen, wird auch in der vorliegenden Arbeit die potentielle Aufnahme biogener VOC untersucht.

¹<http://www.fz-juelich.de/icg/icg-ii/echo/>

3 Austausch zwischen Pflanze und Atmosphäre

Vorteilhaft für die Photosynthese ist eine große Blattoberfläche, um möglichst viel Licht einfangen zu können. Eine große Blattoberfläche führt allerdings auch zu hohen Verlusten an Wasser, so dass erst die Entwicklung der Kutikula, die vor unkontrollierter Verdunstung schützt [Kaiser (1999)], eine Besiedlung der Landoberfläche durch Pflanzen ermöglichte. Da aber ein vollkommen durch Kutikula eingeschlossenes Blatt auch die Diffusion von CO_2 zu den Chloroplasten und damit die Photosynthese unterbindet, war die evolutionäre Lösung die Ausbildung von Spaltöffnungen [Edwards *et al.* (1998); Zeiger (1987)].

Bei ausreichender Wasserversorgung sind die Stomata geöffnet und ermöglichen eine hohe CO_2 - Fixierung, also eine hohe Photosyntheserate. Bei Wasserknappheit werden die Stomata geschlossen, was ein Austrocknen der Pflanze verhindert. Im Normalfall stellt sich ein optimierter Zustand zwischen der Transpirations- und der Photosyntheserate ein [Cowan (1977)], der von vielen Faktoren abhängt (so z.B. von Wuchsform, Klima, Bodenwasser und Standort).

3.1 Blattaufbau

Die Kutikula bildet die äussere Schicht der Blätter. Für den Stoffaustausch mit der Atmosphäre besitzt die Pflanze Spaltöffnungen, die meist an der Blattunterseite liegen (hypostomatisch, z.B. Apfel, Buche). Bei Schwimmblättern von Wasserpflanzen oder aber auch bei Gräsern trockener Standorte, die ihre Blätter längs einrollen, befinden sich die Stomata auf der Blattoberseite (epistomatisch). Die Spaltöffnungen können aber auch beidseitig auftreten (amphistomatisch, z.B. Mais, Erbse, Kartoffel). Stomata fehlen an untergetauchten Wasserblättern und an chlorophyllhaltigen, parasitisch lebenden Pflanzen. Unterhalb der Kutikula folgt die Epidermis. Die Zellen der Epidermis sind meist chloroplastenfrei. Dies gilt nicht für die Schließzellen der Stomata und für viele Wasser- und Schattenpflanzen. Der Hauptanteil der Chloroplasten befinden sich im Mesophyll, genauer gesagt im Palisadenparenchym. Das dichte Palisadenparenchym enthält 80 % der Chloroplasten des Blattes und ist somit Hauptassimilationsgewebe.

3.2 Funktion und Aufbau der Kutikula

Die Kutikula, als Grenzfläche zwischen Pflanze und Atmosphäre, verhindert einen ungerichteten Wasserverlust pflanzlicher Gewebe. Diese für das Überleben gerade unter extremen Bedingungen essentielle Funktion als Transpirationsbarriere wird in allen Landpflanzen einheitlich von Wachsbestandteilen ausgeübt. So bilden Pflanzen während ihrer Entwicklung artspezifisch komplexe Wachsmischungen auf sämtlichen oberirdischen Oberflächen aus. Pflanzliche Kutikularwachse bestehen aus einer Vielzahl verschiedener Stoffe, z. B. langkettigen, aliphatischen Fettsäurederivaten, zyklischen Triterpenoiden, phenolischen Verbindungen, usw. Eine Entfernung der Wachse führt zu einem dramatischen Wasserverlust und in der Regel zur Schädigung bzw. zum Absterben der betroffenen Pflanzenteile.

3.3 Funktion und Aufbau der Spaltöffnungen (Stomata)

Die Stomata sind in der Lage durch ihre veränderlichen Porenweiten die gegenläufigen Gasströme zu kontrollieren. Auf einem Quadratmillimeter Blattfläche finden sich zwischen hundert und tausend solcher Spaltöffnungen. Bei normaler Öffnung werden nur etwa ein bis zwei Prozent der Oberfläche freigelegt, doch findet der überwiegende Teil des Gasaustausches mit der Umgebung an den Spaltöffnungen durch Diffusion statt. Hauptbestandteil des Spaltöffnungsapparats sind die eigentlichen Schließzellen, die sich bei Druckanstieg durch Flüssigkeitseinstrom wölben und dabei eine Blattöffnung freigeben.

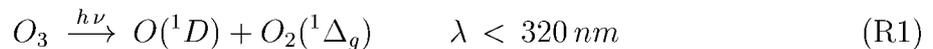
Der Mechanismus des Öffnens und Schließens wurde erstmals in der Arbeit *Mohl* (1872) beschrieben und ist bis heute gültig, wobei er durch Details ergänzt wurde [*Meidner et al.* (1987)].

Man kann den Gasaustausch analog zu einer elektrischen Schaltung beschreiben. Die Diffusionsrate entspricht hier dem Strom und der Konzentrationsgradient der Spannung. Analog zum Ohmschen Gesetz ist dann die Diffusionsrate proportional zum Konzentrationsgradienten und umgekehrt proportional zum Diffusionswiderstand, der hauptsächlich durch den Öffnungsgrad der Spaltöffnungen kontrolliert wird [*Raschke* (1976)].

3.4 Bedeutung des Austausches für die Atmosphäre

Biogene VOC spielen für die Chemie der Atmosphäre eine zentrale Rolle. Sie gelangen in großen Mengen in die Troposphäre und reagieren dort mit Oxidantien. Beim oxidativen Abbau der VOC werden abhängig von der NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$)-Konzentration Radikale zerstört oder gebildet, wodurch die Oxidationskapazität der Troposphäre beeinflusst wird. Die Bildung von Peroxiradikalen im Laufe des Abbaus der VOC kann zur photochemischen Bildung troposphärischen Ozons führen.

Die Oxidation der VOC erfolgt über Reaktionen mit Hydroxylradikalen (OH), Nitratradikalen (NO_3) und dem Ozon. Das OH-Radikal ist das reaktivste und somit auch wichtigste Oxidants in der Troposphäre. OH entsteht in der Troposphäre aus der Photolyse des Ozons und anschließender Reaktion mit Wasser:



Je nach H_2O -Konzentration reagieren 5 bis 25 % der angeregten Sauerstoffatome nach Reaktion 2 und bilden OH. $\text{O}({}^1D)$ wird in einem für die Bildung von OH-Radikalen inaktiven Pfad mit den in sehr viel größeren Volumengehalten vorliegenden Stoßpartnern ($\text{M} = \text{N}_2$ und O_2) zu $\text{O}({}^3P)$ deaktiviert, welches mit Sauerstoff Ozon zurückbildet (Reaktionen 3 und 4).



Das NO_3 -Radikal spielt als Oxidants für die VOC nur in der Nacht eine Rolle, da es am Tage aufgrund seiner schnellen Photolyse und schnellen Reaktion mit NO ($k =$

$2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) nur einige Sekunden stabil ist. Es entsteht aus der Reaktion des Ozons mit NO_2 .



Da die Reaktionskoeffizienten für die Reaktionen biogener VOC mit NO_3 sehr hoch sind, sind Reaktionen des NO_3 , das in belasteten Luftmassen vorhanden ist, mit VOC für die Nachtchemie wichtig. Im Gegensatz zu OH, das teilweise zurückgebildet wird, wird NO_3 im Verlauf der Reaktionsfolge aufgebraucht. Während die Reaktionen von OH auch mit gesättigten VOC relativ schnell verlaufen, sind die Reaktionen der VOC mit Ozon in der Atmosphäre nur für ungesättigte Verbindungen von Bedeutung.

3.5 Lebensdauer von Spurenstoffen in der Atmosphäre

Die Lebensdauer flüchtiger organischer Verbindungen ergeben sich aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit Ozon, OH- und NO_3 -Radikalen. Die Lebensdauer (τ_X) in der Troposphäre berechnet sich, unter der Annahme von Reaktionen pseudo erster Ordnung, aus der Geschwindigkeitskonstante (k_X) und der Konzentration des Oxidants ($[X]$) zu:

$$\frac{1}{\tau} = [X] \cdot k_X \quad (1)$$

Für eine Ozon-Konzentration von $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ (30 ppb), eine OH-Radikal-Konzentration von $1,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und eine NO_3 -Radikal-Konzentration von $2,4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (1 ppt) ergeben sich mit den Geschwindigkeitskonstanten die in Tabelle 1 angegebenen Lebensdauern. Die Lebensdauer gegenüber trockener Deposition ist sowohl von meteorologischen Bedingungen abhängig, als auch durch die Depositionsgeschwindigkeit auf der Oberfläche. Meteorologische Bedingungen, die die trockene Deposition beeinflussen, sind die Höhe der planetaren Grenzschicht und die Grenzschicht über der betroffenen Oberfläche, in der nur

Tabelle 1: Lebensdauern einiger SOVOC und VOC berechnet für eine O_3 -Konzentration von $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ (30 ppb), einer OH-Radikal-Konzentration von $1,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und einer NO_3 -Radikal-Konzentration von $2,4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (1 ppt).

Substanzname	$k_{OH}/$ 10^{-12} $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	τ_{OH}	$k_{O_3}/$ 10^{-18} $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	τ_{O_3}	$k_{NO_3}/$ 10^{-17} $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	τ_{NO_3}
Methanol	0,944 ^a	8,6 d	—	—	24,0 ^a	5,5 y
Ethanol	3,27 ^a	2,4 d	—	—	200,0 ^a	241,1 d
Hexanal	29,0 ⁱ	6,4 h	—	—	—	—
Acetaldehyd	16,0 ^a	11,6 h	<0,01 ^e	>4,5 y	270,0 ^a	178,6 d
Aceton	0,2 ^a	38,6 d	langsam ^b	—	<3,0 ^a	>44,0 y
Octanal	31,8 ⁱ	5,8 h	—	—	—	—
Decan	11,2 ^a	16,5 h	—	—	28,0 ^a	4,7 y
(Z)-3-Hexenol	108,0 ^c	1,7 h	64,0 ^c	6,2 h	2,74 ^c	1,7 d
Limonen	171,0 ^a	1,1 h	200,0 ^a	2,0 h	1220000,0 ^a	1,0 h
Methylvinylketon	19,0 ^d	9,8 h	5,8 ^f	2,9 d	—	—
Nopinon	14,3 ^h	13,0 h	—	—	—	—
Isopren	101 ^a	1,8 h	11,7 ^a	33,9 h	6,84 ^a	17,1 h

a: Atkinson (1997), *b:* Grosjean und Grosjean (1995), *c:* Atkinson et al. (1995), *d:* Grosjean et al. (1993), *e:* Kotzias et al. (1997), *f:* Grosjean und Grosjean (1998) *g:* Atkinson et al. (1995), *h:* Aschmann und Atkinson (1994), *i:* Helmig (1997)

molekulare Diffusion vorherrscht. Der Fluss, der durch turbulente- oder Eddy-Diffusion zustande kommt, wird über den Eddy-Diffusionskoeffizienten beschrieben. Hier gilt:

$$\phi(X) = \text{grad}([X]) \cdot D_E \quad (2)$$

ϕ = Flussdichte der Substanz X

[X] = Konzentration von X

D_E = Eddy-Diffusionskoeffizient.

Betrachtet man nur den Fluss in vertikaler Richtung ist der Gradient von X gleich der Konzentrationsdifferenz dividiert durch die Höhe z:

$$\text{grad}([X]) = \frac{\Delta[X]}{z} \quad (3)$$

Für die Flussdichte gilt dann:

$$\phi[X] = \frac{\Delta[X]}{z} \cdot D_E \quad (4)$$

und entsprechend $\frac{D_E}{z} = v_E =$ Depositionsgeschwindigkeit durch Eddy-Diffusion.

Typische Werte für Eddy-Diffusionskoeffizienten sind: $10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für labile Luftmassen, $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für neutrale Luftmassen und $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für stabile Luftmassen. Bei einer Höhe der planetaren Grenzschicht von 1 km erhält man für v_E Werte von 10,0, 1,0 und $0,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die molekulare Diffusion durch die Grenzschicht (v_M) wird analog beschrieben, nur wird hier der molekulare Diffusionskoeffizient benutzt. Auf diese Weise erhält man die Depositionsgeschwindigkeit für molekulare Diffusion:

$$v_M = \frac{D[X]}{d} \quad (5)$$

mit $D_X =$ Diffusionskoeffizient für die Substanz X und $d =$ Dicke der Grenzschicht. Diese Grenzschicht ist bei Windgeschwindigkeiten oberhalb von $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ nicht mehr vorhanden, die Diffusion durch diese Grenzschicht muss nur bei stabiler Wetterlage berücksichtigt werden.

Wasser hat einen Diffusionskoeffizienten von $0,25 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Marrero und Mason (1972)]. Die Depositionsgeschwindigkeit auf der Oberfläche selbst erhält man aus dem Leitwert g_X durch Multiplikation mit dem Molvolumen:

$$v_O(X) = g(X) \cdot V_M \quad (6)$$

Die Depositionsgeschwindigkeiten v_E , v_M und v_O sind in Reihe geschaltet und man erhält entsprechend dem Ohmschen Gesetz für die gesamte Depositionsgeschwindigkeit:

$$v_D = \left(\frac{1}{v_E} + \frac{1}{v_M} + \frac{1}{v_O} \right)^{-1} \quad (7)$$

Betrachtet man eine Box mit der Höhe z und der Grundfläche A auf der Pflanzen mit einem Blattflächenindex LAI (Blattfläche pro Einheit Grundfläche) stehen, so ist die Abnahme der Konzentration einer Substanz in der Box durch trockene Deposition mit folgender Ratengleichung zu beschreiben:

$$z \cdot A \cdot \frac{d[X]}{dt} = \phi \cdot A \cdot LAI = v_D \cdot [X] \cdot A \cdot LAI \quad (8)$$

Somit liegt eine Ratengleichung für einen Vorgang vor, der einer Reaktion erster Ordnung folgt. Wird diese Ratengleichung integriert, erhält man folgendes Zeitgesetz:

$$[X] = [X]_0 \cdot \exp\left(-\frac{v_D \cdot LAI}{z} \cdot t\right) \quad (9)$$

Eine Lebensdauer gegenüber trockener Deposition kann daher mit:

$$\tau = \frac{z}{v_D \cdot LAI} \quad (10)$$

angegeben werden.

4 Material und Methoden

4.1 Die Pflanzenkammern

Um die Stoffemission oder -aufnahme von gasförmigen Verbindungen durch Pflanzen bestimmen zu können, werden diese in abgeschlossene Behälter eingesetzt. Hierfür stehen drei Pflanzenkammern (schematische Darstellung einer Kammer siehe Abbildung 2) mit unterschiedlichen Volumina zur Verfügung (164 L, 1055 L und 1450 L), in denen Pflanzen unterschiedlicher Größe untersucht werden können. Alle Kammern bestehen aus inertem, lichtdurchlässigem Borsilikatglas. Es können bis zu sieben Pflanzen gleichzeitig durch Bohrungen am Kammerboden eingesetzt werden. Da nur der oberirdische Teil der Pflanzen untersucht werden soll, wird der Stengel der Pflanzen durch einen runden Durchlass (Durchmesser 2 cm) einer zweigeteilten Teflonplatte geführt. Die Abdichtung der verbliebenen Öffnungen erfolgt mittels Schaumstoff und Optosil-P® (Bayer). Abweichend von Abbildung 2 wurden die Versuche nicht in Nährlösung sondern mit im Boden stehenden Pflanzen durchgeführt. Ein Tagesgang wird in der Kammer durch eine zeitprogrammierte Steuerung der Halogenmetalllampen simuliert und kann zur Bestimmung der Lichtintensitätsabhängigkeit der Aufnahme manuell variiert werden.

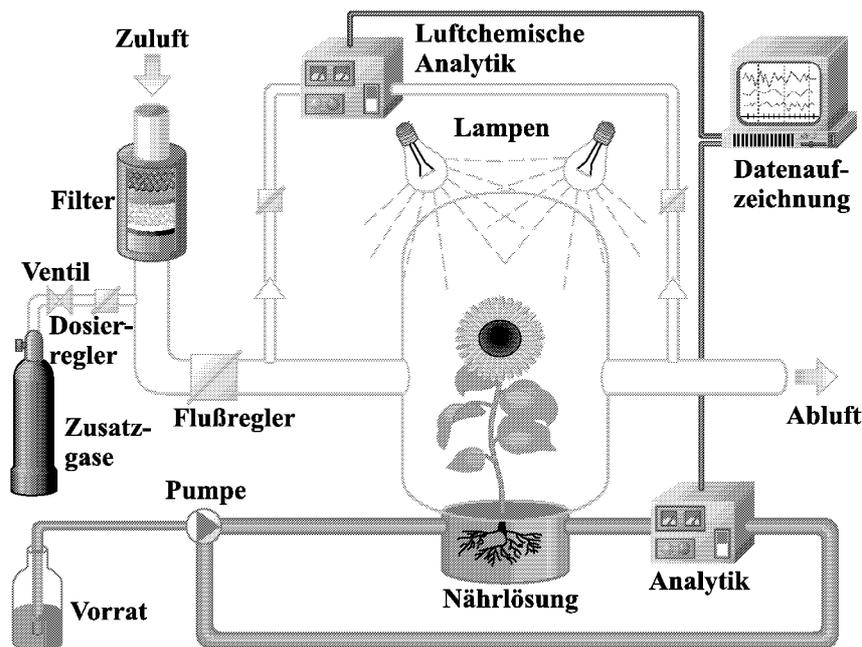


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Pflanzenkammer

Es wurden Lichtintensitäten [PAR = Photosynthetisch aktive Strahlung (**p**hotosynthetic **a**ctive **r**adiation)] von 0 bis $480 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ eingestellt. Die Temperatur in der Kammer kann unabhängig von der Lichtintensität variiert werden.

Alle Leitungen für die gasförmigen Proben bestehen aus Glas oder PTFE (Teflon), um unerwünschte Wandeffekte zu minimieren. Die am Kammereingang zugeführte Luft wird gereinigt, um Wasser, Stickoxide, VOC und Ozon zu entfernen. Hierzu wird komprimierte Aussenluft zuerst mit einem Druck von 8 bar über Adsorptionsmaterial geleitet und getrocknet. Die Entfernung anderer Komponenten erfolgt durch einen Pd-Katalysator bei 450°C . Nahezu alle vorhandenen Kohlenwasserstoffe werden zu CO_2 oxidiert. Die so aufgearbeitete Luft wird mit einem Massenflussregler geregelten konstanten Volumenstrom durch die Kammer geleitet.

Es besteht die Möglichkeit definierte Mengen verschiedener Verbindungen am Kammereingang zuzugeben, z.B. Ozon (Erzeugung mit Quecksilberdampflampe, $\lambda = 189 \text{ nm}$), VOC oder Wasser über einen Befeuchter. Der Taupunkt am Eingang der Kammer beträgt ohne

Tabelle 2: Messgrößen, die an der Pflanzenkammer gemessen werden

Größe	Messprinzip	Zeitauflösung	Messgerät
Gasphasenanalytik			
$[\text{H}_2\text{O}]$	Taupunktspiegel	10 min [†]	MTS MK1 (Walz)
$[\text{CO}_2]$	IR -Absorption	10 min [†]	URAS 10E (Hartman & Braun)
$[\Delta\text{CO}_2]^\ddagger$	IR -Absorption	10 min [†]	Binos 100 (Rosemount)
$[\Delta\text{H}_2\text{O}]^\ddagger$	IR - Absorption	10 min [†]	Binos 100 (Rosemount)
$[\text{O}_3]$	UV - Absorption	10 min [†]	1008-RS (Dasibi)
		10 min [†]	TE 49 (Thermo Env. Inst.)
$[\text{NO}]$	Chemilumineszenz	10 min [†]	CLD 770 AL PPT (Ecophysics)
$[\text{VOC}_{\text{Terpen}}]$	GC-MS	1 h	(Gerstel und HP)
$[\text{VOC}_{\text{SOVOC}}]$	GC-MS	1 h	(Gerstel und HP)
Temperatur und PAR			
PAR		10 min [†]	Quantum (Licor)
T_{Kammer}	Thermoelement	10 min [†]	NiCrNi Thermoelement (Philips)
T_{Blatt}	Thermoelement	10 min [†]	NiCrNi Thermoelement (Philips)

[†] Die Datenaufnahme erfolgt in Zeitintervallen von 10 min. Es handelt sich um Mittelwerte, die aus den mit einer höheren Zeitauflösung aufgenommenen Daten des jeweiligen Messgerätes bestimmt werden.

[‡] $[\Delta \text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_{\text{Ausgang}} - [\text{CO}_2]_{\text{Eingang}}$ und $[\Delta \text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{Ausgang}} - [\text{H}_2\text{O}]_{\text{Eingang}}$

zusätzliche Befeuchtung ca. -18°C , und die Konzentrationen der VOC, des O_3 und der NO_x liegen unterhalb der Nachweisgrenzen der analytischen Geräte (Tabelle 2).

4.2 Messungen an den Pflanzenkammern

Zur Bestimmung der Aufnahme einer Substanz durch Pflanzen wird diese Substanz zur Kammerluft zudosiert. Durchströmt die Luft, die diese Substanz enthält, eine Kammer, können folgende Prozesse stattfinden:

- Eintrag der zur Luft beigemischten Substanz in die Kammer
- Aufnahme der Substanz durch die Pflanze
- Wandverluste durch Deposition oder Reaktion von Substanz an den Oberflächen der Kammer und der Leitungen
- Verlust durch Gasphasenreaktionen
- Verlust durch Photolyse
- Austrag der Substanz aus der Kammer

Die Experimente wurden in einem kontinuierlich gerührten Reaktor durchgeführt, bei dem die Durchmischung deutlich schneller ist als der Austausch der Luft. Damit ist die Konzentration des Spurenstoffes in der Kammer gleich der am Kammerausgang und die Ratengleichung unter Berücksichtigung aller möglichen Prozesse lautet:

$$V \cdot \frac{d[X]_A}{dt} = F_K \cdot ([X]_E - [X]_A) - \phi_X \cdot A_B - \phi_W(X) \cdot A_W - [X]_A \cdot [Ox] \cdot k - V \cdot J(X) \cdot [X]_A \quad (11)$$

V	= Volumen der Pflanzenkammer
F_K	= Fluss durch die Pflanzenkammer
$[X]_A$	= Mischungsverhältnis der Substanz X am Ausgang der Pflanzenkammer
$[X]_E$	= Mischungsverhältnis der Substanz X am Eingang der Pflanzenkammer
V	= Volumen der Kammer
Φ_X	= Flussdichte der Substanz X in die Pflanze
A_B	= Einseitige Blattfläche der Pflanze
A_W	= Gesamtoberfläche der Kammer und Leitungen
$\Phi_W(X) \cdot A_W$	= Fluss der Substanz X zu den Oberflächen und Leitungen der Kammer
k	= Reaktionskonstante der Substanz X mit Oxidantien (OH, NO_3 , O_3)
$[Ox]$	= Konzentration der Oxidantien (OH, NO_3 , O_3) in der Pflanzenkammer
J_X	= Photolysefrequenz der Substanz X

Die Messungen in den Kammern finden unter steady state Bedingungen statt, d.h.

$$V \cdot \frac{d[X]_A}{dt} = 0 \quad (12)$$

Damit ergibt sich für die Flussdichte $\phi(X)$:

$$\phi(X) = \frac{F_K}{A_B} \cdot ([X]_E - [X]_A) - \frac{\phi_W(X) \cdot A_W}{A_B} - \frac{[X]_A \cdot [Ox] \cdot k}{A_B} - \frac{V \cdot J(X) \cdot [X]_A}{A_B} \quad (13)$$

Werden anstelle von Konzentrationen für die Substanzen Mischungsverhältnisse angegeben (der Luftfluss durch die Kammer in $\text{mol}(\text{Luft}) \cdot \text{s}^{-1}$ und die Blattfläche in cm^2), so ergibt sich für die Flussdichte die Einheit $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Als Einheit für die Geschwindigkeitskonstante k müssen dann $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ und für die Photolysefrequenz J $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ verwendet werden.

4.3 Widerstandsmodell zur Aufnahme von Spurengasen durch Pflanzen

Stoffflussdichten können in Analogie zum Ohmschen Gesetz behandelt werden. Die Flussdichte selbst entspricht dabei einer Stromstärke und die Konzentrationsdifferenz zwischen Ausgangs- und Endpunkt der Flussdichte entspricht einer Spannung. Entsprechend gibt es beim Transport der Substanz X einen der Flussdichte entgegengesetzten Widerstand R_X .

$$R_X = \frac{\Delta C_X}{\phi_X} \quad (14)$$

Wird die Flussdichte in Einheiten von $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, die Konzentrationsdifferenz in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ angegeben, erhält man als Einheit für R_X $\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$. Der Kehrwert von R_X ist die Depositionsgeschwindigkeit v_X ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Wird in Gleichung 14 anstelle der Konzentrationsdifferenz die Differenz der Mischungsverhältnisse angegeben, so erhält man anstelle der Depositionsgeschwindigkeit v_X den Leitwert g_X in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Für die Aufnahme der Substanz X in die Pflanze ist der Gesamtleitwert g_X :

$$g_X = \frac{\Phi_X}{[X]_A - [X]_{Pflanze}} \quad (15)$$

Wird angenommen, dass das Mischungsverhältnis von X in der Pflanze ($[X]_{Pflanze}$) vernachlässigbar klein ist, kann g_X aus ϕ_X und $[X]_A$ berechnet werden. Ist die Konzentration der Substanz X in der Pflanze nicht vernachlässigbar gering gegenüber der Konzentration

in der Kammer, muss es einen Kompensationspunkt für die Aufnahme von X geben. Je nach Konzentration von X in der Luft wird die Substanz emittiert oder aufgenommen. Bei gleicher Konzentration von X in der Pflanze und in der Kammerluft findet dann kein Netto-Austausch für X statt und Gleichung 14 ist nicht mehr anwendbar.

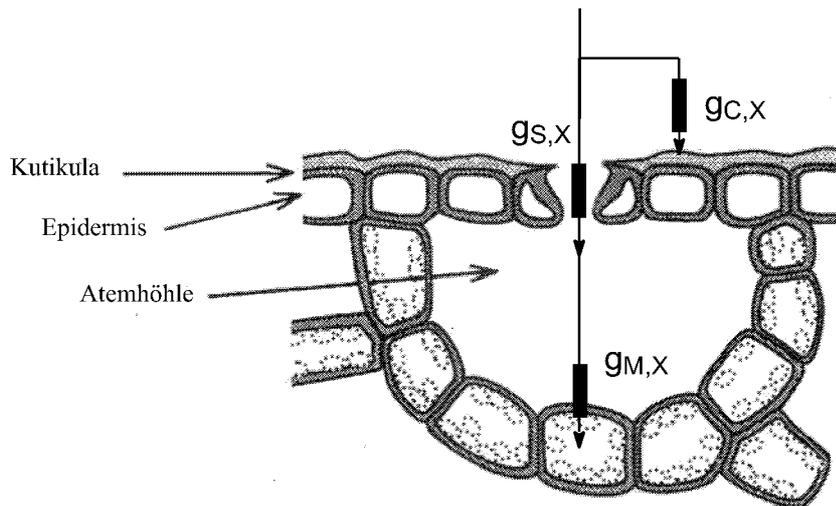


Abbildung 3: Blattquerschnitt mit kutikulärem (g_C), stomatären (g_S) und Mesophyll (g_M) - Leitwert

Die Aufnahme von Gasen in die Blätter kann analog einer Widerstandsschaltung beschrieben werden. Abbildung 3 zeigt einen Querschnitt durch ein Blatt und die für die Aufnahme der Substanz wichtigen Leitwerte. Der Kehrwert dieser Leitwerte ergibt die entsprechenden Widerstände, den kutikulären Widerstand R_C , den stomatären Widerstand R_S und den Mesophyllwiderstand R_M . R_C ist dabei parallel zu den in Reihe geschalteten Widerständen R_S und R_M .

Entsprechend den Kirchhoffschen Regeln berechnet sich der Leitwert g_X nach:

$$g_X = g_{C,X} + \frac{g_{S,X} \cdot g_{M,X}}{g_{S,X} + g_{M,X}} \quad (16)$$

Bei der Auftragung von g_X gegen $g_{S,X}$ liefert der Achsenabschnitt $g_{C,X}$ und die Steigung ist:

$$\frac{dg_X}{dg_{S,X}} = \frac{g_{M,X}^2}{(g_{S,X} + g_{M,X})^2} \quad (17)$$

Der stomatäre Leitwert $g_{S,X}$ der Substanz X errechnet sich aus :

$$g_{S,X} = g_{S,H_2O} \cdot \frac{D_X}{D_{H_2O}} \quad (18)$$

wobei $\frac{D_X}{D_{H_2O}}$ das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten für die Substanz X und H_2O ist. Ist der Diffusionskoeffizient einer Verbindung unbekannt, so kann als gute Näherung angenommen werden, dass das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Wurzel der molaren Massen entspricht.

$$\frac{D_X}{D_{H_2O}} = \sqrt{\frac{M_{H_2O}}{M_X}} \quad (19)$$

g_{S,H_2O} kann durch Messungen des Transpirationsflusses Φ_{H_2O} in der Kammer wie folgt berechnet werden :

$$g_{S,H_2O} = \frac{\Phi_{H_2O}}{[H_2O]_{Pflanze} - [H_2O]_A} \quad (20)$$

$[H_2O]_{Pflanze}$ bzw. $[H_2O]_A$ sind die Mischungsverhältnisse von Wasser in der Atemhöhle bzw. in der Kammerluft. Unter der Annahme, dass die relative Feuchte in der Atemhöhle 100 % beträgt, kann $[H_2O]_{Pflanze}$ mit Hilfe der Blatttemperatur berechnet werden. Das Mischungsverhältnis von Wasser in der Kammerluft wird direkt gemessen. Für alle Flussberechnungen wird dabei vernachlässigt, dass der Massenfluss aus der Kammer aufgrund der Transpiration der Pflanzen am Kammerausgang größer ist als am Eingang. Nach *Caemmerer und Farquhar* (1981) liegt der Fehler bei Vernachlässigung dieses Effektes zwischen 0,5 und 2 %.

4.4 Das GC-MS System

Da die Mischungsverhältnisse der von der Pflanze abgegebenen VOC im Allgemeinen sehr gering sind, werden sehr hohe Anforderungen an das analytische System gestellt.

Zur Messung der VOC-Konzentrationen in den Pflanzenkammer stehen zwei unterschiedliche GC-MS Systeme zur Verfügung. Das erste System (im weiteren "Oxy GC" genannt) basiert auf einem kommerziell erhältlichen System; die Anreicherung der SOVOC/VOC erfolgt auf Adsorbentien (Thermo Desorption System G, TDS), die Trennung mit einem Gaschromatographen und die Detektion mit einem Massenspektrometer. Um die SOVOC messen zu können, ist eine Abtrennung von Wasser erforderlich. Für diese Abtrennung wird im benutzten System eine gepackte Säule (stationäre Phase = Sorbitol) zwischen die Adsorptionseinheit und die Zwischenfokussierung geschaltet. Da somit eine gute Abtrennung des Wasser gegeben ist, können sowohl die SOVOC als auch die VOC qualitativ und zum Großteil auch quantitativ bestimmt werden. Da bei der ersten Messung Querempfindlichkeiten der zu untersuchenden Verbindungen gegenüber Wasser auftraten, wurden die folgenden Versuche an dem zweiten System (im weiteren "Terpen GC" genannt) durchgeführt.

Bei diesem System erfolgt die Trennung der Verbindungen auf einem Gaschromatographen, die Detektion an einem massenselektiven Detektor. Vor der Analyse findet eine Anreicherung statt. Dies geschieht mit einem temperaturprogrammierbarem Split-Splitlos-Injektor sowie einer Thermodesorptionseinheit. Eine schematische Darstellung des Systems befindet sich in Abbildung 4. Wichtige Parameter des GC-MS-Systems, wie sie zur Analyse der Proben verwendet werden, finden sich in Tabelle 3. Die Analyse der zu messenden Verbindungen gliedert sich in drei Schritte :

- Anreicherung
- Fokussierung
- Analyse

Mit Hilfe eines 6-Wegeventils und eines Massenflussreglers können automatisch Luftproben im TDS adsorbiert und anschließend wieder desorbiert werden.

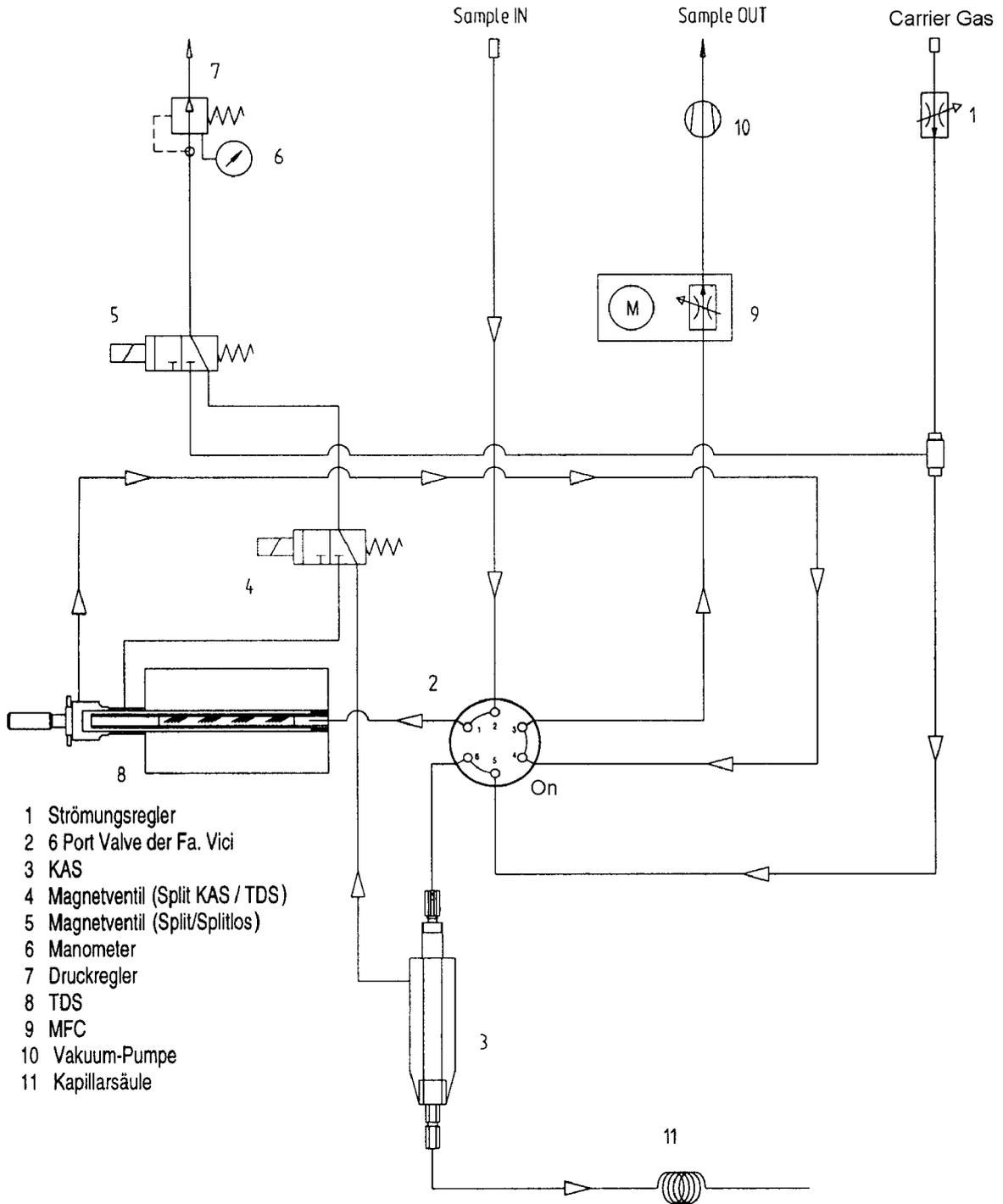


Abbildung 4: Strömungsschema für die Anreicherung und Desorption mit dem Analyse-system. Im gezeigten Schaltzustand findet eine Anreicherung der Probe im TDS (8) statt. Zur Desorption wird das 6-Wegeventil (2) geschaltet, das TDS aufgeheizt und die VOC werden an das Kaltaufgabesystem (KAS) weitergegeben. [nach Heiden (1995)]

Tabelle 3: Parameter des verwendeten GC-MS-Systems für die Bestimmung der Konzentrationen von VOC [Heiden et al. (1999)]

Anreicherung	
Adsorptionsfluß	100 mL min ⁻¹
Adsorptionsvolumen	4 L
TDS Temperatur	20 °C
Desorption	
Desorptionsfluß	25 mL min ⁻¹
TDS Temperatur	20 °C → (60 °C min ⁻¹) → 250 °C (5 min)
TDS Ventil und Leitungen	250 °C
KAS Temperatur	-100 °C
Transferheizung zum KAS	200 °C
Analyse	
KAS Temperatur	-100 °C – (12 °C s ⁻¹) → 250 °C (3 min)
Splitschaltung	1,5 min splitlos, dann Splitverhältnis 1:1
Trennsäule	BPX-5 (50 m x 0,22 mm x 1 µm SGE)
GC-Ofentemperatur	40 °C (1 min) → (5 °C min ⁻¹) → 110 °C (3 min) 110 °C → (5 °C min ⁻¹) → 200 °C (7 min) 200 °C → (5 °C min ⁻¹) → 220 °C
MSD GC-Interface	250 °C
MSD Ionenquelle	ca. 160 °C
MSD Scanbereich	m/z 35-260
Trägergas	Helium 6.0

4.4.1 Anreicherung der Analyten in/vor der Probenaufabeeinheit

Bei der Anreicherung wird die Luftprobe mit Hilfe einer Vakuumpumpe über ein auf 250 °C geheiztes 6-Wegeventil auf ein Adsorptionsröhrchen geführt. (vgl. Abbildung 4, gezeigter Schaltzustand). Als Adsorbentien dienen das poröse Polymer Tenax TA sowie Carbotrap, ein graphitisiertes Kohlenstoff-Adsorbens. Bei der Adsorption gelangt die Probe zuerst auf das Tenax TA. Die Analyten, die dort nicht vollständig adsorbiert werden, werden vom nachgeschalteten Carbotrap zurückgehalten. Beide Adsorbentien sind durch silanisierte Glaswolle voneinander getrennt. Auf der Seite des Tenax TA wurde in das

Glasröhrchen anstatt silanisierter Glaswolle eine Glasfritte (Porosität G1) eingeschmolzen, da an den Bruchstellen der Glaswolle hochreaktive VOC zerstört werden können. Vor der Verwendung muss das Polymer Tenax TA durch Soxhlet-Extraktion mit Toluol gereinigt werden [*Hoffmann (1992)*]. Das Adsorptionsröhrchen wird während der Anreicherung auf 30 °C geheizt, um ein Auskondensieren von Wasser zu vermeiden. Für eine Messung werden 4 L Probe bei einem Fluss von 100 mL min⁻¹ angereichert. Daraus ergibt sich eine Anreicherungszeit von 40 min. Die aus der Messung gewonnenen Daten spiegeln einen Durchschnittswert dieser 40 min wieder.

4.4.2 Analyse der Probe

Vor dem Ausheizen des TDS wird die darin verbliebene Luft mit Helium ausgetrieben um eine Reaktion der adsorbierten VOC mit O₂ zu vermeiden. Die VOC werden im KAS bei -100 °C kryogen zwischenfokussiert. Zur Oberflächenvergrößerung und um das Totvolumen zu verringern, ist das Glasverdampferrohr im KAS (3) mit Tenax TA gefüllt. Die fokussierten Verbindungen werden anschließend direkt auf die Trennsäule (11) eluiert. Zum Trennen der komplexen Mischung emittierter VOC, die aus unpolaren Terpenen, sowie Alkoholen, Aldehyden und Ketonen besteht, hat sich eine weitgehend unpolare Säule bewährt [*Heiden et al. (1999)*]. Die Zeitauflösung der verwendeten Analysenmethode liegt bei ca. einer Stunde. Davon entfallen ca. 10 min auf die Thermodesorption und 47 min auf den chromatographischen Lauf. Während der Chromatographie wird 40 min lang die nächste Probe im TDS angereichert. Für die detaillierte Beschreibung der einzelnen Schritte soll hier auf die Arbeiten von *Folkers (2001)* und *Heiden et al. (2003)* verwiesen werden.

4.5 Aufbau der Permeationsquellen zur Dosierung der Spurenstoffe

Für die Dosierung der zu untersuchenden Stoffe zur Kammerluft wurden die an der Pflanzenkammer vorhandenen Permeationsquellen benutzt [*Folkers (2001)*, *Heiden (1995)* und *Schuh et al. (1996)*].

Die Quellen wurden ausschließlich aus Glas und Teflonbauteilen gefertigt, da z.B. Terpene an Metalloberflächen zersetzt werden. Die Permeationsquellen bestehen aus doppelwandigem Glas und werden durch einen Thermostaten auf 25 °C temperiert. Die reinen Verbindungen werden in braune Glasgewindeflaschen (Volumen = 4 mL) eingefüllt und diese durch einen Deckel mit zwei Dichtungen verschlossen. In diese Dichtungen werden Löcher gebohrt, deren Größe und Anzahl die Abdampftrate der eingefüllten Stoffe bestimmt. Die Gewindeflaschen werden in die Permeationsquellen eingesetzt und durch einen Deckel luftdicht verschlossen. Durch die Quellen strömt reiner Stickstoff, nur die Quelle für den internen Standard wird mit vorgereinigter Aussenluft durchströmt. Am Deckel der Quellen ist ein T-Stück aus Glas angebracht. Ein Teil des Luftstroms gelangt über eine Kapillare in den ersten Mischer und wird dort durch einen Fluss von ca. 1 L/min verdünnt. Der Großteil wird durch ein mit einem Nadelventil bestückten Ausgang verworfen. Von der ersten Mischkammer wird das Gasgemisch in eine zweite Mischkammer geführt, in der der Fluss während der Versuche von 50 L/min bis 100 L/min variiert wird. Durch Messung aller Flüsse und Wägungen der Gefäße in regelmäßigen Zeitabständen kann so die jeweilige Konzentration der Verbindungen am Kammereingang bestimmt werden.

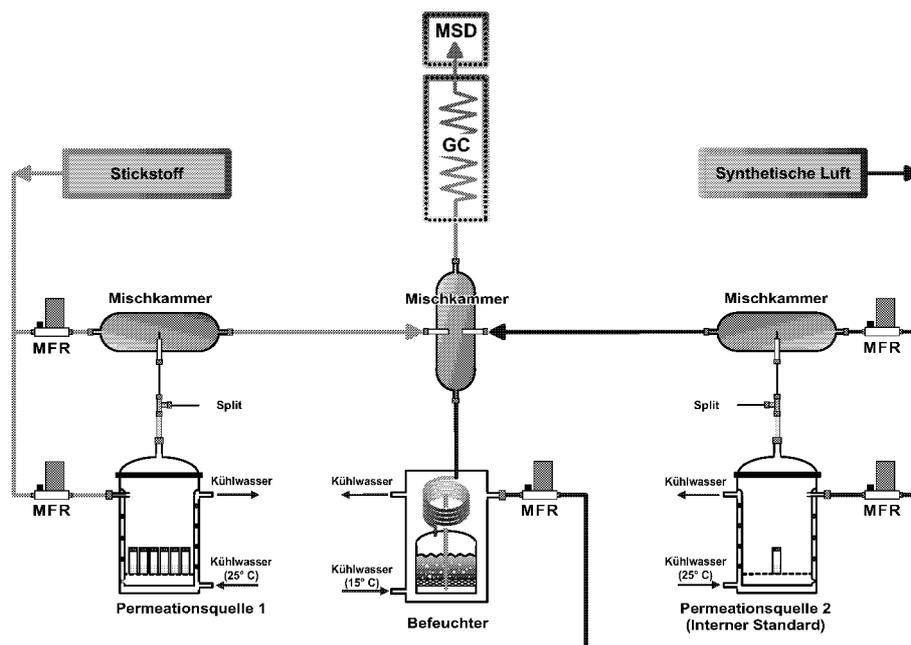


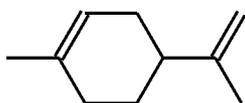
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Permeationsquellen und des Dosiersystems

4.6 Zur Untersuchung der Aufnahme von VOC durch Pflanzen eingesetzte Verbindungen

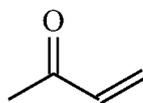
Die Aufnahme von flüchtigen organischen Verbindungen durch Pflanzen wurden bisher kaum untersucht. Für die Versuche wurden Verbindungen gewählt, welche von Pflanzen selber emittiert werden können, also auch natürlicherweise in der Umgebung von Pflanzen auftreten (Tabelle 4). Einige Verbindungen wurden in deuterierter Form eingesetzt (Acetaldehyd, Aceton, Ethanol, Methanol), um eine Aufnahme von der Emission unterscheiden zu können. Sie wurden in die Quellen (Abbildung 5) eingesetzt:

Tabelle 4: Zur Untersuchung der Aufnahme von VOC durch Pflanzen eingesetzte Verbindungen

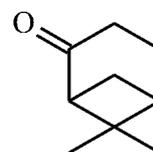
Substanz	Summenformel	zur Quantifizierung verwendete Ionenspur m/z
Acetaldehyd (D6)	C_3D_6O	46
Aceton (D6)	C_3D_6O	46
Decan	$C_{10}H_{22}$	57
Ethanol (D6)	C_2D_6O	49
Hexanal	$C_6H_{12}O$	56
(E)-3-Hexenol	$C_6H_{12}O$	67
Isopren	C_5H_8	67
Limonen	$C_{10}H_{14}$	68
Methanol (D4)	CD_4O	35
Methylvinylketon	C_4H_6O	70
Nopinon	$C_9H_{14}O$	83
Octanal	$C_8H_{16}O$	57



Limonen



MVK



Nopinon

Abbildung 6: Strukturformeln von Limonen, Methylvinylketon und Nopinon

4.7 Bestimmung der Blattfläche

Die Blattfläche wurde bei allen Versuchen vor und nach dem Experiment bestimmt. Hierzu wurden die Blattumrisse auf Transparentpapier mit bekanntem Papiergewicht übertragen, das Papier wurde ausgeschnitten und gewogen. Durch eine einfache Umrechnung erhält man die einseitige Blattfläche.

Für die Zeit während des Experimentes wurde die aktuelle Blattfläche durch lineare Interpolation bestimmt. Nach *Rockel* (1997) ist die Zunahme allerdings nicht linear sondern exponentiell. Für langsam wachsende Pflanzen und einer Versuchsdauer von bis zu drei Wochen ergibt sich bei der Verwendung der linearen Interpolation ein Fehler von maximal 7 % auf. Bei schnell wachsenden Pflanzen ist der Fehler größer. Er wurde für die Sonnenblumen dieses Versuches auf maximal 10 % geschätzt, da sie nur ca. 1,5 bis 2 Wochen in der Kammer verblieben. Zur Berechnung der Aufnahmeraten wurde die Blattfläche und der Luftfluss durch die Kammer als Normierungsgrößen herangezogen, der Fehler der Blattfläche geht daher direkt in den Gesamtfehler der Messungen ein.

4.8 Bestimmung der Stoffflüsse Pflanze - Atmosphäre

Zur Bestimmung der Flüsse zwischen Pflanze und Atmosphäre müssen die Konzentrationen der Spurengase am Ein- und Ausgang der Pflanzenkammer bestimmt werden. Als interner Standard wurde in den Versuchen Decan eingesetzt; das Mischungsverhältnis wurde analog zu den zu messenden Verbindungen auf einige ppb eingestellt und berechnet sich für Standardbedingungen aus den Wägedifferenzen und Flussmessungen für eine Substanz x entsprechend der Gleichung :

$$[X]^{Kal} = \frac{\frac{\Delta m_x}{\Delta t} \cdot \frac{F_M}{F_M + F_V}}{(F_M + F_Z + F_{Std}) \cdot Mr_x \cdot \frac{p^\circ}{R \cdot T^\circ}} \quad (21)$$

$[X]^{Kal}$	= Mischungsverhältnis der Substanz x im Kalibrationsstandard
Δm_x	= Massendifferenz der Substanz x zwischen zwei Wägungen
Δt	= Zeitdifferenz zwischen den Wägungen
F_M	= Fluß aus der Quelle in den Mischer
F_V	= Verworfenener Fluss aus der Quelle
F_Z	= Verdünnungsfluss
F_{STD}	= Gesamtfluss aus der Quelle 2 (interner Standard)
M_{r_x}	= Molmasse der Substanz x
R	= Gaskonstante
T°	= Standard-Temperatur (298 K)
p°	= Standard-Druck (1013 hPa)

Das Mischungsverhältnis in der Probe berechnet sich unter Berücksichtigung des internen Standards entsprechend der Gleichung :

$$[X]^{Probe} = \frac{A_{STD}^{Kal} \cdot A_x^{Probe}}{A_{STD}^{Probe} \cdot A_x^{Kal}} \cdot \frac{[STD]^{Probe} \cdot [x]^{Kal}}{[STD]^{Kal}} \cdot \frac{V^{Kal}}{V^{Probe}} \quad (22)$$

$[X]^{Probe}$	= Mischungsverhältnis der Substanz x in der analysierten Probe
A_{STD}^{Kal}	= Fläche des internen Standards bei der Kalibration
A_x^{Probe}	= Fläche der Substanz x bei der Analyse der Probe
A_{STD}^{Probe}	= Fläche des internen Standards bei der Analyse der Probe
A_x^{Kal}	= Fläche der Substanz x bei der Kalibration
$[STD]^{Probe}$	= Mischungsverhältnis des internen Standards bei der Analyse der Probe
$[i]^{Kal}$	= Mischungsverhältnis der Substanz x bei der Kalibration
$[STD]^{Kal}$	= Mischungsverhältnis des internen Standards bei der Kalibration
V^{Kal}	= Angereichertes Volumen bei der Kalibration
V^{Probe}	= Angereichertes Volumen bei der Analyse der Probe

4.9 Verfahrenskenngrößen

4.9.1 Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden in dieser Arbeit nicht untersucht, sind aber mit dem verwendeten System bereits durch *Folkers* (2001) bestimmt worden. Die Bestimmung erfolgte durch wiederholtes Analysieren des feuchten Kalibrationsstandards und ergab eine Reproduzierbarkeit besser 5 %. Da die Reproduzierbarkeit mit steigender Konzentration besser wird und in den Versuchen hohe Konzentrationen zugegeben wurden, wird für die im weiteren folgenden Fehlerrechnungen ein maximaler Fehler des Messsystems von 5 % angenommen. Dies kann durch die Kontrolle der Variabilität der Eingangsmessungen bestätigt werden, da auch sie eine Standardabweichung von maximal 5 % aufweisen.

Auch die Nachweisgrenze für einige Verbindungen wurde bereits in der Arbeit von *Folkers*

(2001) bestimmt. Als Nachweisgrenze wird die 3-fache Standardabweichung des Detektorrauschens benutzt. Es ergab sich für die meisten Verbindungen eine Nachweisgrenze im Bereich von wenigen ppt, d.h. die bei den Versuchen eingestellten Mischungsverhältnisse von 1 bis zu 30 ppb lagen deutlich über der Nachweisgrenze für diese Substanzen.

4.9.2 Berechnung des Fehlers des Kalibrationsstandards

Das Mischungsverhältnis der Substanz X im Kalibrationsstandard $[X]^{Kal}$ wird entsprechend Gleichung 21 berechnet. Da es sich bei den Fehlern der zur Berechnung des Mischungsverhältnis benutzten Größen um statistische Fehler handelt, berechnet sich der Gesamtfehler nach der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung (Formel 23) aus den einzelnen Fehlern, die entweder bestimmt oder abgeschätzt werden können.

$$\sigma_f = \sqrt{\sum_{j=1}^k \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot \sigma_{x_j} \right)^2} \quad (23)$$

Die Größen M_{r_x} , p° , R und T° besitzen keinen oder vernachlässigbare Fehler. In Tabelle 5 sind die Einzelfehler aufgeführt, die bei der Berechnung berücksichtigt werden. Bei der Messung der Flüsse ist die Standardabweichung kleiner 3 % [Tabelle 5], daher wird für sie in der Berechnung ein Fehler von drei Prozent angenommen. Der Gesamtfehler des Mischungsverhältnisses der Substanz X im Kalibrationsstandard ergibt sich zu 5,6 %.

Tabelle 5: Einzelfehler der Größen, die bei der Berechnung der Mischungsverhältnisse des Kalibrationsstandards benötigt werden.

Größe	typischer Wert	typischer Fehler	typischer Fehler/ %
Δm_x^\dagger	65 mg	50 μg	0,08
Δt^\dagger	$6 \cdot 10^5$ min	300 s	0,05
F_v^\ddagger	400 mL min ⁻¹	12 mL min ⁻¹	3,0
F_M^\ddagger	100 mL min ⁻¹	3 mL min ⁻¹	3,0
$\frac{F_M}{F_M + F_v}$			5,0
F_Z^\dagger	50 L min ⁻¹	1,5 L min ⁻¹	3,0
F_{Std}^\ddagger	40,0 mL min ⁻¹	0,8 mL min ⁻¹	2,0

[†] Fehler kann vernachlässigt werden.

[‡] Fehler entsprechend der Spezifikation der verwendeten Massenflussregler

4.9.3 Berechnung des Fehlers der Mischungsverhältnisse in der Probe

Die Mischungsverhältnisse der eingesetzten Verbindungen ergeben sich unter Berücksichtigung des internen Standards entsprechend Gleichung 22. Der Fehler der Mischungsverhältnisse berechnet sich entsprechend der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung (Formel 23) aus den Fehlern der einzelnen Größen, für die typische Werte in Tabelle 6 aufgeführt sind. Das Adsorptionsvolumen V^{Probe} und V^{Kal} wird durch den Probennahmefluss und das entsprechende Zeitintervall bestimmt. Auch der Probennahmefluss wird mit einem Massenflussregler gesteuert und besitzt einen Fehler von 3 %. Damit ist der Fehler des Flusses deutlich größer als der Fehler der Zeitmessung. Der Fehler der Zeitmessung kann daher vernachlässigt werden.

Für die Bestimmung des Mischungsverhältnisses ergibt sich entsprechend der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung (Formel 23) ein Gesamtfehler für das bestimmte Mischungsverhältnis einer Substanz X in der Probe von $\sigma([X]^{\text{Probe}}) = 15\%$.

Tabelle 6: Bei der Berechnung des Mischungsverhältnisses der Substanz X berücksichtigter Einzelfehler der Größen

Größe	Fehler/ %
$A_{\text{STD}}^{\text{Kal} \dagger}$	5,0
$A_{\text{STD}}^{\text{Probe} \dagger}$	5,0
$A_x^{\text{Kal} \dagger}$	5,0
$A_x^{\text{Probe} \dagger}$	5,0
$[\text{STD}]^{\text{Probe} \ddagger}$	5,6
$[x]^{\text{Kal} \ddagger}$	5,6
$[\text{STD}]^{\text{Kal} \ddagger}$	5,6
V^{Probe}	3,0
V^{Kal}	3,0

[†] Die Fehler des Systems werden aus der Reproduzierbarkeit der Messungen abgeschätzt. Die Reproduzierbarkeit bei hohen Konzentrationen ist besser als 5 %, daher wurde als maximaler Fehler des Messsystems ein Wert von 5 % angenommen.

[‡] Die Fehler wurden nach Formel 21 und 22 berechnet.

5 Versuchsdurchführung

In einem ersten Schritt wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen zusammen in eine Quelle gestellt. Da es bei einigen Verbindungen zu einer Gewichtszunahme kam (leichtflüchtigere Verbindungen haben sich wahrscheinlich in diesen Verbindungen gelöst), wurde in den folgenden Versuchen jeweils eine Substanz in eine Permeationsquelle eingesetzt, so dass mit vier Quellen eine Untersuchung von vier Verbindungen pro Versuch möglich war.

Tabelle 7: Versuchsdurchführung

1	Versuche mit mehreren Verbindungen in einer Quelle
2	Versuche mit je einer Verbindung pro Quelle
3	Bestimmung möglicher Wandverluste, Photolyse und Verluste durch Oxidation
4	Bestimmung der Querempfindlichkeiten und Stabilität der Quellen
5	Lichtversuche

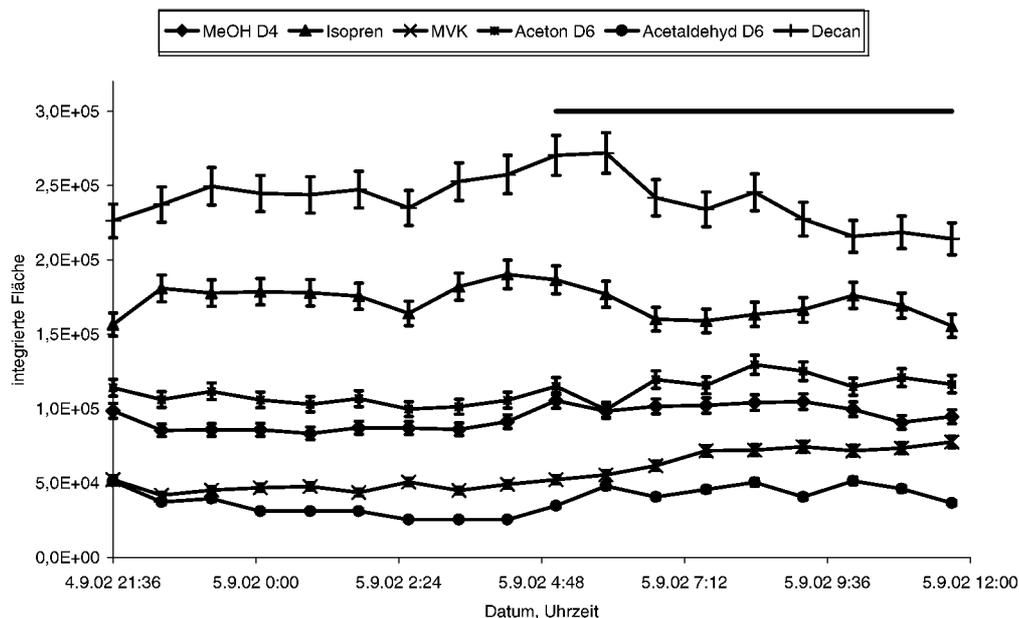


Abbildung 7: Zeitverlauf der integrierten Flächen der Verbindungen des ersten Versuches, Licht als Balken (5:00 - 17:00 Uhr), GC-Messungen am Kammerausgang, vier Sonnenblumen, Fehlerbalken geben einen Fehler von 5 % wieder

Für den ersten Versuch ist zwar keine Angabe der Konzentrationen möglich, aufgrund des beobachteten Zeitverlaufes kann jedoch eine Aussage über die Aufnahme der Stoffe gemacht werden, da nur geringe Schwankungen der integrierten Flächen auftraten. Da die Flächen einer bestimmten Konzentration entsprechen und im Rahmen der Reproduzierbarkeit etwa konstant blieben, waren für diese Verbindungen keine Konzentrationsänderungen im Verlauf eines Tages erkennbar (Abbildung 7).

Zu Beginn eines Versuches wird am Kammereingang die Konzentration der zugesetzten Stoffe bestimmt. Danach wird die Konzentration der Verbindungen am Kammerausgang bestimmt und am Ende einer Messreihe wieder am Eingang gemessen. Weichen die Mittelwerte am Eingang vor und nach der Messreihe voneinander ab, so wird für die Differenzbildung zwischen Ein- und Ausgang ein durch lineare Interpolation bestimmter, theoretischer Wert benutzt.

Da die Konzentrationen von Hexanal, (E)-3-Hexenol, Octanal, Nopinon am Kammerausgang einen deutlichen Tagesgang aufwiesen, wurden vier Versuche mit unterschiedlichen Pflanzen und Konzentrationen durchgeführt und so die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüft.

Insgesamt wurden während der Versuche 16 Sonnenblumen (*Helianthus annuus L.*) eingesetzt, maximal vier Sonnenblumen pro Versuch. Beschränkend für die Dauer eines Versuches ist hier die Blattfläche der Pflanzen. Wird sie zu groß, kommt es durch die Transpiration der Pflanzen in der Kammer zur Kondensation von Wasser. Wasserlösliche Verbindungen könnten sich in diesem Wasser lösen. Die Konzentrationsdifferenz zwischen Ein- und Ausgang sind dann nicht mehr eindeutig auf eine Aufnahme durch die Pflanzen zurückzuführen. Aus diesem Grund wurden die Pflanzen nach ca. 1,5 Wochen ausgetauscht. Durch die Variation der Flüsse durch die Kammer (50 bis 100 L/min) und des Splits der Quellen konnten Substanzkonzentrationen zwischen 1 und ca. 30 ppb in der Pflanzenkammer vorgegeben werden.

Am Anfang und Ende einer Versuchsreihe wurden die Emissionen Pflanzen ohne Zugabe zusätzlicher Verbindungen gemessen. Die von den Pflanzen emittierten Verbindungen wurden quantifiziert und auf Änderungen ihrer Emissionsraten überprüft.

6 Ergebnisse

6.1 VOC ohne Konzentrationsänderungen

Der Zeitverlauf der am Kammerausgang gemessenen Konzentrationen einiger zugesetzter Verbindungen wies im Verlauf von mehreren Tagen keine systematischen Variationen der Konzentration auf. Der Verlauf zeigt keinen Tagesgang, insbesondere ist keine Erniedrigung der Konzentration während der Beleuchtungsphase zu beobachten.

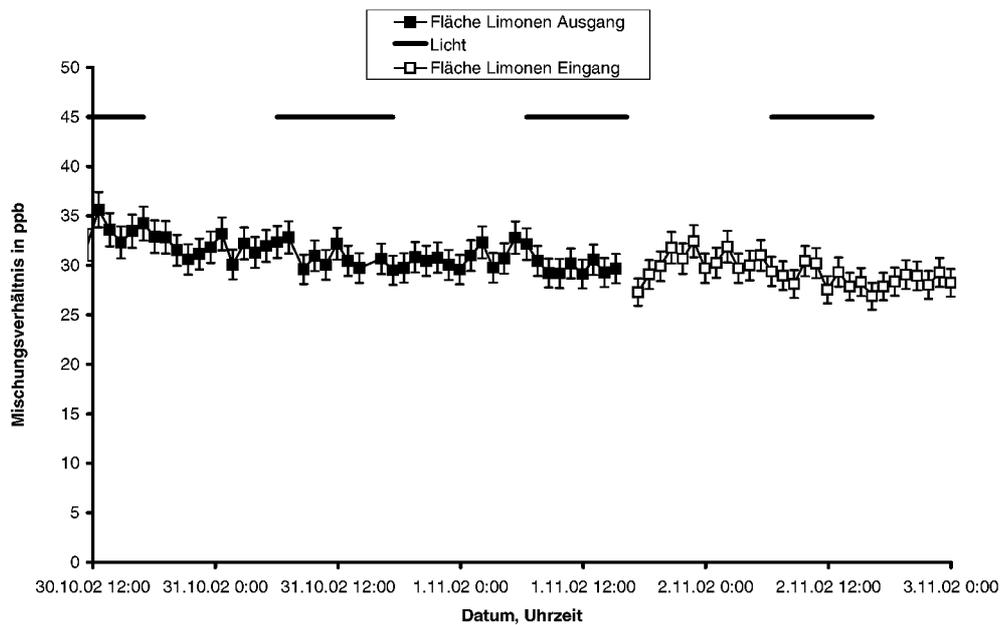


Abbildung 8: Zeitverlauf der Konzentrationen von Limonen über drei Tage mit normalem Lichtcyclus (5:00 - 17:00 Uhr), gemessen am Kammerausgang bis 1.11 ca. 18:00 Uhr, ab dann Eingang; drei Sonnenblumen; Fehlerbalken stellen einen Fehler von 5 % dar

In Abbildung 8 ist stellvertretend für diese Verbindungen der Zeitverlauf der am Kammerein- und ausgang gemessenen Konzentrationen von Limonen dargestellt. Bei acht der zwölf eingesetzten Verbindungen konnte keine Aufnahme durch die Pflanzen festgestellt werden. Die Aufnahme der vier Verbindungen, die eine Konzentrationsveränderung mit Tagesgang aufwiesen, wurden in weiteren Versuchen genauer untersucht.

Tabelle 8: Standardabweichungen der Konzentrationen am Kammerausgang für die Verbindungen ohne Tagesgang bei den Messungen von Versuch 1

Substanz	Standardabweichung σ in %	Substanz	Standardabweichung σ in %
Acetaldehyd (D6)	4	Aceton (D6)	5
Decan	7	Ethanol (D6)	5
Isopren	7	Limonen	4
Methanol (D4)	4	Methylvinylketon	7

6.2 VOC mit Konzentrationsänderungen

Für den Zeitverlauf der Konzentrationen der Verbindungen (E)-3-Hexenol, Hexanal, Noninon und Octanal zeigte sich ein deutlicher und systematischer Tagesgang. In Abbildung 9 ist stellvertretend der Verlauf der Konzentrationen von Hexanal und (E)-3-Hexenol über einen Zeitraum von drei Tage aufgetragen. Gemessen wurde am Kammerausgang bei einer PAR von $480 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ am Tag und einer PAR von $0 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ in der Nacht. Bei Hexanal kam es zu Veränderungen im Mischungsverhältnis von ca. 25 ppb in der Nacht und ca. 12 ppb am Tag. Auch (E)-3-Hexenol zeigte eine Nacht/Tag - Variation der Mischungsverhältnisse in ähnlicher Größenordnung. Zur Variation des Leitwertes von

Tabelle 9: Variation der Lichtintensität zur Variation der Leitwerte von Wasser

Datum	Uhrzeit	Lichtintensität in $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
16.09	12:00	480
17.09	12:00	240
18.09	12:00	120
19.09	12:00	40

Wasser wurden Lichtintensitäten in der Kammer variiert (siehe Tabelle 9). Berechnet man die Leitwerte der Verbindungen bei den unterschiedlichen Lichtintensitäten nach Formel 16 und trägt sie gegen den Leitwert von Wasser auf, so ergibt sich für Hexanal die in Abbildung 11 dargestellte Abhängigkeit. Die Steigung sollte entsprechend Gleichung 19

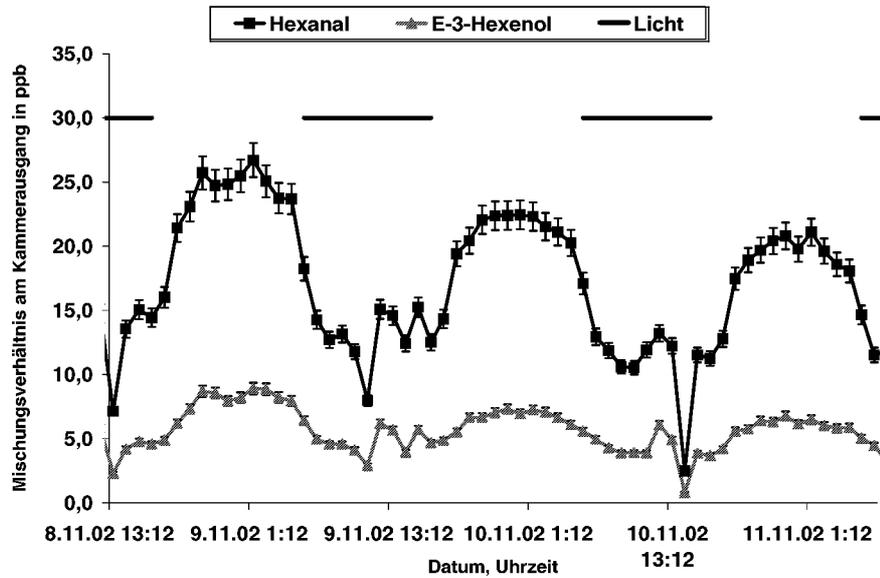
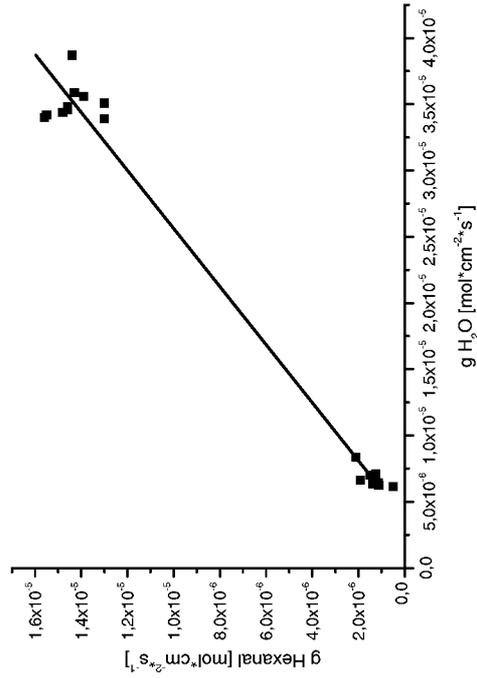
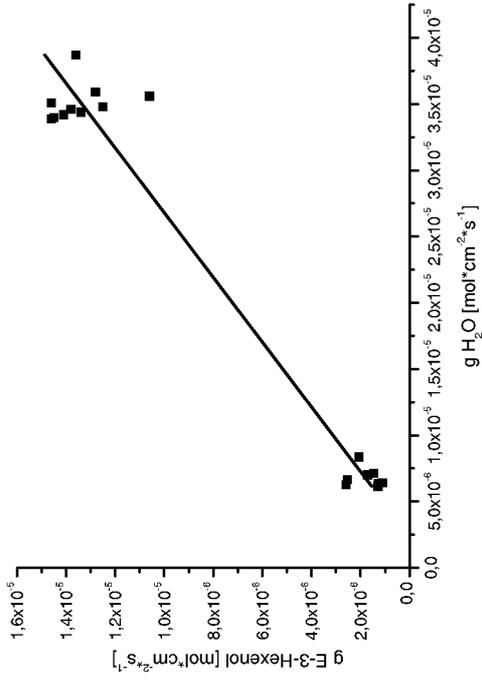


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Hexanal und (E)-3-Hexenol über drei Tage; normaler Beleuchtungszyclus (5:00 Uhr - 17:00 Uhr) gemessen am Kamerausgang; Fehlerbalken 5 %, die Balken zeigen die Beleuchtungsphase (am Tag $PAR = 480 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)

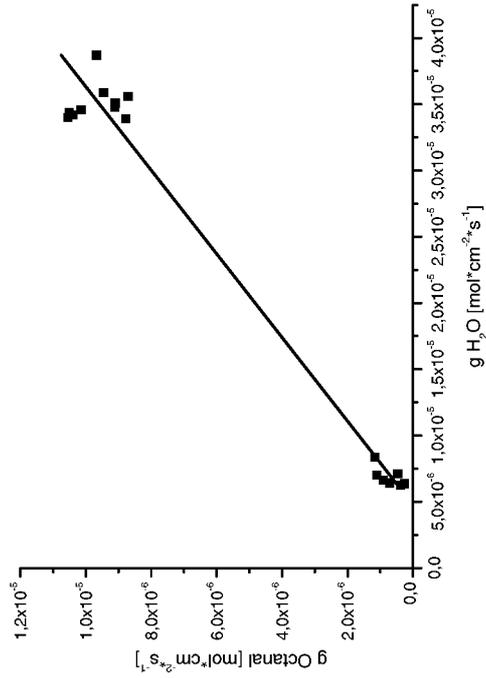
das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten, bzw. das Verhältnis der Wurzel der molaren Massen ergeben. Im gezeigten Beispiel beträgt die Steigung allerdings 0,6, was für Hexanal wahrscheinlich auf eine Querempfindlichkeit gegenüber Wasser zurückgeführt werden kann. Enthält die zu messende Probe viel Wasser, kann dies im MSD zu einer Abnahme der Empfindlichkeit führen. Aus diesem Grund wurden alle folgenden Messungen auf dem "Terpen GC" durchgeführt, der keine Querempfindlichkeiten gegenüber Wasser besitzt. Trägt man für diese Versuche die Leitwerte der Verbindungen gegen den Leitwert von Wasser auf, so ergeben sich die in Diagrammen 10(a) - (d) dargestellten Abhängigkeiten.



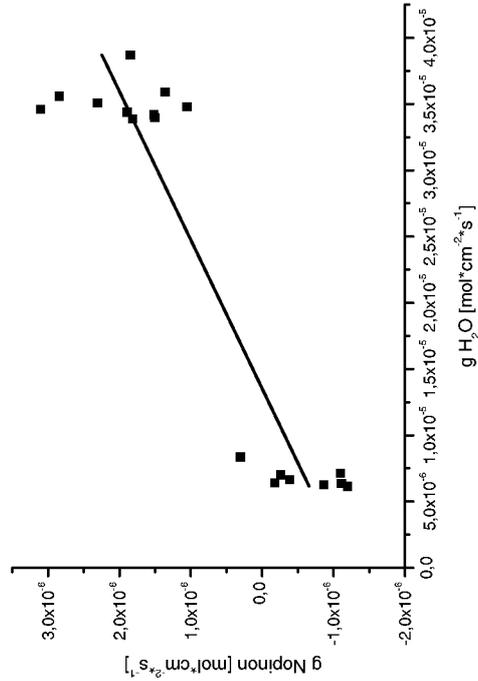
(a) Hexanal im steady state, $R^2 = 0,98$



(b) (E)-3-Hexenol im steady state, $R^2 = 0,96$



(c) Octanal im steady state, $R^2 = 0,98$



(d) Nopinon im steady state, $R^2 = 0,83$

Abbildung 10: Leitwerte der von den Sonnenblumen aufgenommenen Verbindungen aufgetragen als Funktion des Leitwertes von Wasser

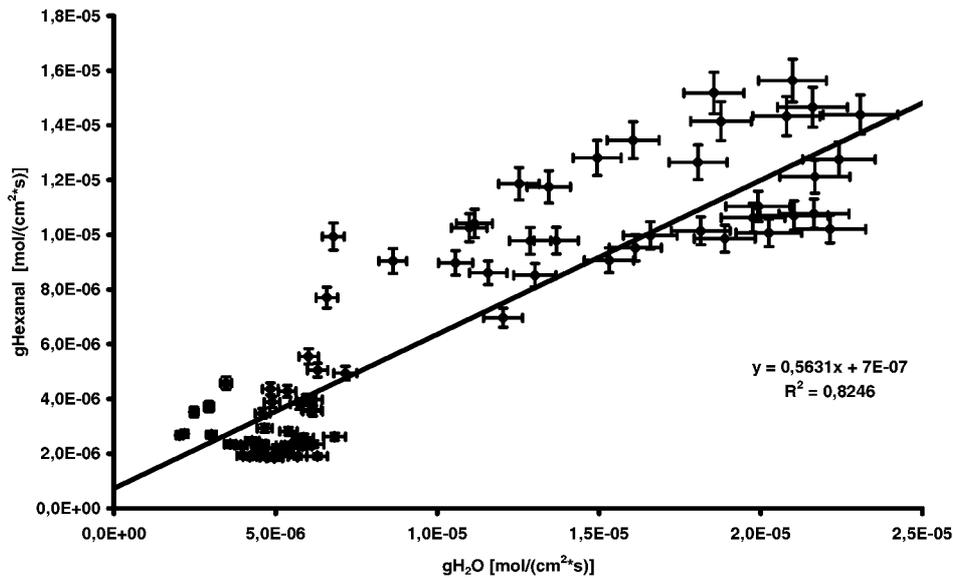


Abbildung 11: Leitwert von Hexanal in Abhängigkeit vom Leitwert von Wasser, normaler Beleuchtungszyklus (5:00 Uhr - 17:00 Uhr), gemessen am Kammerausgang, Fehlerbalken 5 %, PAR von 0 bis $480 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

7 Diskussion

7.1 Interpretation der beobachteten Konzentrationsänderungen von VOC in der Expositions-kammer

Die bei den Messungen tagsüber aufgetretenen Verluste der Verbindungen können unterschiedliche Gründe haben :

- Gasphasenreaktionen
- Wandraten und Querempfindlichkeiten
- Adsorption auf der Kutikula
- Aufnahme über die Stomata und Lösen im Wasser
- Aufnahme über die Stomata und Metabolisierung

7.1.1 Wandraten und Querempfindlichkeiten

Messungen zur Bestimmung von Wandraten und Photolyse werden in den Kammern ohne Pflanze bestimmt, Verluste der Substanz X durch Reaktionen mit Oxidantien werden abgeschätzt.

Befindet sich keine Pflanze in der Kammer, so gilt nach Gleichung 11:

$$V \cdot \frac{d[X]_A}{dt} = F_K \cdot ([X]_E - [X]_A) - \phi_W(X) \cdot A_W - [X]_A \cdot [Ox] \cdot k - V \cdot J(X) \cdot [X]_A \quad (24)$$

und im steady state:

$$F_K \cdot ([X]_E - [X]_A) = \phi_W(X) \cdot A_W + [X]_A \cdot [OX] \cdot k + V \cdot J(X) \cdot [X]_A \quad (25)$$

Bei Messungen der Luft der leeren Kammern (Abbildung 12) war die Differenz der Mischungsverhältnisse an Kammerein- und -ausgang ($[X]_E - [X]_A$) kleiner als 5 %. Die Variation lag damit etwa im Bereich der Reproduzierbarkeit der GC-MS-Messungen. Bei diesem Versuch wurden sowohl die Lichtintensität als auch der Wassergehalt zur Bestimmung von Photolysereaktionen, Wandraten und Querempfindlichkeiten in der Kammer variiert. Die Konzentrationen der untersuchten Verbindungen variierte nicht (Abbildung 12), lediglich die Änderung des Wassergehaltes führte zu Variationen (siehe (E)-3-Hexenol am 25.09. ca. 15:00 Uhr), die aber nach ca. zwei bis drei Stunden wieder stabil waren. Verluste durch Deposition der Substanzen an den Wänden so wie eine Querempfindlichkeit gegenüber dem Wassergehalt der Probe können daher ausgeschlossen werden.

7.1.2 Gasphasenverluste

Während der Messungen zur Aufnahme von VOC durch Pflanzen waren die Konzentrationen von O_3 und NO_2 unterhalb der Nachweisgrenze der Messgeräte. Die Ozonkonzentrationen waren unterhalb der Nachweisgrenze der Messgeräte.

Tabelle 10: Konzentrationsdifferenzen der Verbindungen zwischen Ein- und Ausgang an der leeren Kammer

Substanz	Eingang [ppt]	Ausgang [ppt]	Differenz ($[X]_E - [X]_A$) in %
(E)-3-Hexenol	403	389	3,5
Hexanal	3676	3700	- 1,0

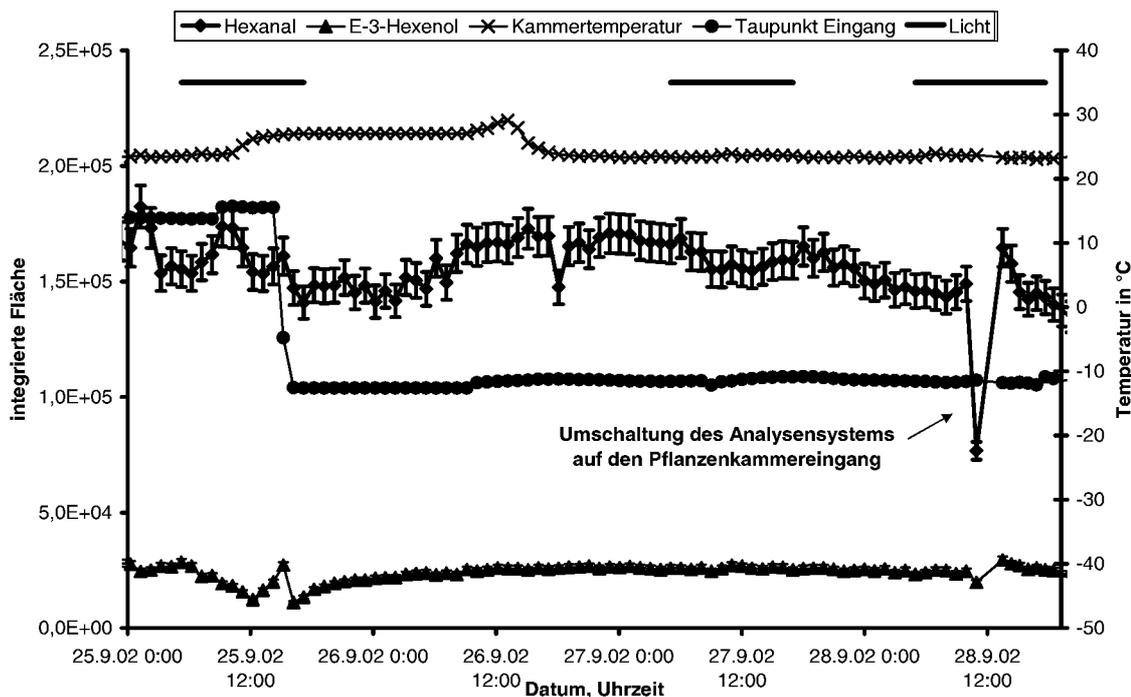


Abbildung 12: Zeitverlauf der Konzentrationen von Hexanal und (E)-3-Hexenol, sowie Kammertemperatur und Taupunkt

trationen ist daher kleiner als 2 ppb, die Konzentration des NO_2 kleiner als 200 ppt.

Bei den typisch verwendeten Aufenthaltsdauern der Luft in den Kammern ($t = \frac{V}{F_K}$) von 7 - 12 Minuten ergäben sich Verluste der hier untersuchten VOC durch Ozonolyse von weniger als 1 %. Diese Verluste sind zu klein um bei der vorhandenen Reproduzierbarkeit von Einzelmessungen bestimmt werden zu können.

Geht man von einer O_3 -Konzentration von 2 ppb ($5 \cdot 10^{10}$ Moleküle $\cdot \text{cm}^{-3}$) und einer NO_2 -Konzentration von 200 ppt ($5 \cdot 10^9$ Moleküle $\cdot \text{cm}^{-3}$) aus, so kann man bei einer Aufenthaltsdauer von maximal 12 min. und einer Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von $3,2 \cdot 10^{-17}$ Moleküle $\cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Atkinson und Arey (1998)] die maximale NO_3 -Konzentration berechnen. Im Vergleich zu den bei den Messungen eingesetzten Mischungsverhältnissen von bis zu 30 ppb ist diese Konzentration von NO_3 mit 0,2 ppt

vernachlässigbar klein. Verluste durch Reaktionen der VOC mit NO_3 sind daher ebenfalls vernachlässigbar.

Verluste durch Reaktionen der zugegebenen VOC mit OH sind prinzipiell nicht auszuschließen. Abschätzen kann man den Verlust durch die Reaktion mit OH über den Vergleich des Konzentrationsverlaufs von Hexanal, welcher einen Tagesgang aufweist, mit dem des Limonens, der keinen Tagesgang zeigte. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Limonen mit OH-Radikalen ist fast sechs mal so groß wie die von Hexanal (siehe Tabelle 1). Damit lässt sich eine Reaktion von Hexanal mit OH ausschließen.

7.1.3 Adsorption auf der Kutikula

Die Aufnahme von VOC durch die Kutikula ist schon in einigen Arbeiten untersucht worden. So untersuchten *Welke et al.* (1998) die Verteilung zwischen Gasphase und der Kutikula von Tomatenpflanzen (*Lycopersicon esculentum* Mill. cultivar *vendor*) mit 50 unterschiedlichen VOC. 12 der eingesetzten Verbindungen wurden in der Kutikula adsorbiert. Bei den Versuchen wurden die abgetrennten Kutikula in Glasgefäßen mit VOC exponiert und gewartet, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der in der Kutikula adsorbierten Verbindung eingestellt hatte.

Bei einem angenommenen Blattflächenindex (LAI) von 23, einer Kutikuladicke von $1 \mu\text{m}$ und einer Dichte der Kutikula von $1100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ berechneten *Welke et al.* (1998) eine Sorption von 1,6 g der 12 untersuchten Verbindungen auf 1 km^2 mit Vegetation bedeckter Fläche.

Cornejo et al. (1999) untersuchten sechs Pflanzenspezies auf ihre Möglichkeit der Aufnahme von Benzol, Trichlorethylen (TCE) und Toluol aus der Gasphase. Ihre Versuche zeigten eine Abhängigkeit der Aufnahme von der Pflanzenart sowie von der Substanz. Die Aufnahme von Benzol wurde bei allen Pflanzen beobachtet und lag bei einer Exposition mit einer Benzolmenge von $108 \mu\text{g}$ und einem Versuchszeitraum von 24 h zwischen 1,0 und $8,5 \mu\text{g}$ pro g Blatt. Die Aufnahme betrug bei den verschiedenen Pflanzen zwischen 10 und 95 % der applizierten Benzolmenge.

Einige gasförmige Verbindungen können also auf der lipophilen Kutikula deponiert werden. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen adsorbierter Substanz auf der Kutikula

und gasförmiger Substanz in der Luft ein. Das Gleichgewicht kann durch einen Verteilungskoeffizienten beschrieben werden:

$$K_{M_{X_a}} = \frac{C_{MX}}{C_a} \quad (26)$$

C_{MX}	= Konzentration in der Kutikula [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
C_a	= Konzentration in der Gasphase [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Spezifische Masse der Kutikula:	= $1100 \text{ kg}/\text{m}^3 \approx 1 \text{ kg}/\text{L}$
Dicke der Kutikula	= $1 \mu\text{m}$

Unter Annahme einer bei den Versuchen typischen einseitigen Gesamtblattfläche von ca. 2000 cm^2 in der Kammer und einer (E)-3-Hexenol-Mischungsverhältnis von 10 ppb ($41,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) kann die maximale Aufnahme der Stoffe durch die Kutikula nach Gleichung 26 berechnet werden. Als Wert für $K_{M_{X_a}}$ wird 33000 (= $K_{M_{X_a}}$ von 1-Hexanol, [Welke *et al.* (1998)]) für die Berechnung benutzt, da der Wert für (E)-3-Hexenol nicht bestimmt wurde. Für C_{MX} ergibt sich somit:

$$C_{MX} = K_{M_{X_a}} \cdot C_a = 33000 \cdot 41,7 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 1,4 \text{ g}/\text{kg Kutikula} \quad (27)$$

Bei einer Masse der Kutikula von 0,22 g können nach Gleichung 26 also ca. 0,3 mg (E)-3-Hexenol auf der Kutikula adsorbiert werden.

Mit den von Welke *et al.* (1998) angegebenen Werten (s.o.) ergibt sich für (E)-3-Hexenol nach Gleichung 26 eine Aufnahme von ca. 32 g pro km^2 mit Vegetation bedeckter Bodenfläche. Da die anderen Verbindungen in ähnlichen Konzentrationen vorliegen und der $K_{M_{X_a}}$ von 1-Hexanol einen Maximalwert darstellt [vgl. Riederer *et al.* (2002)], kann die Aufnahme über die Kutikula nicht den beobachteten Tagesgang (vgl. Abbildung 9) erklären.

Die Verluste von Hexanal, (E)-3-Hexenol, Nopinon und Octanal können somit nicht durch eine Adsorption auf der Kutikula erklärt werden.

7.1.4 Aufnahme durch Lösen in Wasser

Da einige Verbindungen einen deutlichen Tagesgang der Konzentrationen aufwiesen und die Leitwerte der Substanzen gut mit der stomatären Öffnungsweite korrelierten, liegt als Mechanismus der Aufnahme der Verbindungen die Aufnahme über die Stomata nahe. Es muss dabei zwischen Aufnahme und Metabolisierung unterschieden werden. Es galt daher

zu klären, ob es sich bei dieser Aufnahme um das Lösen der Verbindungen im Wasser des Blattes oder um eine Aufnahme mit anschließender Metabolisierung handelt.

Tabelle 11: Henry-Konstanten, Konzentrationen in der Kammer, Stoffmenge an im Blatt gelösten Substanzen bei einer typischen Gesamtblattfläche von 2000 cm^2

Substanz	Henry-Konstante [mol/L · atm]	Konzentration in der Kammer [ppb]	maximal im Pflanzenblatt gelöste Menge [μg]
(E)-3-Hexenol	$8,31 \cdot 10^{-5} \dagger$	10	1,69
Hexanal	$3,63 \cdot 10^{-4} \dagger$	20	0,77
Octanal	$8,71 \cdot 10^{-4} \dagger$	30	0,61

\dagger Genäherte Henry-Konstante aus Yaffe et al. (2002)

\ddagger Genäherte Henry-Konstante von (E)-2-Hexenol zur Berechnung aus Yaffe et al. (2002) benutzt.

Löst sich ein Stoff nur im Wasser der Atemhöhle, so stellt sich nach einer bestimmten Zeit ein Gleichgewichtszustand ein. Dieser Gleichgewichtszustand einer Substanz ist durch die Henry - Konstante (H) gegeben. Unter der Annahme, dass das gesamte Blatt nur aus Wasser besteht (ein Sonnenblumenblatt hat ein Flächengewicht von 40 mg/cm^2), kann bei einer bekannten Konzentration der Gleichgewichtszustand, berechnet werden.

Tabelle 12: Stoffflüsse durch die Blattoberfläche; beobachtete Aufnahmerate; Gesamtblattfläche in der Kammer = 2000 cm^2

Substanz	Fluss [mol/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)]	Fluss [$\mu\text{g/s}$]	Aufnahmerate [mg/12h]
(E)-3-Hexenol	$2 \cdot 10^{-13}$	0,04	1,7
Hexanal	$5 \cdot 10^{-13}$	0,1	4,3
Octanal	$4 \cdot 10^{-13}$	0,1	4,4
Nopinon	$1 \cdot 10^{-13}$	0,03	1,2

Tabelle 11 zeigt die so gelöste Menge in μg pro 2000 cm^{-2} Blattfläche. Bei Substanzflüssen von etwa $10^{-13} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ (Tabelle 12) müsste die Aufnahme für alle Stoffe spätestens nach einer Minute beendet sein. Ein Abtransport der gelösten Verbindungen ist nach *Deinum et al.* (1995) möglich, beträgt aber nur ca. $0,05 \% \cdot \text{s}^{-1}$ der gelösten Verbindung

und ist daher vernachlässigbar. Da aber die Konzentrationsverringerung der beobachteten Verbindungen für die gesamte Tagphase annähernd konstant bleibt, kann auch das Lösen der Verbindungen im Wasser der Blätter den Tagesgang nicht erklären.

Die Aufnahme von Gasen über die Stomata kann mit der hier verwendeten Messmethode nur nachgewiesen werden, wenn die Substanz aufgenommen und metabolisiert wird. Löst sich die Substanz nur im Wasser in den Atemhöhlen und wird nicht metabolisiert, so stellt sich sehr schnell ein Gleichgewicht zwischen Aussenluft und gelöster Substanz in der Atemhöhle ein. Mit der zeitlichen Auflösung des analytischen Systems von ca. einer Stunde kann dieser Vorgang nicht festgestellt werden.

7.1.5 Stomatäre Aufnahme und Metabolisierung

Giese et al. (1994) untersuchten die Aufnahme von Formaldehyd durch Grünstauden (*Chlorophytum comosum L.*), Tabak (*Nicotiana tabacum L.* cv Bel B und Bel W3) und Sojabohnen (*Glycine max L.*). Die Grünstauden wurden 24 h mit gasförmigen ^{14}C -Formaldehyd bei einer Konzentration von $8,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^3$ inkubiert. 88 % der Markierung wurde in den Pflanzen in Form von organischen Säuren, Aminosäuren, freien Zuckern, Lipiden und in Zellwand-Bestandteilen wiedergefunden. Die Autoren vermuteten, dass Formaldehyd durch die Stomata der Pflanzen aufgenommen und durch Oxidation und anschließendem C1-Metabolismus in der Pflanze umgesetzt und in Form der oben genannten Verbindungen gespeichert wird.

Die meisten Pflanzen haben die Stomata tagsüber geöffnet und nachts geschlossen, da während der Beleuchtungsphase Photosynthese abläuft und Gaswechsel stattfinden muss, nachts hingegen in der Regel keine Photosynthese stattfindet. Für die Aufnahme von Gasen über die Stomata ergibt sich deshalb ein Tagesgang: tagsüber sind die Stomata geöffnet und Gaswechsel erfolgt; nachts sind die Stomata geschlossen und es findet wenig Austausch zwischen Pflanze und Atmosphäre statt.

Die stomatäre Aufnahme verschiedener Gase, wie Stickstoffdioxid (NO_2) und Ozon (O_3) ist bekannt (z.B. *Neubert et al.* (1993)).

7.2 Abhängigkeit der Aufnahme von der stomatären Öffnungsweite

In Abbildung 9 ist eine Abnahme der Konzentration ab ca. 5:00 Uhr morgens zu erkennen. Um 5:00 Uhr wird das Licht in der Kammer eingeschaltet und die Pflanze öffnet die Stomata. Der Zeitverlauf der Konzentrationen deutet auf eine Abhängigkeit der Aufnahme von der stomatären Öffnungsweite hin. Als Maß für die stomatäre Öffnungsweite kann der Leitwert von Wasser dienen, der sich nach Gleichung 20 berechnen lässt. Ist die Auf-

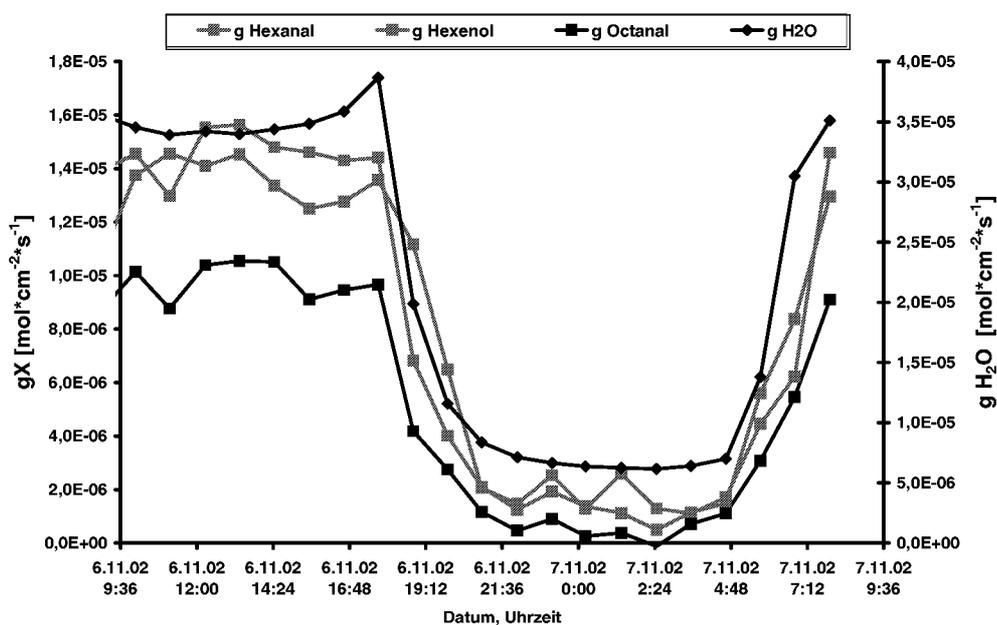


Abbildung 13: Leitwerte verschiedener VOC und Wasser in Abhängigkeit von der Zeit

nahme einer Substanz durch die stomatäre Öffnungsweite bestimmt, so muss ihr Leitwert parallel zum Leitwert von Wasser verlaufen. Dies ist für vier der gemessenen VOC der Fall (Abbildung 13). Um die Abhängigkeit der Aufnahme von der stomatären Öffnungsweite beurteilen zu können, werden die Leitwerte der Verbindungen gegen den Leitwert von Wasser aufgetragen. Eine gute Korrelation ist dann mit einer deutlichen Abhängigkeit von der stomatären Öffnungsweite gleichzusetzen. Hexanal, (E)-3-Hexenol, Octanal und Nopinon weisen eine Abhängigkeit der Aufnahme von der stomatären Öffnungsweite auf (z.B. für Hexanal siehe Abbildung 11). In den Diagrammen 10(a) - (d) sind nur die Werte

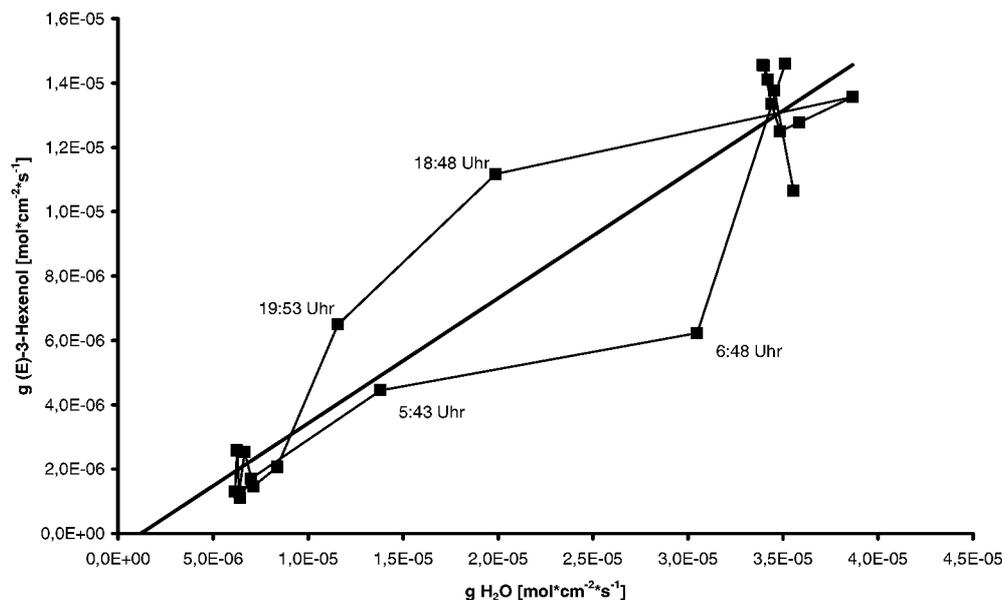


Abbildung 14: Auftragung aller Leitwerte eines Tages von (E)-3-Hexenol als Funktion des Leitwertes von Wasser, die Ausgleichsgerade entspricht der linearen Regression der Datenpunkte im steady state

im steady state für einen Zeitraum von 24 Stunden wiedergegeben, die kleineren Werte stellen die Leitwerte im dunkeln, die höheren die Leitwerte während der Beleuchtungsphase dar. Die Daten der Zeiträume zwischen 5:00 Uhr und 7:00 Uhr sowie zwischen 17:00 Uhr und 20:00 Uhr wurden nicht im steady state gemessen und sind daher nicht in den Abbildungen (10(a) - (d)) enthalten.

Trägt man diese Werte zusätzlich auf, so ergibt sich für (E)-3-Hexenol die in Abbildung 14 dargestellte Abhängigkeit.

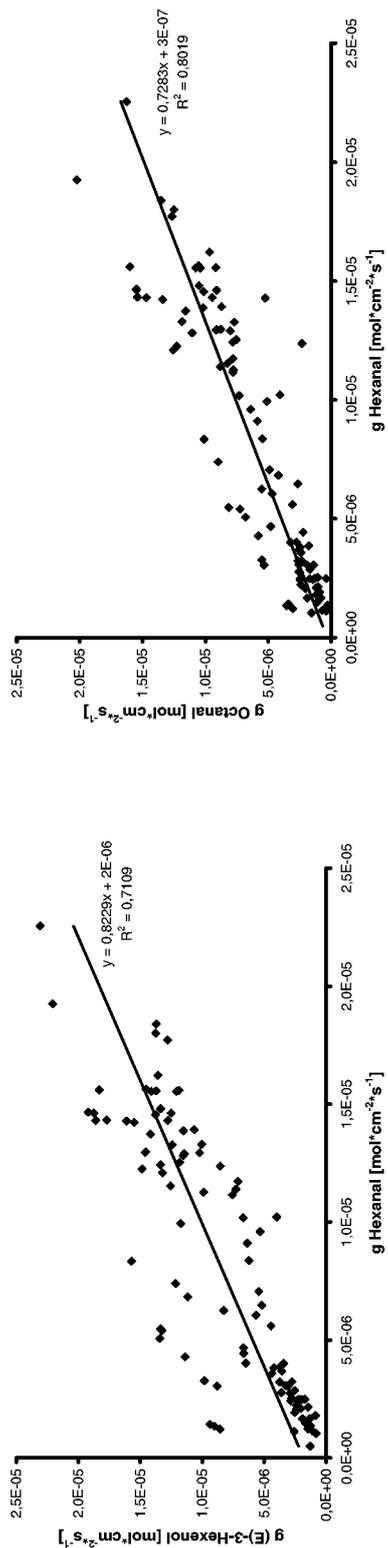
Morgens, bevor das Licht eingeschaltet wird, ist die Konzentration von (E)-3-Hexenol in der Kammer relativ hoch. Wenn die Spaltöffnungen sich öffnen, wird viel Substanz aufgenommen und die Konzentration in der Kammer sinkt. Von der Kutikula wird dann ein Teil der adsorbierten Stoffmenge wieder an die Gasphase abgegebenen. Wenn das Licht abends ausgeht, steigt die Konzentration wieder an, und es wird wieder mehr durch die Kutikula aufgenommen.

Aus Gleichung 18 ergibt sich, dass die Steigung der Geraden für die Messungen im steady state dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten entspricht. Wie in Tabelle 13 zu erkennen ist, liegen die Werte von Hexanal, (E)-3-Hexenol und Octanal sehr nahe an den maximal zu erwartenden Werten für eine stomatär limitierte Aufnahme. Für diese Verbindungen scheint die Aufnahme nur durch die stomatäre Öffnungsweite limitiert zu sein. Durch diese Übereinstimmung ist daher bei bekannten Leitwerten auch eine Abschätzung der Aufnahme anderer Substanzen möglich. Bei Nopinon ist demnach die Aufnahme nicht nur stomatär limitiert, sondern auch von anderen Widerständen (Mesophyll-Widerstand) abhängig.

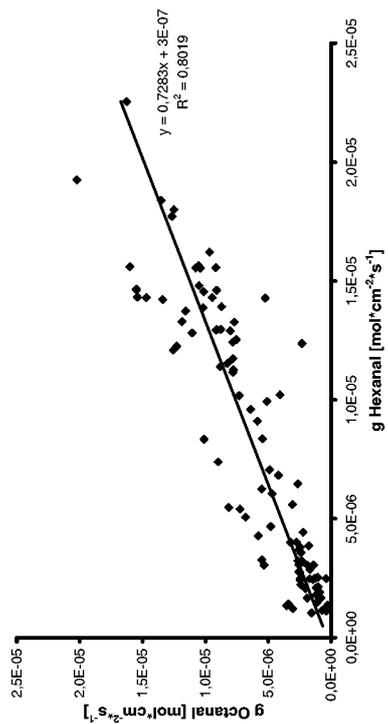
Tabelle 13: Leitwerte der Verbindungen als Funktion des stomatären Leitwertes von Wasser, lineare Regression

Substanz	Steigung	Fehler (1σ)	Achsenabschnitt	Fehler (1σ)	R^2	$\frac{D_x}{D_{H_2O}}$
(E)-3-Hexenol	0,41	0,02	-0,97E-6	0,53E-6	0,96	0,42
Hexanal	0,46	0,02	-1,70E-6	0,40E-6	0,98	0,42
Nopinon	0,1	0,01	-1,21E-6	0,26E-6	0,83	0,37
Octanal	0,32	0,01	-1,51E-6	0,32E-6	0,98	0,38

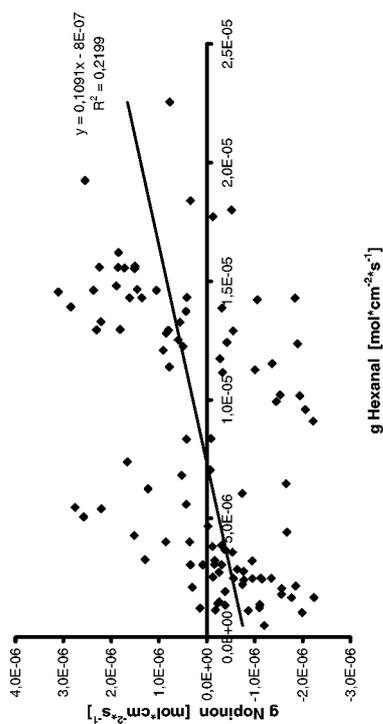
Betrachtet man alle Werte einer Messreihe, so wird zwar die Streuung der Messwerte größer, es bleibt jedoch, ausser bei Nopinon, eine Abhängigkeit erkennbar (z.B. Hexanal, Abbildung 11). Die Aufnahme scheint für Hexanal, (E)-3-Hexenol und Octanal gleich zu verlaufen, da ihre Leitwerte untereinander eine gute Korrelation zeigen. Die Leitwerte von Octanal zeigen hier die beste Korrelation zu den Leitwerten von Hexanal, aber auch die Leitwerte von (E)-3-Hexenol weisen eine gute Korrelation auf (Abbildung 15). Sonnenblumen müssen in der Lage sein, diese Verbindungen über die Spaltöffnungen aufzunehmen und dann zu metabolisieren. Die Öffnungsweite der Stomata scheint der einzige Widerstand für die Aufnahme zu sein. Für die Aufnahme von Nopinon muss es mindestens einen weiteren Widerstand geben. Die Untersuchung der Emissionen der Sonnenblume zeigten keine signifikanten Unterschiede vor und nach dem Experimenten. Die aufgenommenen Stoffe sind also nicht wieder abgegeben worden und dienen wahrscheinlich auch nicht als Signalmolekül für die Emissionen anderer Verbindungen.



(a) (E)-3-Hexenol



(b) Octanal



(c) Nopinon

Abbildung 15: Korrelationen der Leitwerte von (E)-3-Hexenol, Octanal, Nopinon mit dem Leitwert von Hexanal

7.3 Zusammenhang zwischen Stoffaufnahme durch die Pflanze und Konzentration in der Expositions-kammer

Ist die Aufnahme der Verbindungen stomatär limitiert, so darf sich ihr Leitwert auch bei Konzentrationsänderungen nicht verändern. Um dies für die Verbindungen zu überprüfen wurde der Mittelwert der Konzentration am Kammerausgang (y-Achse) gegen die Konzentrationsdifferenz zwischen Ein- und Ausgang, multipliziert mit dem Kammerfluss (x-Achse) aufgetragen. Ist ein linearer Zusammenhang zu beobachten und ist der Achsenabschnitt 0, so verläuft die Stoffaufnahme proportional zur Konzentration. Abbildung 16 zeigt die Auftragung für Hexanal. Die Fehlerbalken entsprechen dem Fehler der Standardabweichung in %.

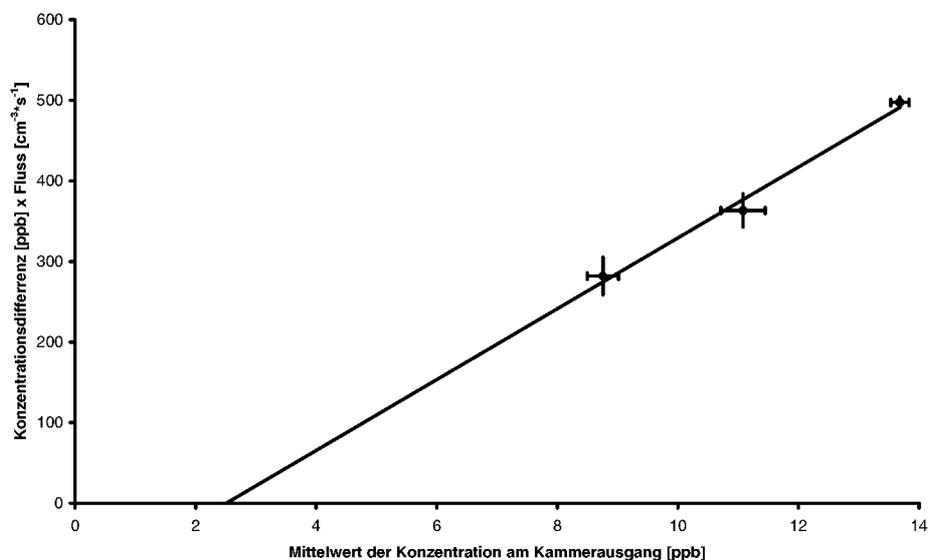


Abbildung 16: *Abhängigkeit der Aufnahme von Hexanal durch die Pflanze von der Konzentration in der Versuchskammer, lineare Regression*

Der in Abbildung 16 zu erkennende Achsenabschnitt deutet auf einen Kompensationspunkt hin. Aufgrund der weiten Extrapolation ist er allerdings unsicher, wird hier aber nicht weiter verfolgt, da bekannt ist, dass Pflanzen unter Stress Hexanal emittieren können.

7.4 Verluste durch trockene Deposition

Um die Bedeutung der trockenen Deposition von VOC auf Pflanzen abzuschätzen, muss die Lebensdauer der Substanzen gegenüber trockener Deposition mit der gegenüber Oxidation verglichen werden.

Für die Diffusionskoeffizienten der VOC, deren Aufnahme durch die Pflanzen hier untersucht wurde, erhält man nach Gleichung 19 Werte im Bereich von $0,09 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Nopinon) und $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Hexanal und (E)-3-Hexenol). Die Grenzschichtdicke d liegt in Bereich von 1 bis 2 mm. Damit erhält man für v_M typische Werte im Bereich zwischen $0,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Für die in den Experimenten vorliegenden Bedingungen ($\text{PAR} = 450 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Sonnenblumen) wurden für g_X Werte im Bereich zwischen $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ erhalten. Damit ergeben sich Werte für v_O im Bereich zwischen $10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Lebensdauern gegenüber trockener Deposition, die nach Gleichung 10, für einen Blattflächenindex von 5 und für labile, neutrale und stabile Luftmassen berechnet wurden, sind in der Tabelle 14 aufgelistet. Ein Vergleich Werte in Tabelle 1 mit der Lebensdauer gegenüber Oxidation zeigt, dass Abbau der Verbindungen durch Oxidation schneller abläuft als die trockene Deposition. Bei labilen Luftmassen liegen die Lebensdauern der

Tabelle 14: Lebensdauer der untersuchten Verbindungen in Stunden gegenüber trockener Deposition für verschiedene Luftmassenstabilitäten

Substanz	τ labil	τ neutral	τ stabil1 [†]	τ stabil2 [‡]
Hexanal	18	23	78	84
Hexenol	21	26	81	87
Octanal	28	33	89	95
Nopinon	584	589	645	651

[†] Berechnet mit einer Grenzflächenschichtdicke d von 1 mm

[‡] Berechnet mit einer Grenzflächenschichtdicke d von 2 mm

Verbindungen Hexanal, (E)-3-Hexenol und Octanal gegenüber trockener Deposition allerdings in der selben Größenordnung wie die Lebensdauern gegenüber der Reaktion mit OH-Radikalen. Für Nopinon ergeben sich aufgrund des geringeren Leitwertes sehr viel

höhere Lebensdauern. Für ungesättigte Kohlenwasserstoffe macht die trockene Deposition

Tabelle 15: Vergleich der Lebensdauer in Stunden bei trockener Deposition und Reaktion mit OH Radikalen bei einer OH-Radikal-Konzentration von $1,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$

Substanz	Deposition min.	Deposition max.	Reaktion mit OH
Hexanal	18	84	6,4
Hexenol	21	87	1,7
Octanal	28	95	5,8
Nopinon	584	651	13

on ca. 1/3 (Hexanal) bis 1/5 (Octanal) der Lebensdauer für trockene Deposition aus und ist somit nicht vernachlässigbar. Trägt man die Leitwerte von Wasser bei unterschiedlichen

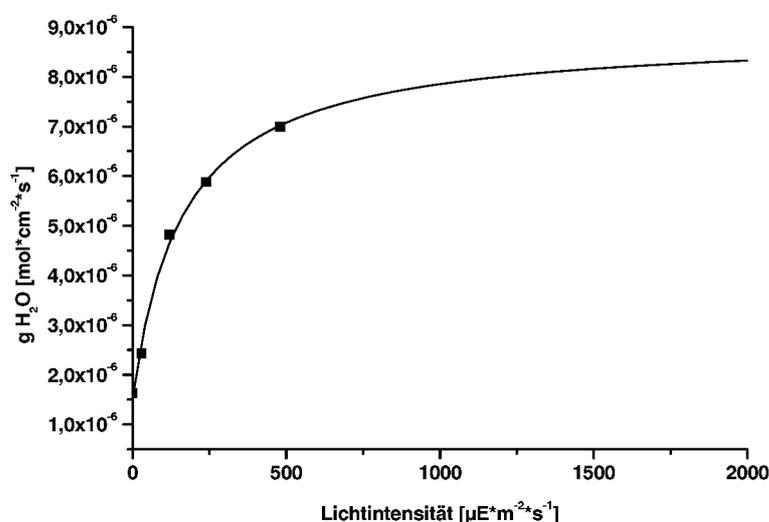


Abbildung 17: Leitwert von Wasser in Abhängigkeit zur Lichtintensität. Die Punkte stellen die gemessenen Werte dar, die Linie ist eine Anpassung einer Michaelis - Menten Kinetik an die Datenpunkte.

Lichtintensitäten auf, so ergibt sich die in Abbildung 17 dargestellte Funktion.

Nach Gleichung 6 ist auch v_{O} von der PAR abhängig, wird also mit steigender PAR größer. Die Punkte geben die gemessenen Werte wieder, die Linie ist nach der Anpassung der Parameter an die Datenpunkte mit der Michaelis - Menten Gleichung errechnet. In der Pflanzenkammer konnte nur bis zur einer Lichtintensität von $480 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ gemessen werden, was ungefähr 1/5 der Lichtintensität des Sonnenlichts entspricht. Würde

bei höheren Lichtintensitäten gemessen, ergäben sich Leitwerte die in etwa 15 % höher wären als die gemessenen, was allerdings bei der deutlichen Variation der Leitwerte bei unterschiedlichen Pflanzensätzen nicht ins Gewicht fällt. Das bedeutet ebenfalls, dass für v_O keine wesentlich größeren Werte zu erwarten sind. Wie in Tabelle 16 zu erkennen unterscheiden sich die Leitwerte der einzelnen Pflanzensätze bis zu einem Faktor von 3. Verändert sich der Leitwert des Wassers, so ändert sich auch der Leitwert für die untersuchten Verbindungen sofern ihre Aufnahme stomatär limitiert ist. Vergleicht man nun

Tabelle 16: Leitwerte von Wasser bei unterschiedlichen Pflanzensätzen. Die minimalen Leitwerte stellen sich nachts ein, die hohen am Tag

Versuch Nr.	g_{\min} [mol/cm ² · s ⁻¹]	g_{\max} [mol/cm ² · s ⁻¹]
1	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
2	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
3	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
4	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$

die verschiedenen Aufnahmearten miteinander, so zeigt sich, dass die Aufnahme über die Stomata den wichtigsten Aufnahmeweg darstellt. In Tabelle 17 sind die aufgenommenen Stoffmengen der einzelnen Verbindungen für die verschiedenen Aufnahmewege zusammengefasst.

Tabelle 17: Vergleich der aufgenommenen Mengen bei verschiedenen Aufnahmemechanismen, $LAI = 23$, Fläche = 1 km², $K_{M_{x_a}} = 33000$, Henry-Konstanten aus Tabelle 11, Stoffflüsse aus Tabelle 12

Substanz	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Aufnahmerate in kg/12h	Absorbierte Stoffmenge in der Kutikula in kg	Im Wasser gelöst in kg
(E)-3-Hexenol	42	199	0,03	0,19
Hexanal	83	497	0,06	0,09
Octanal	160	509	0,12	0,07
Nopinon	58	137	0,04	-

8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde beobachtet, dass flüchtige organische Verbindungen von Sonnenblumen aus der Gasphase prinzipiell aufgenommen werden können. Für einige applizierte VOC wurde keine Aufnahme festgestellt. Die Verbindungen (E)-3-Hexenol, Hexanal, Octanal und Nopinon werden über die Stomata aufgenommen (vgl. Tabelle 18). Die Aufnahme dieser Verbindungen ist mit Ausnahme von Nopinon stomatär limitiert.

Tabelle 18: *Im Rahmen dieser Arbeit auf eine mögliche Aufnahme durch Sonnenblumen untersuchte Verbindungen, + = Stoffaufnahme messbar/quantifizierbar, - = Stoffaufnahme nicht nachweisbar*

Substanz	Aufnahme	Substanz	Aufnahme
Acetaldehyd (D6)	-	Aceton (D6)	-
Decan	-	Ethanol (D6)	-
Hexanal	+	(E)-3-Hexenol	+
Isopren	-	Limonen	-
Methanol (D4)	-	Methylvinylketon	-
Nopinon	+	Octanal	+

Für die Verbindungen ergeben sich Stoffflüsse (vgl. Tabelle 12) mit deren Hilfe die aufgenommenen Mengen quantifiziert werden. Pro m² Blattoberfläche und Tag (12 h) werden zwischen 6 und 22 mg der untersuchten Verbindungen aufgenommen. Wenn andere Pflanzen ebenfalls in der Lage sind diese VOC aufzunehmen, ergibt sich durch die in der Einführung schon erwähnte, enorm große Blattfläche eine Senke für diese Stoffe in der Atmosphäre.

Über die Metabolisierung der von den Pflanzen aufgenommenen VOC ist bisher nichts bekannt. Eine Untersuchung der Metabolisierung kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden. Erste Vermutungen, dass die Pflanzen die Verbindungen nur chemisch verändern (z.B. oxidieren) und dann wieder emittieren, konnten durch Messungen der Emissionen aus den Sonnenblumen vor, während und nach der Exposition nicht beobachtet werden. Es konnte keine Änderungen im Emissionsmuster festgestellt werden. Zur Untersuchung des Verbleibes der Verbindungen könnten Versuche mit isotopenmarkierten VOC durchgeführt werden und sowohl in den emittierten VOC, als auch in den Pflan-

zeninhaltsstoffen nach der Markierung gesucht werden. Dies sollte das Ziel zukünftiger Messungen sein.

Es stellt sich natürlich auch die Frage, ob auch andere Pflanzen in der Lage sind, die hier untersuchten Stoffe aufzunehmen und ob es weitere VOC gibt, die durch Pflanzen aufgenommen werden können. Auch für Sonnenblumen sind Versuche mit weiteren Verbindungen sinnvoll, um das Wissen über die durch Pflanzen aufgenommenen VOC zu vergrößern.

9 Chemikalien- und Geräteliste

Adsorptionsmaterial	= KEA 70, Ecosorb, Zander
Carbotrap	= 20/40 mesh, Supelco
Chemikalien	= Aldrich, Merck, Fluka, Reinheit mindestens 95 %
Gaschromatographen	= HP 6890, HP 5890 Serie II Hewlett-Packard
Helium	= 6.0
Expositionskammern	= Duran, Borosilikat-Glas, Schott Engineering
Halogenmetaldampf-Lampen	= HQI-R 250 W/NDL, Osram
Katalysator	= Al ₂ O ₃ 0,5 % Pd, Hüls
Massenselektive Detektoren	= MSD 5973, MSD 5972, Agilent
Massenflussregler	= MFC , Brooks Instruments
6-Wegeventil	= Vici, Valco Europe
Vakuumpumpe	= MZ 2, Vakuubrand
Silanisierte Glaswolle	= Alltech
Säule	= BPX-5-Trennsäule, 50 m x 0,22 mm x 1 µm, SGE
Stickstoff	= 5.5, Nitrogenerator, PtL
Tenax TA	= 60/80 mesh, Supelco

Literatur

- Aschmann, S. M. und R. Atkinson, Formation yields of methyl vinyl ketone and methacrolein from the gas-phase reaction of O₃ with isoprene, *Environmental Science and Technology*, Bd. 28(8) S. 1539–1542, **1994**
- Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Bd. 26(2) S. 215–290, **1997**
- Atkinson, R. und J. Arey, Atmospheric chemistry of biogenic organic compounds, *Accounts of Chemical Research*, Bd. 31(9) S. 574–583, **1998**
- Atkinson, R., J. Arey, S. M. Aschmann, S. B. Corchnoy und Y. Shu, Rate constants for the gas-phase reactions of cis-3-hexen-1-ol, cis-3-hexenylacetate, trans-2-hexenal, and linalool with OH and NO₃ radicals and O₃ at 296 ± 2 K, and OH radical formation yields from the O₃ reactions, *International Journal of Chemical Kinetics*, Bd. 27(10) S. 941–955, **1995**
- Baumgartner, A. und H. Liebscher, Allgemeine Hydrologie - Quantitative Hydrologie, Lehrbuch der Hydrologie Bd. 1, Gebr. Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 2. Aufl., **1996**
- Caemmerer, S. und G. Farquhar, Some relationships between the biochemistry of photosynthesis and the gas exchange of leaves, *Planta*, Bd. 153 S. 376–387, **1981**
- Chameides, W., R. Lindsay, J. Richardson und C. Kiang, The Role of Biogenic Hydrocarbons in Urban Photochemical Smog Atlanta as a Case Study, *Chemtracts-Analytical and Physical Chemistry*, Bd. 1 S. 207–209, **1989**
- Cornejo, J., F. Munoz, C. Ma und A. Stewart, Studies on the Decontamination of Air by Plants, *Ecotoxicology*, Bd. 8 S. 311–320, **1999**
- Cowan, I., Stomatal behaviour and environment, *Advances in Botanical Research*, S. 117–228, **1977**
- Deinum, G., A. C. Baart, D. J. Bakker, J. H. Duyzer und K. D. Van den Hout, The influence of uptake by leaves on atmospheric deposition of vapor-phase organics, *Atmospheric Environment*, Bd. 29(9) S. 997–1005, **1995**
- Edwards, D., H. Kerp und H. Hass, Stomata in early land plants: an anatomical and ecophysiological approach, *Journal of Experimental Botany*, Bd. 49 S. 255–278, **1998**
- Folkers, A., Sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen in der Troposphäre: Entwicklung und Anwendung einer gaschromatographischen Nachweismethode, Dissertation, Universität Kln, **2001**
- Galbally, I. und C. Roy, Destruction of ozone at the earth's surface, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, S. 599–620, **1980**

- Giese, M., U. Bauer-Doranth, C. Langebartels und H. Sandermann Jr., Detoxification of formaldehyde by the spider plant (*Chlorophytum comosum* L.) and by soybean (*Glycine max* L.) cell-suspension cultures, *Plant Physiology*, Bd. 104 S. 1301–1309, **1994**
- Grosjean, D. und D. Grosjean, Carbonyl products of the ozone unsaturated alcohol reaction, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 100(D11) S. 22815–22820, **1995**
- Grosjean, D., E. L. Williams II und E. Grosjean, Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products, *Environmental Science and Technology*, Bd. 27(5) S. 830–840, **1993**
- Grosjean, E. und D. Grosjean, Rate constants for the gas-phase reaction of ozone with unsaturated oxygenates, *International Journal of Chemical Kinetics*, Bd. 30(1) S. 21–29, **1998**
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecker, R. Tallamraju, J. Taylor und Z. Zimmerman, A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 100(D5) S. 8873–8892, **1995**
- Heiden, A. C., Charakterisierung eines Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Systems hinsichtlich der Eignung als Routinemeßgerät für Labor- und Feldmessungen von Kohlenwasserstoffen im pptv-Bereich, Diplomarbeit, Universität Gesamthochschule Duisburg, **1995**
- Heiden, A. C., K. Kobel, C. Langebartels, G. Schuh-Thomas und J. Wildt, Emissions of oxygenated volatile organic compounds from plants, part I: Emissions from lipoxygenase activity, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **2003**
- Heiden, A. C., K. Kobel und J. Wildt, Einfluss verschiedener Stressfaktoren auf die Emission pflanzlicher flüchtiger organischer Verbindungen, Berichte des Forschungszentrums Jlich, **1999**, Jül.-Bericht Nr. 3622
- Helmig, D., Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases, *Atmospheric Environment*, Bd. 31(21) S. 3635–3651, **1997**
- Himejima, M., K. Hobson, T. Otsuka, D. Wodd und I. Kubo, Antimicrobial terpenes from oleoresin of ponderosa pine tree *Pinus ponderosa*: a defense mechanism against microbial invasion, *Journal of Chemical Ecology*, Bd. 18 S. 1809–1819, **1992**
- Hoffmann, T., Entwicklung eines Verfahrens zur Messung luftgetragener biogener Kohlenwasserstoffe und seine Anwendung zur Untersuchung von Emission und Abbau von Terpenen in Waldbeständen, Doktorarbeit, Universität Dortmund, **1992**
- Kaiser, H., Die stomatare Reaktion von *Sambucus nigra* und *Aegopodium podagraria* in Abhängigkeit von Licht und Luftfeuchte, *Dissertation Universität Kiel*, **1999**

- Kaiser, H. und L. Kappen, In-situ-observation of stomatal movements and gas exchange of *Aegopodium podagraria* L. in the understory, *Journal of Experimental Botany*, Bd. 51 S. 1741–1749, **2000**
- Kotzias, D., C. Konidari und C. Spartà, Volatile carbonyl compounds of biogenic origin: Emission and concentration in the atmosphere, in Helas, G., J. Slanina und R. Steinbrecher (Hg.), *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, S. 67–78, SPB Academic Publishing, Amsterdam, **1997**
- Larcher, W., *kophysologie der Pflanzen*, Ulmer-Verlag, **1994**
- Luo, Y. und H. Mooney, Stimulation of photosynthetic carbon influx by an increase in atmospheric carbon dioxide concentrations, *Journal of Biogeography*, S. 347–380, **1996**
- Marrero, T. und E. Mason, Gaseous diffusion coefficients, *Journal of Physical Chemical Reference Data*, Bd. 1 S. 1–118, **1972**
- Meidner, H., H. Ziegler, G. Farquhar und I. Cowan, The Humidity response of stomata and its measurement, *Journal of Experimental Botany*, S. 877–882, **1987**
- Mohl, H., Funktionweise der Stomata, *Botanische Zeitung*, S. 576, **1872**
- Mueller, J.-F., Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 97(D4) S. 3787–3804, **1992**
- Neubert, A., D. Kley, J. Wildt, H. J. Segschneider und H. Frstel, Uptake of NO, NO₂ and O₃ by sunflower (*Helianthus annuus* L.) and tobacco plants (*Nicotiana tabacum* L.): Dependence on stomatal conductivity, *Atmospheric Environment*, Bd. 27A(14) S. 2137–2145, **1993**
- Raschke, K., How stomata resolve the dilemma of opposing priorities, *Philosophic Transactions of the Royal Society of London*, S. 551–560, **1976**
- Riederer, M., A. Daiss, N. Gilbert und H. Kohle, Semi-volatile organic compounds at the leaf/atmosphere interface: numerical simulation of dispersal and foliar uptake, *Journal of Experimental Botany*, Bd. 53 S. 1815–1823, **2002**
- Rockel, P., Growth and nitrate consumption of sunflowers in the rhizostat, a device for continuous nutrient supply to plants, *Journal of Plant Nutrition*, Bd. 20(10) S. 1431–1447, **1997**
- Ruzicka, L., A. Eschenmoser und H. Heusser, The isoprene rule and the biogenesis of isoprenoid compounds, *Experientia*, Bd. 9 S. 357–396, **1953**

- Schuh, G., J. Wildt und D. Kley, Bestimmung von Emissionsraten pflanzlicher Kohlenwasserstoffe bei Sonnenblumen in Abhängigkeit von Temperatur, Lichtintensität und Streß, insbesondere von der Belastung mit Ozon, Berichte des Forschungszentrums Jlich, **1996**, JI.- Bericht Nr. 3261
- Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle, *Liebigs Ann. der Chemie*, Bd. 227 S. 277–302, **1885**
- Welke, B., K. Ettliger und M. Riederer, Sorption of volatile organic chemicals in plant surfaces, *Environmental Science and Technology*, Bd. 32(8) S. 1099–1104, **1998**
- Whittaker, R. und G. Linkens, The biosphere and man. In Primary productivity of the biosphere, ed. H. Lieth and R.H. Whittaker, *Springer*, Bd. 14 S. 305–328, **1975**
- Yaffe, D., Y. Cohen, G. Espinosa, A. Arenas und F. Giralt, A Fuzzy ARTMAP-based Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) for the Henrys Law Constant of Organic Compounds, *Universitat Rovira i Virgili, Spain*, **2002**
- Zeiger, E., The evolution of stomata, in Zeiger, E., G. Farquhar und I. Cowan (Hg.), *Stomatal Function*, S. 29–56, Stanford University Press, Stanford California, **1987**

Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich bedanken.

Dr. Jürgen Wildt danke ich für die Bereitstellung des interessanten Themas, der Unterstützung während der Durchführung der Messungen, der Auswertung und der Interpretation der Ergebnisse.

Dr. Achim Folkers gilt mein Dank für die Hilfe im Umgang mit den analytischen Systemen, die fachlichen Diskussionen, sowie für die Bereitstellung der Auswertesoftware, die mir die Auswertung der Daten sehr erleichtert hat.

Außerdem möchte ich mich bedanken für

- die Übernahme des Referates dieser Arbeit:
Prof. Dr. G. Elbers
- die Hilfe bei Arbeiten an den Kammern, sowie die fachlichen Ratschläge:
Dr. Einhard Kleist
- die Unterstützung während der Durchführung der Versuche:
Ulrike Talkner
- tatkräftige und schnelle Unterstützung bei Problemen rund um die Datenverarbeitung:
Andreas Aversch
- die Aufzucht der Pflanzen:
Uwe Weller
- meinen Eltern für die Unterstützung während des Studiums
- meiner Lebensgefährtin Steffi, die mich während des Studiums motiviert hat und meinen Freunden, die mich während dieser Zeit begleitet haben
- das sorgfältige Korrekturlesen:
Dr. Jürgen Wildt, Dr. Achim Folkers und Dr. Gereon Elbers

Diese Arbeit wurde gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Atmosphären-Forschungs-Programms 2002 (ECHO, Emission und Chemische Umwandlung biogener flüchtiger Organische Verbindungen: Untersuchungen in und über einem Mischwaldbestand, Förderkennzeichen: 07ATF47).

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4062
Mai 2003
ISSN 0944-2952