



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

***Einfluß verschiedener Streßfaktoren
auf die Emission pflanzlicher
flüchtiger organischer Verbindungen***

Arnd C. Heiden Klaus Kobel Jürgen Wildt



Einfluß verschiedener Streßfaktoren auf die Emission pflanzlicher flüchtiger organischer Verbindungen

Arnd C. Heiden* Klaus Kobel Jürgen Wildt

***Dissertation**

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3622

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:

Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-3622

D464 (Diss. Universität-GH Duisburg)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Abstract

Emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs) from several biosynthetic pathways were investigated. Beside the well-known emissions of terpenes, that are synthesized from dimethylallyl pyrophosphate (DMAPP), emissions following lipoxygenase (LOX) activity or from the shikimate pathway were found. Furthermore, it was shown that several VOCs like toluene and C₆- to C₁₀-aldehydes, where no biosynthetic pathway is known, are emitted by plants.

For monoterpene emissions it was shown that:

- Absolute emission rates vary for different vegetative stages.
- Despite these differences in absolute emission rates the dependencies of the emission rates on temperature and light intensity can be described independent of the vegetative state with the same set of parameters using the algorithm of *SCHUH ET AL.* (1997). Just the standard emission rates are dependent on the vegetative state.
- Emissions of monoterpenes from rape are limited by the availability of DMAPP. This limitation is independent on the vegetative state and therefore, a description of emissions with the same set of parameters is possible.
- Exposure of rape plants with high amounts of ozone (130-170 ppb O₃) leads to reduced emissions of monoterpenes that can be explained by a reduced DMAPP availability.
- The underlying model idea of the algorithm of *SCHUH ET AL.* (1997) that monoterpenes are emitted from two independent mechanisms was confirmed by isotopic measurements. The model idea was extended to isoprene.
- Mechanical wounding results in increased emissions of monoterpenes from sunflower and tomato.
- As a result of nitrate deficiency monoterpene emissions are increased for rape and sunflower. For sunflower an exponential increase of emission rates on a time scale of hundred to several hundred hours was found.
- Emissions of sesquiterpenes that are synthesized by the same biochemical pathway as isoprene and monoterpenes cannot be described by the algorithm of *SCHUH ET AL.* (1997). These compounds are effective phytoalexins. They are actively produced by the plants after action of stress factors (stressors) on the plants. Therefore, the sesquiterpene emissions show a time dependency that cannot be described by the algorithm of *SCHUH ET AL.* (1997).

Emissions of compounds resulting from LOX activity were quantified for the first time. It was found that:

- Beside the well-known emissions of C₆-alcohols and -aldehydes several other compounds are emitted during LOX activity.

- The emissions resulting from LOX activity are qualitatively very similar for tobacco, corn, sunflower, broad beans and pine. Probably the same emissions occur generally from higher plants.
- Differences in the composition of emissions from different plant species can be explained through different activities of alcohol dehydrogenases (ADH) in different species.
- The composition of emissions resulting from LOX activity in tobacco is similar for different stress factors like ozone fumigation and pathogen attack. This gives further evidence to the hypothesis that the exposure with ozone resembles pathogen attack in triggering the hypersensitive response (e.g. SANDERMANN ET AL., 1998).
- The amount of VOCs that are emitted as a result of LOX activity can be comparable to the VOC amount emitted under stress free conditions over the whole vegetative period.
- The dynamics of LOX activity were examined by measurements of the delay time of emissions of several compounds.
- Compared to the uptake of atmospheric peroxides the amount of peroxides that are produced inside the plants resulting from LOX activity is by far higher.

Emissions of aromatic compounds by plants that are considered unlikely up to now, have been identified. It was shown that:

- Regarding the amounts, methyl salicylate (MeSA) is the most important emitted aromatic compound. Under stress conditions emissions of MeSA can be as high as those of monoterpenes.
- Besides MeSA emissions, emissions of other aromatic compounds from the shikimate pathway were found. Some of these compounds may be regarded as precursors of MeSA.
- Emissions of compounds produced by the shikimate pathway are always found after a hypersensitive response occurred, but a hypersensitive response is not a necessary requirement for emissions of those compounds.
- Steady state emissions of MeSA can appear, if stress factors act on plants on longer time scales. In these cases the light intensity dependence of the MeSA emissions can be described by the algorithm of SCHUH ET AL. (1997).

It was shown that compounds like toluene and C₆- to C₁₀-alkanales are emitted by plants. The biosynthetical pathway for these compounds is not known. It was found that:

- Emission rates of toluene from sunflower are highly correlated with α -pinene emissions. They are dependent on light intensity, temperature, nitrate availability and wounding.

- The aromatic ring of toluene is synthesized within few hours from the CO_2 fixed in photosynthesis.
- For sunflower direct or indirect toluene pools have to be postulated.
- Under stress conditions emission rates of C_6 - to C_{10} -alkanales from agricultural plant species may be as high as those of monoterpenes.
- An algorithm for the description of emissions of C_6 - to C_{10} -alkanales as a function of the ozone flux into the plants and the temperature was developed.

VOC emissions from agricultural plant species are much lower than those from pines. Especially the VOC emissions from wheat plants are that low that areas cultivated with wheat can be neglected in biogenic VOC emission inventories as long as no stress factors are applied to the plants.



Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG.....	1
2 STAND DER FORSCHUNG.....	3
2.1 BEDEUTUNG BIOGENER VOCs FÜR DIE CHEMIE DER ATMOSPHERE.....	3
2.1.1 Ozonbildung in der Troposphäre.....	4
2.2 TERPENE UND TERPENOIDE.....	12
2.2.1 Bedeutung terpenoider VOCs für die Chemie der Atmosphäre.....	12
2.2.2 Bedeutung terpenoider VOCs für die Pflanze.....	13
2.2.3 Biosynthese der Terpene und Terpenoide.....	14
2.2.4 Beschreibung der Emissionen terpenoider VOCs durch Algorithmen.....	17
2.3 OXYGENIERTE VERBINDUNGEN.....	22
2.3.1 Oxygenierte VOCs des Lipoxygenasezweiges.....	36
2.3.1.1 Bedeutung der VOCs des LOX-Zweiges für die Chemie der Atmosphäre.....	38
2.3.1.2 Bedeutung des LOX-Zweiges und seiner Produkte für die Pflanze.....	38
2.3.1.3 Biosynthese oxygenierter VOCs des LOX-Zweiges.....	42
2.3.1.4 Beschreibung der Emissionen der VOCs des LOX-Zweiges durch Algorithmen.....	50
2.3.2 VOCs des Shikimisäurezweiges.....	50
2.3.2.1 Bedeutung der VOCs des Shikimisäurezweiges für die Chemie der Atmosphäre.....	50
2.3.2.2 Bedeutung oxygenierter VOCs des Shikimisäurezweiges für die Pflanze.....	50
2.3.2.3 Biosynthese oxygenierter VOCs des Shikimisäurezweiges.....	53
2.3.2.4 Beschreibung der Emissionen der VOC des Shikimisäurezweiges durch Algorithmen.....	54
2.3.3 Oxygenierte VOCs unbekannter Herkunft.....	54
2.3.3.1 Bedeutung oxygenierter VOCs unbekannter Herkunft für die Chemie der Atmosphäre.....	54
2.3.3.2 Mögliche Prozesse zur Biosynthese bzw. Bildung oxygenierter VOCs unbekannter Herkunft.....	56
2.3.3.2.1 Carbonylverbindungen als Sekundärprodukte der Reaktion von Oxidantien mit VOCs.....	56
2.3.3.3 Beschreibung der Emissionen der VOCs unbekannter Herkunft durch Algorithmen.....	56
3 EXPERIMENTELLER ANSATZ UND VERSUCHSAUFBAU.....	57
3.1 DIE EXPOSITIONSKAMMERN.....	57
3.2 GASPHASEN-MEßANALYTIK.....	59
3.3 NÄHRSTOFFVERSORGUNG UND WURZELRAUM-ANALYTIK.....	60
3.4 PFLANZENMATERIAL UND HERKUNFT DER PFLANZEN.....	61
3.5 AUSÜBUNG VON STRESS AUF DIE PFLANZEN.....	62
3.6 OZONOLYSEEXPERIMENTE AN LIPOSOMEN.....	63
3.7 BESTIMMUNG DER VOC-KONZENTRATIONEN.....	63
3.7.1 Messungen mit dem GC/MS-System.....	64
3.7.2 Messungen mit dem Airmotec GC.....	66
3.7.3 Kalibration und Quantifizierung.....	68
3.7.4 Semiquantitative Auswertung der Konzentrationen nicht kalibrierter Substanzen.....	73
3.7.5 Ermittlung der Wandverluste von VOCs in der Expositionskammer.....	75
3.7.6 Zerstörung des Ozons vor der Probenahme.....	75

3.7.6.1 Katalytische O ₃ -Zerstörung an Metalloberflächen.....	76
3.7.6.2 Einsatz von NO zur Ozonzerstörung	77
3.7.7 Fehlerrechnung und Fehlerbetrachtung zu den GC-Messungen.....	81
3.7.8 Interkalibrationsexperimente zur VOC-Messung.....	83
3.7.8.1 Ringversuch zur Quantifizierung von Isopren anhand eines Prüfgaszylinders.....	83
3.7.8.2 Quantifizierung von Terpenen und oxygenierten VOCs an einer Permeationsquelle.....	84
3.8 BERECHNUNG DER EMISSIONSRATEN UND PHYSIOLOGISCHER GRÖßEN	89
4 ÜBERSICHT ÜBER DEN ERGEBNIS- UND DISKUSSIONSTEIL	95
4.1 VERGLEICH DER EMISSIONEN VERSCHIEDENER PFLANZENSPEZIES	98
5 ERGEBNISSE ZU DEN TERPENEN.....	103
5.1 EXPERIMENTE UNTER STRESSFREIEN BEDINGUNGEN	103
5.1.1 Experimente zum Einfluß von PAR und Temperatur	103
5.1.1.1 Experimente an Raps	103
5.1.1.1.1 Variabilität der Emissionsraten von Terpenoiden durch Rapspflanzen	110
5.1.1.2 Experimente an Tabak, Mais, Weizen, Ackerbohne, Tomate, Fichte, Sonnenblume und Kiefer ...	112
5.2 EXPERIMENTE UNTER DEM EINFLUß VON STREßFAKTOREN	113
5.2.1 Experimente zur Ozonexposition.....	113
5.2.1.1 Experimente zur Ozonexposition an Raps.....	113
5.2.1.2 Experimente zur Ozonexposition an Tabak.....	113
5.2.1.3 Experimente zur Ozonexposition an Mais und Weizen.....	117
5.2.2 Experimente zur Verwundung.....	119
5.2.2.1 Experimente zur Verwundung an Raps und Tabak	119
5.2.2.2 Experimente zur Verwundung an Tomaten	120
5.2.3 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall.....	120
5.2.3.1 Experimente zum Pathogenbefall an Tabak.....	120
5.2.3.2 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall an Kiefern.....	121
5.2.4 Experimente zum Nährstoffmangel	122
5.2.4.1 Experiment zum Nährstoffmangel an Raps	122
6 DISKUSSION DER ERGEBNISSE ZU DEN TERPENEN.....	123
6.1 VERGLEICH DER ERGEBNISSE MIT LITERATURDATEN	123
6.1.1 Raps	123
6.1.2 Tabak	124
6.1.3 Mais, Weizen, Ackerbohne und Tomate	125
6.2 VERGLEICH DER BESCHREIBUNG DER TEMPERATUR- UND LICHTINTENSITÄTSABHÄNGIGKEIT DER MONOTERPENEMISSIONSRATEN AUS RAPS FÜR VERSCHIEDENE EXPERIMENTE	126
6.3 SUBSTRATLIMITIERUNG BEI RAPSPFLANZEN	131
6.4 BEDEUTUNG LANDWIRTSCHAFTLICHER PFLANZENSPEZIES FÜR REGIONALE MODELLE ZUR OXIDANTIENBILDUNG	136
6.5 EINFLUß VON STRESSOREN AUF DIE EMISSIONEN VON TERPENEN	136

6.6 EINFLUß DER EMISSION VON VOCs NACH O ₃ -EXPOSITIONEN UND PATHOGENBEFALL AUF DIE PFLANZE.....	142
7 ERGEBNISSE ZU OXYGENIERTEN VOCs DES LOX-ZWEIGES.....	145
7.1 EXPERIMENTE UNTER DEM EINFLUß VON STREßFAKTOREN	145
7.1.1 Experimente zur Ozonexposition	145
7.1.1.1 Experimente zur Ozonexposition an Raps, Sonnenblume, Kiefer und Fichte.....	146
7.1.1.2 Experimente zur Ozonexposition an Tabak, Mais und Tomate.....	146
7.1.2 Experimente zur Verletzung.....	149
7.1.2.1 Experimente zur Verletzung an Raps	149
7.1.2.2 Experimente zur Verletzung an Tabak	149
7.1.2.3 Experimente zur Verletzung an Tomate	150
7.1.3 Experimente zum plötzlichen Abschalten der Beleuchtung	151
7.1.4 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall.....	151
7.1.4.1 Experimente zum Pathogenbefall an Tabak	151
7.1.4.2 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall an Kiefern.....	156
7.1.5 Experimente zum Nährstoffmangel.....	156
8 DISKUSSION ZU OXYGENIERTEN VOCs DES LOX-ZWEIGES	157
8.1 VERGLEICH DER ERGEBNISSE MIT LITERATURDATEN	157
8.2 EMISSIONEN OXYGENIERTER VOCs DES LOX-ZWEIGES DURCH VERSCHIEDENE PFLANZENSPEZIES.....	159
8.2.1 Substanzen aus der 13-(S)-Hydroperoxy-Linolensäure	162
8.2.2 Substanzen aus der 13-(S)-Hydroperoxy-Linolensäure.....	163
8.2.3 Substanzen aus der 9-(S)-Hydroperoxy-Linolensäure und 9-(S)-Hydroperoxy-Linolensäure ..	164
8.2.4 Vergleich der emittierten Mengen an Substanzen aus Linol- und Linolensäure	164
8.3 QUANTITATIVE ANALYSE DES ZEITVERHALTENS EINIGER C ₆ -VERBINDUNGEN DES LOX-ZWEIGES.....	166
8.4 EINFLUß DER LOX-AKTIVITÄT AUF DIE PFLANZE	170
9 ERGEBNISSE ZU VOCs DES SHIKIMATWEGES	173
9.1 EXPERIMENTE UNTER DEM EINFLUß VON STREßFAKTOREN	173
9.1.1 Experimente zur Ozonexposition	173
9.1.1.1 Experimente zur Ozonexposition an Raps und Fichte.....	173
9.1.1.2 Experimente zur Ozonexposition an Tabak.....	173
9.1.1.3 Experimente zur Ozonexposition an Kiefern	175
9.1.1.4 Experimente zur Ozonexposition an Mais	175
9.1.1.5 Experimente zur Ozonexposition an Tomate	176
9.1.2 Experimente zur Verletzung.....	177
9.1.3 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall.....	178
9.1.3.1 Experimente zum Pathogenbefall an Tabak	179
9.1.3.2 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall an Kiefern.....	180
9.1.4 Experimente zum Nährstoffmangel.....	181
10 DISKUSSION ZU VOCs DES SHIKIMATWEGES.....	183

10.1 VERGLEICH DER ERGEBNISSE MIT LITERATURDATEN	183
10.1.1 <i>Tabak</i>	183
10.1.2 <i>Sonnenblume, Kiefer und Fichte</i>	184
10.1.3 <i>Mais, Weizen, Ackerbohne und Tomate</i>	184
10.2 EMISSIONEN AROMATISCHER KOMPONENTEN DURCH PFLANZEN	185
10.3 INDUKTION DER EMISSIONEN DER VOCs DES SHIKIMATWEGES UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE PFLANZE	189
11 ERGEBNISSE ZU OXYGENIERTEN VOCs UNBEKANNTER HERKUNFT.....	191
11.1 UNTERSUCHUNG VON ARTEFAKTEN ALS QUELLE DER ALKANALE	191
11.2 AUSSCHLUß VON GASPHASENREAKTIONEN ALS QUELLE DER ALKANALE.....	192
11.3 AUSSCHLUß DER OZONOLYSE VON LIPIDEN ALS MÖGLICHER QUELLE DER ALKANALE.....	193
11.4 EXPERIMENTE ZUR OZONEXPOSITION AN PFLANZEN	194
11.4.1 <i>Kurzzeitige Ozonpulse</i>	195
11.4.2 <i>Langzeitexpositionen mit Ozon</i>	199
11.4.2.1 Experimente zur Ozonexposition an Kiefer.....	199
11.4.2.2 Experimente zur Ozonexposition an Raps und Tabak	206
12 DISKUSSION ZU OXYGENIERTEN VOCs UNBEKANNTER HERKUNFT.....	207
12.1 VERGLEICH DER ERGEBNISSE MIT LITERATURDATEN	207
12.2 ABHÄNGIGKEITEN DER ALKANALFLUßDICHTEN VON TEMPERATUR UND OZONFLUßDICHTEN IN DIE PFLANZE.....	207
12.3 BEDEUTUNG OXYGENIERTER VOCs UNBEKANNTER HERKUNFT FÜR DIE CHEMIE DER ATMOSPÄRE.....	214
12.4 MÖGLICHE URSACHEN DER EMISSION DER ALKANALE.....	217
13 VERGLEICH DER EMISSIONEN DER PRODUKTE VERSCHIEDENER BIOSYNTHESEZWEIGE	219
14 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DES EXPERIMENTES ZUM NITRATMANGEL UND ZUR ¹³CO₂-EXPOSITION EINER SONNENBLUME	227
14.1 EINFLUß DER STICKSTOFFVERSORGUNG AUF DIE EMISSIONSRATEN	227
14.2 ERGEBNISSE ZUM METHYLSALICYLAT UND TOLUOL	232
14.3 QUANTITATIVE AUSWERTUNG DES ZEITVERHALTENS DER EMISSIONEN	233
14.4 MARKIERUNG DER SUBSTANZEN MIT ¹³ C.....	236
14.4.1 <i>Zeitverlauf der Markierung mit ¹³C</i>	237
14.4.1.1 Substanzen, die über DMAPP gebildet werden	238
14.4.1.2 Substanzen, die über den LOX-Zweig gebildet werden	239
14.4.1.3 Substanzen mit unbekanntem Bildungsweg	240
14.4.2 <i>Quantitative Auswertung des Zeitverlaufs der Markierung mit ¹³C</i>	240
14.4.2.1 Substanzen, die über DMAPP gebildet werden.....	241
14.4.2.1.1 Isopren.....	241
14.4.2.1.2 α -Pinen.....	242
14.4.2.2 Substanzen mit unbekanntem Bildungsweg	244

14.4.2.3 Substanzen aus dem Shikimatweg.....	245
14.4.3 Interpretation der Zeitverläufe	245
14.4.3.1 Substanzen, die über DMAPP gebildet werden	245
14.4.3.2 Toluol.....	248
14.4.4 Einfluß der Verletzung.....	248
14.4.4.1 Substanzen, die über DMAPP gebildet werden	249
14.4.4.2 Toluol.....	251
15 ZUSAMMENFASSUNG.....	253
16 LITERATURVERZEICHNIS.....	257
17 ANHANG.....	17-1
17.1 ERLÄUTERUNGEN UND DOKUMENTATION DER DATEN SOWIE FORMELN UND TABELLEN.....	17-1
17.1.1 Enzymatischer Abbau von Fettsäuren	17-1
17.1.1.1 α -Oxidation.....	17-1
17.1.1.2 β -Oxidation.....	17-2
17.1.2 Bildung von Carbonylverbindungen durch Gasphasenreaktionen.....	17-4
17.1.3 Erfäßbare Verbindungen und relativer Vergleich über den Koväts-Index.....	17-7
17.1.4 Dokumentation der Abhängigkeiten der Terpenemissionsraten voneinander bei Rapspflanzen.....	17-12
17.2 PRODUKTE DER PEROXIDATION DER LIPOSOMEN UND DER FREIEN LINOLENSÄURE	17-15
17.2.1 Peroxidationsprodukte des di-Arachidonoyl-L- α -Phosphatidylcholins	17-17
17.2.2 Peroxidationsprodukte des β -Arachidoyl- γ -Palmitoyl-L- α -Phosphatidylcholins	17-17
17.2.3 Peroxidationsprodukte des di-Oleoyl-L- α -Phosphatidylcholins	17-17
17.2.4 Peroxidationsprodukte des di-Linoleoyl-L- α -Phosphatidylcholins.....	17-17
17.2.5 Peroxidationsprodukte der α -Linolensäure.....	17-18
17.2.6 Peroxidationsprodukte des L- α -Phosphatidylcholins aus Soja	17-18
17.3 ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	17-19
17.4 TABELLENVERZEICHNIS.....	17-28

Abkürzungsverzeichnis

18:1	Ölsäure
18:2	Linolsäure
18:3	Linolensäure
20:4	Arachidonsäure
ADH	Alkohol-Dehydrogenase
ATP	Adenosin-Triphosphat
BA	Benzoessäure (Benzoic Acid)
BMBF	Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie
BOVOC	Biogenic Oxygenated VOC
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
CFU	Colony Forming Units
CoA	Coenzym A
CSTR	Continuously Stirred Tank Reactor
DMAPP	3,3-Dimethyl-Allyl-Pyrophosphat
DMCS	Dimethyldichlorsilan
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
DW	Trockengewicht (Dry Weight)
FF	Windgeschwindigkeit
FID	Flammenionisationsdetektor
FPP	Farnesyl-Pyrophosphat
FW	Frischgewicht (Fresh Weight)
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GC	Gaschromatograph
GAP	Glyceraldehyd-3-Phosphat
GPP	Geranyl-Pyrophosphat
GSF	GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, München
HMG	3-Hydroxy-3-Methyl-Glutaryl-CoA
HMGR	HMG-CoA-Reduktase
HPO	Hydroperoxid
HPL	Hydroperoxid-Lyase
HR	Hypersensitive Response (Hypersensitive Reaktion)
ICG	Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre des FZJ
ICG-2	Institut für Chemie der Belasteten Atmosphäre des FZJ
ICG-3	Institut für Atmosphärische Chemie des FZJ
ICG-6	Institut für Biologie des Stoffaustauschs des FZJ
IFU	Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Fraunhofer Gesellschaft (FHG), Garmisch Partenkirchen
IPP	Isopentenyl-Pyrophosphat
IR	Infrarot

ISAS	Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund
JA	Jasmonsäure (Jasmonic Acid)
KAS	Kaltaufgabesystem
LAI	Blattflächenindex (Leaf Area Index)
LOX	Lipoxygenase
MeJA	Methyljasmonat
MEK	Methylethylketon (die IUPAC-Bezeichnung ist EMK, ist aber nicht gängig)
MES	2-[N-Morpholino]ethansulfonsäure
MeSA	Methylsalicylat
MFC	Massenflußregler (Mass Flow Controller)
MHO	6-Methyl-5-Hepten-2-on
MS	Massenspektrometrie
MVA	Mevalonsäure (Mevalonic Acid)
NAD ⁺	Nikotinamid Adenin Dinukleotid
NPL	National Physics Laboratory
PAN	Peroxyacetylnitrat
PAR	Photosynthetisch aktive Strahlung (Photosynthetically Active Radiation)
PCR	Polymerase Kettenreaktion (Polymerase Chain Reaction)
PDA	Phytodiensäure (Phytodienoic Acid)
PFA	Perfluoroalkoxy-Harz
PHE	Phenylalanin
PPN	Peroxypropinonylnitrat
PR	pathogenesebezogen (Pathogenesis-Related)
PSS	Photostationäres Gleichgewicht (Photostationary State)
PTFE	Polytetrafluoroethylen
ROS	Reaktive Sauerstoffverbindungen (Reactive Oxygen Species)
RT	Retentionszeit (Retention Time)
SA	Salicylsäure (Salicylic Acid)
SAG	Salicylsäureglykosid (Salicylic Acid β -Glycosid)
SAR	Systemisch erworbene Resistenz (Systemic Acquired Resistance)
SLOPE	Schauinsland Ozone Precursor Experiment
T	Temperatur
TDS	Thermodesorptionssystem
TFS	Troposphärenforschungsschwerpunkt des BMBF
TIC	Totalionenstrom (Total Ion Current)
TMV	Tabakmosaik-Virus
TNV	Tabaknekrosen-Virus
UV	Ultraviolett
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compound)

1 Einleitung

Als Quelle und Senke für Spurenstoffe beeinflusst die Vegetation die Bilanzen der jeweiligen Substanzen in der Atmosphäre. Das betrifft auch die Ozonbilanz in der Planetaren Grenzschicht.

In mit Stickoxiden (NO_x) belasteten Gebieten wirkt die Vegetation als Senke für NO_x . Durch die Aufnahme von NO_x verringert die Vegetation die Konzentrationen dieser als Katalysator bei der photochemischen Ozonbildung wirkenden Substanzen. Auch Ozon selbst wird von Pflanzen aufgenommen. Es wird geschätzt, daß jährlich zwischen 500 und 1500 Megatonnen (Mt) Ozon aus der Troposphäre entfernt werden (GALBALLY & ROY, 1980; CHAMEIDES, 1989). Als Quelle wirkt die Vegetation insbesondere für flüchtige organische Verbindungen (VOCs). VOCs wirken als Brennstoff bei der troposphärischen Ozonbildung. Die Vegetation trägt damit auch zur photochemischen Ozonbildung bei.

Zuverlässige Prognosen der Konzentrationen troposphärischen Ozons sowie eine Entwicklung von Reduktionsstrategien zur Minderung der während Sommersmogepisoden hohen Ozonkonzentrationen sind nur unter Berücksichtigung biogener Emissionen möglich. Grund hierfür ist einmal der große Eintrag dieser Substanzen in die Troposphäre sowie die im Vergleich zu vielen der anthropogen emittierten VOCs hohen Reaktivitäten der häufig ungesättigten Verbindungen.

Der Eintrag biogener VOCs (hauptsächlich Isopren und Monoterpene) in die Atmosphäre ist nach Abschätzungen mit bis zu 1100 Mt(C) pro Jahr um etwa eine Größenordnung höher als der Eintrag von VOCs aus anthropogenen Quellen (FEHSENFELD ET AL., 1992; MÜLLER, 1992; GUENTHER ET AL., 1993). Diese Abschätzungen sind allerdings sehr unsicher und einige andere von Pflanzen emittierte VOCs werden bei diesen Abschätzungen bisher nicht berücksichtigt. Wegen der Bedeutung biogen emittierter VOCs für die Chemie der Atmosphäre ist in der letzten Zeit das Interesse gestiegen, deren Quellstärken zu quantifizieren. Um diese Quellstärken realistisch abschätzen zu können, müssen auch die Prozesse bekannt sein, die zu diesen Emissionen führen.

Die VOC Emissionen sind von einer Reihe pflanzenphysiologischer Größen und pflanzenexterner Variablen wie Temperatur und Lichtintensität abhängig (z. B. SHARKEY, 1996a). Zur Abschätzung der Quellstärken müssen daher Algorithmen gefunden werden, die die Beeinflussung der Emissionen durch diese Größen beschreiben.

Für Isopren und Monoterpene, die in bezug auf ihre Emissionen am besten untersuchten biogenen VOCs, liegen bereits Algorithmen zur Beschreibung der Emissionen in Abhängigkeit von Temperatur und Lichtintensität vor (z. B. GUENTHER ET AL., 1993; SCHUH ET AL., 1997). Darüber hinaus gibt es erste Versuche zur Beschreibung saisonaler Zyklen (z. B. SCHNITZLER ET AL., 1996). Der Einfluß verschiedener Umweltfaktoren wie Was-

ser- oder Nährstoffmangel, Herbivoren- oder Pathogenbefall oder die Aufnahme phytotoxischer Verbindungen aus der Atmosphäre wird in keinem bisher bestehenden Algorithmus berücksichtigt. Von Pflanzen emittierte VOCs können aber auch als Abwehr- oder Signalstoffe dienen (z. B. *SHULAEV ET AL.*, 1997) und z. B. als Reaktion auf Schädlingsbefall oder als Reifungshormone emittiert werden. Eine Beschreibung dieser Emissionen nur als Funktion von Temperatur oder Lichtintensität kann nicht vollständig sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, durch Untersuchungen in Expositionskammern unter möglichst definierten Bedingungen, neben den Einflüssen von Temperatur oder Lichtintensität auch die Einflüsse einiger anderer Faktoren auf die VOC Emissionen zu identifizieren und, wenn möglich, zu quantifizieren. Im Zentrum der Untersuchungen stand dabei der Einfluß der Aufnahme von Ozon durch Pflanzen auf deren VOC-Emissionen, da Erhöhungen der VOC-Emissionen als Folge einer Ozonbelastung der Pflanzen zu Rückkopplungseffekten zwischen Vegetation und Atmosphäre führen können. Bei diesen Arbeiten wurden die Emissionen vieler VOCs beobachtet, deren Herkunft in der Literatur nicht oder nicht schlüssig beschrieben ist. Dazu gehören die Emissionen vorwiegend oxygenierter VOCs wie Alkanalen, Alkoholen, Aldehyden und Estern.

Ursache dieser Emissionen ist oft die durch einen Streßfaktor (Stressor) induzierte Aktivität einzelner biosynthetischer Zweige, die zu verschiedenen Produkten führen. Einige der Substanzen, die nach Belastung der Pflanzen mit Ozon emittiert werden, stehen im Zusammenhang mit dem programmierten Zelltod. Andere sind Produkte des Shikimatweges, der zur Salicylsäure als bedeutender Signalsubstanz führt oder sind Produkte unbekannter enzymatischer oder oxidativer Prozesse. Als Produkte, die über Dimethylallyl-Pyrophosphat gebildet werden, wurden Sesquiterpene gefunden, die als Abwehrstoffe (Phytoalexine) gegen Pathogene wirken.

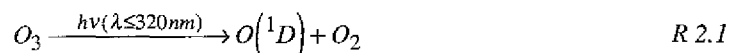
Als Hilfsmittel zur Charakterisierung solcher Emissionen wurde ein Experiment mit markiertem Kohlendioxid ($^{13}\text{CO}_2$) durchgeführt, das durch eine Kombination von Exposition und Einwirken verschiedener Stressoren Aussagen über die Mechanismen der Emissionen für verschiedene Produktklassen erlaubt. Die Zeitabhängigkeiten verschiedener Emissionen wurden untersucht und es erfolgten Abschätzungen zur Bedeutung der Emissionen einzelner Produkte oder Produktzweige für die Chemie der Troposphäre.

2 Stand der Forschung

2.1 Bedeutung biogener VOCs für die Chemie der Atmosphäre

Für die Chemie der Atmosphäre spielen biogene VOCs eine wichtige Rolle. Sie werden in großen Mengen von der Vegetation in die Troposphäre emittiert und reagieren in vielen Fällen schnell mit Oxidantien. Beim oxidativen Abbau der VOCs 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 VOCs kann zur photochemischen Bildung troposphärischen Ozons oder Peroxiden führen.

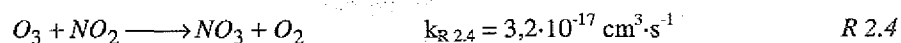
Die Oxidation der VOCs erfolgt über Reaktionen mit Hydroxylradikalen (OH), Nitratradikalen (NO_3) und dem Ozon. Das OH-Radikal ist die reaktivste und somit auch wichtigste Oxidans in der Troposphäre. OH entsteht in der Troposphäre primär in folgender Sequenz aus der Photolyse des Ozons:



Je nach H_2O -Konzentration reagieren 5 bis 25 % der angeregten Sauerstoffatome nach R 2.2 und bilden OH. $\text{O}(^1\text{D})$ wird in einem inaktiven Pfad mit den in sehr viel größeren Mengen vorliegenden Stoßpartnern ($\text{M} = \text{N}_2$ und O_2) zu $\text{O}(^3\text{P})$ deaktiviert (R 2.3a), welches in Folge mit Sauerstoff zu Ozon reagiert (R 2.3b).



Das NO_3 -Radikal spielt als Oxidans für die VOCs nur in der Nacht eine Rolle, da es am Tage aufgrund seiner schnellen Photolyse und schnellen Reaktion mit NO ($k = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) nur einige Sekunden stabil ist. Es entsteht aus der Reaktion des Ozons mit NO_2 (R 2.4):



Da die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion biogener VOCs, speziell der Terpene, mit NO_3 sehr hoch sind, sind Reaktionen des NO_3 , das in belasteten Luftmassen vorhanden ist, mit VOCs für die Nachtchemie wichtig. Im Gegensatz zum OH, das teilweise zurückgebildet wird, wird NO_3 (Konzentrationen $< 400 \text{ ppt}$; z. B. ATKINSON ET AL., 1986) im Verlauf der Reaktionsfolge aufgebraucht.

Während die Reaktionen von OH auch mit gesättigten VOCs relativ schnell verlaufen, sind Reaktionen der VOCs mit Ozon in der Atmosphäre nur für ungesättigte Verbindungen von Bedeutung.

2.1.1 Ozonbildung in der Troposphäre

Ozon ist toxisch. Für die Konzentration bodennahen Ozons existieren daher Schwellwerte der Europäischen Union für den Gesundheitsschutz ($110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Mittelwert über 8 h), den Schutz der Vegetation ($200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Einstundenmittel bzw. $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Tagesmittel) und für die Unterrichtung der Bevölkerung ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Einstundenmittel) (EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFT, 1992). Die Konzentration bodennahen Ozons kann zu erhöhten Emissionen von VOCs durch Pflanzen führen und somit besteht ein Rückkopplungseffekt (SCHUH ET AL., 1996; DIESE ARBEIT).

Quellen für Ozon in der Troposphäre sind dessen Intrusion aus der Stratosphäre und die photochemische Bildung, wie sie in Sommersmogepisoden häufig vermehrt auftritt. Die Ozonbildung beruht auf einem Zyklus der in Abbildung 2.1 dargestellt ist.

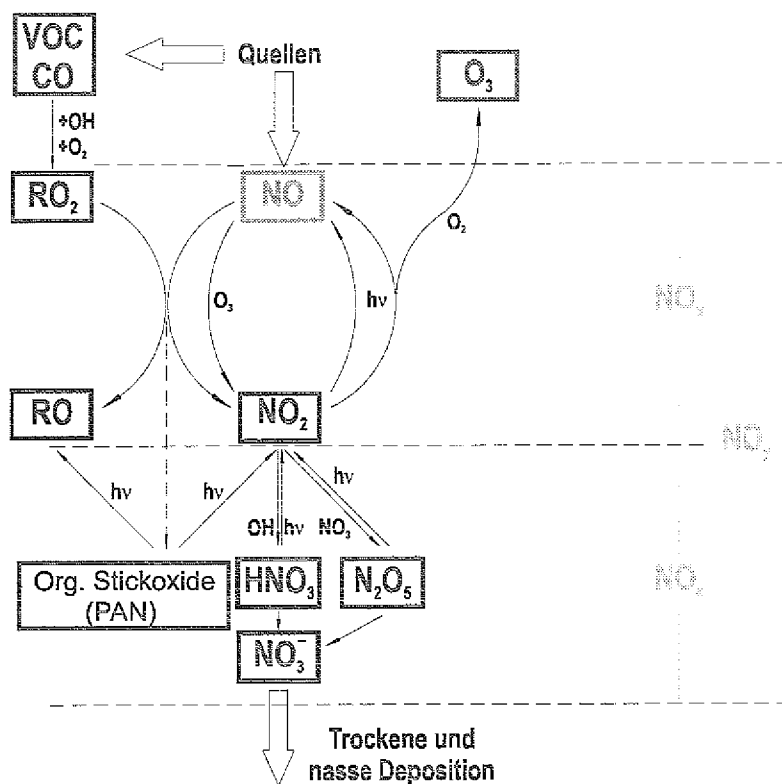


Abbildung 2.1: Die Ozonbildung in der Troposphäre (nach VOLZ-THOMAS ET AL., 1995).

Die Oxidation von NO zu NO_2 kann direkt mit O_3 erfolgen (innerer Kreis in Abbildung 2.1). Hierbei wird allerdings kein O_3 erzeugt, da im Laufe dieses Kreislaufs immer ein O_3 verbraucht wird, während ein anderes gebildet wird. Daher spricht man von einem photostationären Gleichgewicht (PSS = Photostationary State) des Systems NO , NO_2 und O_3 .

Über die Reaktionen von NO mit Peroxiradikalen (Abbildung 2.1, äußerer Kreis) wird NO zu NO₂ oxidiert, ohne daß dabei ein Ozonmolekül verbraucht wird. Die anschließende Photolyse des NO₂ bei Wellenlängen kleiner 420 nm (R 2.5) führt über eine anschließende Rekombination des dabei entstandenen Sauerstoffatoms mit molekularem Sauerstoff (R 2.6) zu einer Netto-Ozonbildung.



Während die VOCs und das CO im Zyklus aufgebraucht werden, wirken die Stickoxide als Katalysator. Die Oxidation der VOCs durch OH führt über reaktive, radikalische Zwischenstufen (RO, RO₂, OH, HO₂) letztendlich zu CO₂. Die RO₂- und HO₂-Radikale oxidieren NO zu NO₂ oder bilden mit NO Alkylnitrate (R 2.7) bzw. mit NO₂ Peroxyacynitrate (R 2.8).



Das im Rahmen des Zyklus erzeugte NO₂ spaltet photolytisch ein O-Atom ab, welches mit molekularem Sauerstoff Ozon bildet (vgl. R 2.5, R 2.6). Bei in ausreichender Menge vorhandenem NO_x, ist die Menge und Geschwindigkeit der Ozonbildung stark von der Menge und Art der VOCs sowie von der Verfügbarkeit von NO_x abhängig (TRAINOR ET AL., 1987).

Der Eintrag von VOCs und NO_x in die bodennahe Atmosphäre stammt sowohl aus anthropogenen als auch aus biogenen Quellen. NO_x rührt größeren Teils aus anthropogenen Quellen her. Natürliche Quellen für NO sind Emissionen aus Böden, Blitze, stratosphärische Intrusion, Oxidation von Ammoniak, photolytische Prozesse in Ozeanen (WILLIAMS ET AL., 1992) und Emissionen durch Pflanzen (z. B. WILDT ET AL., 1997). Blitze sind aufgrund der höheren Blitzdichte zwischen Wolken hauptsächlich in höheren Schichten der Atmosphäre eine signifikante Quelle von NO_x. Ähnliches gilt für den Eintrag von NO_x aus der Stratosphäre. Die Bedeutung der Ammoniakoxidation als Quelle für NO_x ist gering, die anderen Quellen für NO_x sind Bodenquellen.

Die Emissionen von NO aus Pflanzen während der Tagstunden reichen von 5·10⁻¹⁶ bis 1,5·10⁻¹⁴ mol·cm⁻²·s⁻¹ (WILDT ET AL., 1997) und betragen im Mittel 3·10⁻¹⁵ mol·cm⁻²·s⁻¹ (ROCKEL, 1993). Die Tagemission von NO durch Pflanzen wird von WILDT ET AL. (1997) global auf 0,23 Tg N pro Jahr geschätzt und ist damit gegenüber der Emission von NO aus Böden, die auf 4-20 Tg N pro Jahr geschätzt wird (WILLIAMS ET AL., 1992) eine geringe Quelle. Die Berücksichtigung des speziesspezifischen Blattflächenindex (LAI, Leaf Area Index = integrale einseitige Blattfläche einer Pflanze, die sich aus der Projektion auf einen m² Boden ergibt) führt zu NO-Emissionen durch Pflanzen während des Tages, die denen aus ungedüngten Böden vergleichbar sind.

Neuere Arbeiten zum Beitrag biogener VOCs zur Ozonbildung geben in Hinblick auf die Reaktivität gegenüber OH-Radikalen (ΣVOC_i·k_i) für die ländliche Gegend des Schauinsland bei Freiburg einen Anteil der biogenen VOCs von 70 % an der Ge-

samtreaktivität des VOC-Mixes und selbst im Vorstadtgebiet von Freiburg einen Anteil von 30 % an der Gesamtreaktivität an (KOLAHGAR ET AL., 1998).

Aufgrund der großen Einträge und Reaktivitäten biogener VOCs führt eine gesetzlich Limitierung allein anthropogener VOC-Emissionen und nicht der Stickoxidemissionen, wie es beispielsweise in den USA durchgeführt wurde, nicht zwingend zu einer Reduzierung der Ozonkonzentrationen in Sommersmogperioden (z. B. MCKEEN ET AL., 1991; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1991). Dabei ist von Bedeutung, daß die Primärprodukte der Reaktion von Terpenen mit Oxidantien, wie Pinonaldehyd aus α -Pinen und Nopinon aus β -Pinen, ähnlich reaktiv gegenüber Ozon und OH sind, wie die Terpene selbst (z. B. GROSJEAN ET AL., 1992).

Die ungesättigten biogenen VOCs, wie Isopren, einige Mono- und Sesquiterpene, und auch Alkenale, wie das Blätteraldehyd (E)-2-Hexenal, können direkt in die Oxidantienbildung der Troposphäre (speziell in ländlichen Gebieten) eingreifen, da bei ihrer Ozonolyse zusätzlich HO_x ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$) entstehen kann. Dies ist in den vergangenen Jahren in mehreren Arbeiten diskutiert worden (NIKI ET AL., 1987; ATKINSON & ASCHMANN, 1993b; ATKINSON ET AL., 1995b; GROSJEAN, 1995; CHEW & ATKINSON, 1996; PAULSON & ORLANDO, 1996; GUTBROD ET AL., 1997a; 1997b; PAULSON ET AL., 1997; SCHÄFER ET AL., 1997; DONAHUE ET AL., 1998; MARSTON ET AL., 1998).

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen biogener VOCs mit den verschiedenen Oxidantien der Troposphäre erstrecken sich über einen Bereich von 12 Größenordnungen (von der Reaktion des Toluols mit O_3 bis zur Reaktion von Isopren mit OH). Die größte Variabilität der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von 10 Größenordnungen findet sich bei den Reaktionen mit O_3 , gefolgt von 9 Größenordnungen für Reaktionen mit NO_3 . Die kleinste Variabilität von 4 Größenordnungen weisen schließlich die Reaktionen mit dem OH-Radikal auf.

Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktionen einzelner Substanzen, die in der Atmosphäre gefunden werden (z. B. KOLAHGAR, 1998), mit den entsprechenden Oxidantien sind in der folgenden Tabelle 2.1 aufgelistet.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, die in dieser Arbeit angegeben werden, beziehen sich, wenn nichts anderes angemerkt ist, immer auf Reaktionen Pseudo-1. Ordnung in bezug auf die Oxidantien.

Tabelle 2.1: Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten einiger VOCs mit OH, O₃ und NO₃.

Substanz	$k_{OH} \cdot 10^{12}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{OH}	$k_{O_3} \cdot 10^{18}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{O_3}	$k_{NO_3} \cdot 10^{17}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{NO_3}
Alkane									
Ethan	0,3	298	ATKINSON, 1997				0,1	298	ATKINSON, 1997
Propan	1,1	298	ATKINSON, 1997				1,7	298	ATKINSON, 1997
n-Butan	2,4	298	ATKINSON, 1997				4,6	298	ATKINSON, 1997
2-Methylbutan	3,7	298	ATKINSON, 1997				16,2	298	ATKINSON, 1997
n-Pentan	4,0	298	ATKINSON, 1997				8,7	298	ATKINSON, 1997
2-Methylpentan	5,3	298	ATKINSON, 1997				18,0	298	ATKINSON, 1997
3-Methylpentan	5,4	298	ATKINSON, 1997				22,0	298	ATKINSON, 1997
n-Hexan	5,5	298	ATKINSON, 1997				11,0	298	ATKINSON, 1997
2,4-Dimethylpentan	5,0	298	ATKINSON, 1997				15,0	298	ATKINSON, 1997
Methylcyclohexan	10,0	298	ATKINSON, 1997						
n-Heptan	7,0	298	ATKINSON, 1997				15,0	298	ATKINSON, 1997
n-Octan	8,7	298	ATKINSON, 1997				19,0	298	ATKINSON, 1997
n-Nonan	10,0	298	ATKINSON, 1997				23,0	298	ATKINSON, 1997
n-Decan	11,2	298	ATKINSON, 1997				28,0	298	ATKINSON, 1997
n-Undecan	12,9	298	ATKINSON, 1997						
n-Dodecan	13,9	298	ATKINSON, 1997						
n-Tridecan	16,0	298	ATKINSON, 1997						
n-Tetradecan	18,0	298	ATKINSON, 1997						
n-Pentadecan	21,0	298	ATKINSON, 1997						
n-Hexadecan	23,0	298	ATKINSON, 1997						
Alkene									
Ethen	8,5	298	ATKINSON, 1997	1,6	298	ATKINSON, 1997	21,0	298	Atkinson, 1997
Propen	26,3	298	ATKINSON, 1997	10,1	298	ATKINSON, 1997	949	298	ATKINSON, 1997
2-Methylpropen	51,4	298	ATKINSON, 1997	11,3	298	ATKINSON, 1997	33200	298	ATKINSON, 1997
(E)-2-Buten	64,0	298	ATKINSON, 1997	190	298	ATKINSON, 1997	39000	298	ATKINSON, 1997
(Z)-2-Buten	56,4	298	ATKINSON, 1997	125	298	ATKINSON, 1997	35000	298	ATKINSON, 1997
1-Buten	31,4	298	ATKINSON, 1997	9,6	298	ATKINSON, 1997	1350	298	ATKINSON, 1997
1-Penten	31,4	298	ATKINSON, 1997	10,0	298	ATKINSON, 1997	3090	298	GROSJEAN & WILLIAMS, 1992
1-Hexen	37,0	298	ATKINSON, 1997	11,0	298	ATKINSON, 1997			
1,3-Cyclohexadien	164	298	ATKINSON, 1997	1220	298	ATKINSON, 1997	1160000	298	ATKINSON, 1997
1-Hepten	40,0	298	ATKINSON, 1997	12,0	298	ATKINSON, 1997			
Alkine									
Ethin	0,9	200-300	ATKINSON ET AL., 1997	0,01	298	ATKINSON ET AL., 1997	<10	298	ATKINSON ET AL., 1997
Aromaten									
Benzol	1,23	298	ATKINSON, 1994	0,00001	298	ATKINSON, 1994	5,5	298±1	ATKINSON, 1991

2 Stand der Forschung

Substanz	$k_{OH} \cdot 10^{12}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{OH}	$k_{O_3} \cdot 10^{18}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{O_3}	$k_{NO_3} \cdot 10^{17}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{NO_3}
Toluol	5,96	298	ATKINSON, 1994	0,00023	298	ATKINSON, 1994	6,2	298±1	ATKINSON, 1991
Ethylbenzol	7,1	298	ATKINSON, 1994	0,00009	298	ATKINSON, 1994	57,0	298±1	ATKINSON, 1991
o-Xylol	13,7	298	ATKINSON, 1994	0,0002	298	ATKINSON, 1994	38,0	298±1	ATKINSON, 1991
p-Xylol	14,3	298	ATKINSON, 1994	0,0004	298	ATKINSON, 1994	45,0	298±1	ATKINSON, 1991
m-Xylol	23,6	298	ATKINSON, 1994	0,0006	298	ATKINSON, 1994	21,0	298±1	ATKINSON, 1991
n-Propylbenzol	5,7	298	ATKINSON, 1994						
Styrol	58,7	296±2	ATKINSON & ASCHMANN, 1988	22,0	296±2	ATKINSON & ASCHMANN, 1988	15100	298±1	ATKINSON, 1991
α-Methylstyrol	52,0	298±2	ATKINSON, 1989						
1,2,3-Trimethylbenzol	32,7	296±2	ATKINSON, 1989				186	298±1	ATKINSON, 1991
1,2,4-Trimethylbenzol	32,5	296±2	ATKINSON, 1989				181	298±1	ATKINSON, 1991
1,3,5-Trimethylbenzol	57,5	296±2	ATKINSON, 1989				80,0	298±1	ATKINSON, 1991
2-Ethyltoluol	12,0	305	ATKINSON, 1989						
3-Ethyltoluol	17,0	305	ATKINSON, 1989						
p-Cymol	15,1	295±2	CORCHNOY & ATKINSON, 1990				99,0	295±2	CORCHNOY & ATKINSON, 1990
Isopropylbenzol	6,5	298	ATKINSON, 1989						
Naphthalin	21,6	298	ATKINSON, 1989						
Terpene									
Isopren	101	298	ATKINSON, 1997	12,8	298	ATKINSON, 1997	67800	298	ATKINSON, 1997
Tricyclen	2,9	296±2	ATKINSON & ASCHMANN, 1992						
α-Pinen	53,7	298	ATKINSON, 1997	86,6	298	ATKINSON, 1997	616000	298	ATKINSON, 1997
Camphen	53,0	298	ATKINSON, 1997	0,9	298	ATKINSON, 1997	66000	298	ATKINSON, 1997
(E)-Pinan	13,4	296±2	ATKINSON & ASCHMANN, 1992						
Sabinen	117	298	ATKINSON, 1997	86,0	298	ATKINSON, 1997	1000000	298	ATKINSON, 1997
Myrcen	215	298	ATKINSON, 1997	470	298	ATKINSON, 1997	1100000	298	ATKINSON, 1997
β-Pinen	78,9	298	ATKINSON, 1997	15,0	298	ATKINSON, 1997	251000	298	ATKINSON, 1997
2-Caren	80,0	298	ATKINSON, 1997	230	298	ATKINSON, 1997	1900000	298	ATKINSON, 1997
α-Phellandren	313	298	ATKINSON, 1997	2980	298	ATKINSON, 1997	7300000	298	ATKINSON, 1997
3-Caren	88,0	298	ATKINSON, 1997	37,0	298	ATKINSON, 1997	910000	298	ATKINSON, 1997
α-Terpinen	363	298	ATKINSON, 1997	21100	298	ATKINSON, 1997	14000000	298	ATKINSON, 1997
Limonen	171	298	ATKINSON, 1997	200	298	ATKINSON, 1997	1220000	298	ATKINSON, 1997
β-Phellandren	168	298	ATKINSON, 1997	47,0	298	ATKINSON, 1997	800000	298	ATKINSON, 1997
γ-Terpinen	177	298	ATKINSON, 1997	140	298	ATKINSON, 1997	2900000	298	ATKINSON, 1997
Terpinolen	225	298	ATKINSON, 1997	1880	298	ATKINSON, 1997	9700000	298	ATKINSON, 1997
Ocimen ((Z)- + (E)-)	252	298	ATKINSON, 1997	540	298	ATKINSON, 1997	2200000	298	ATKINSON, 1997
Tricyclo[5,2,1,0 ^{2,6}]decan	11,0	299±2	ATKINSON, 1997						
α-Copaen	90,0	298	ATKINSON, 1997	160	298	ATKINSON, 1997	1600000	298	ATKINSON, 1997
β-Caryophyllen	293	298	ATKINSON, 1997	11600	298	ATKINSON, 1997	1900000	298	ATKINSON, 1997

Substanz	$k_{OH} \cdot 10^{12}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{OH}	$k_{O_3} \cdot 10^{18}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{O_3}	$k_{NO_3} \cdot 10^{17}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{NO_3}
Longifolen	47,0	298	ATKINSON, 1997	<0,5	298	ATKINSON, 1997	68000	298	ATKINSON, 1997
α -Cedren	67,0	298	ATKINSON, 1997	28,0	298	ATKINSON, 1997	820000	298	ATKINSON, 1997
α -Humulen	197	298	ATKINSON, 1997	11700	298	ATKINSON, 1997	3500000	298	ATKINSON, 1997
Alkohole									
Methanol	0,9	298	ATKINSON ET AL., 1997				24,0	298	ATKINSON ET AL., 1997
Ethanol	3,2	298	ATKINSON ET AL., 1997				200	298	ATKINSON ET AL., 1997
3-Buten-1-ol	33,0	298	GROSJEAN ET AL., 1993a	4,9	295±1	GROSJEAN ET AL., 1993a; b			
2-Methyl-3-Buten-2-ol	28,0	298	GROSJEAN, 1995	10,0	298	GROSJEAN, 1995			
(Z)-3-Hexenol	108	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a	64,0	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a	27200	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a
1-Hexanol	12,5	298	ATKINSON, 1994						
Linalool	159	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a	430	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a	1120000	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a
Aldehyde									
Formaldehyd	9,2	298	ATKINSON ET AL., 1997	< 0,01	298	KOTZIAS ET AL., 1997	58,0	298	ATKINSON ET AL., 1997
Acetaldehyd	16,0	298	ATKINSON ET AL., 1997	< 0,01	298	KOTZIAS ET AL., 1997	270	298	ATKINSON ET AL., 1997
Propanal	20,0	298	ATKINSON ET AL., 1997	langsam		GROSJEAN, 1995			
Butanal	23,5	298	ATKINSON, 1989						
(E)-2-Butenal	36,0	298	ATKINSON, 1989	1,7	291±1	GROSJEAN & GROSJEAN, 1998	512	298±2	ATKINSON, 1990
Methacrolein	33,0	291±2	GROSJEAN ET AL., 1993c	1,1	290±1	GROSJEAN & GROSJEAN, 1998			
Pentanal	28,5	298	ATKINSON, 1989						
Hexanal	29,0*		HELMIG ET AL., 1996						
(E)-2-Hexenal	44,1	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a	2,0	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a	1210	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a
Heptanal	30,4*		HELMIG ET AL., 1996						
Benzaldehyd	12,9	298	ATKINSON, 1994				960	298±1	ATKINSON, 1991
Octanal	31,8*		HELMIG ET AL., 1996						
Nonanal	33,2*		HELMIG ET AL., 1996						
Decanal	34,6*		HELMIG ET AL., 1996						
Undecanal	36*		HELMIG ET AL., 1996						
Ketone									
Aceton	0,2	298	ATKINSON ET AL., 1997	langsam		GROSJEAN, 1995	<3,0	298	ATKINSON ET AL., 1997
2-Butanon	1,2	298	ATKINSON, 1989	langsam		GROSJEAN, 1995			
Methylvinylketon	19,0	291±2	GROSJEAN ET AL., 1993c	5,8	291±1	GROSJEAN & GROSJEAN, 1998			
6-Methyl-5-Hepten-2-on	157	296±2	SMITH ET AL., 1996	390	296±2	SMITH ET AL., 1996	750000	296±2	SMITH ET AL., 1996
Acetophenon	2,7	298	ATKINSON, 1989						
Pinonaldehyd	20,0	298	BARNES ET AL., 1990						
Nopinon	14,3	296±2	ATKINSON & ASCHMANN, 1993a						
Camphenilon	5,2	296±2	ATKINSON & ASCHMANN, 1993a						
4-Acetyl-1-Methylcyclo-	129	296±2	ATKINSON & ASCHMANN, 1993a	150	296±2	ATKINSON & ASCHMANN, 1993a	1050000	296±2	ATKINSON & ASCHMANN, 1993a

2 Stand der Forschung

Substanz	$k_{OH} \cdot 10^{12}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{OH}	$k_{O_3} \cdot 10^{18}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{O_3}	$k_{NO_3} \cdot 10^{17}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	Temp. [K]	Referenz für k_{NO_3}
hexen									
Ether									
1,8-Cineol	11,1	295±2	CORCHNOY & ATKINSON, 1990	0,1	298	ATKINSON, 1994	17	295±2	CORCHNOY & ATKINSON, 1990
Säuren									
Acetisensäure	0,5	290-450	ATKINSON ET AL., 1997						
Essigsäure	0,8	298	ATKINSON ET AL., 1997						
Propionsäure	1,2	290-450	ATKINSON ET AL., 1997						
Ester									
(Z)-3-Hexenylacetat	78,4	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a	54,0	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a	24600	296±2	ATKINSON ET AL., 1995a
(E)-2-Hexenylacetat				21,8	288,1±0,4	GROSJEAN ET AL., 1996			
Methylsalicylat	29,0	298	KING, 1998 [#]				200000	298	KING, 1998 [#]
Furane									
3-Methylfuran	93,5	296±2	ATKINSON ET AL., 1989						

* = von HELMIG ET AL. (1996) abgeschätzt nach ATKINSON (1986) und ATKINSON (1988)

[#] = Von KING (1998) abgeschätzt nach BIGGS ET AL. (1998)

Carbonyle wie die Aldehyde können neben den Reaktionen mit atmosphärischen Oxidantien photolysiert werden, wobei Radikale entstehen können. So wird auch die Radikalbilanz der Troposphäre beeinflusst. Über die Photolyse höherer Aldehyde, wie Hexanal und Heptanal ist nur wenig bekannt. Die Absorptionsspektren von Form-, Acet- und Propionaldehyd sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

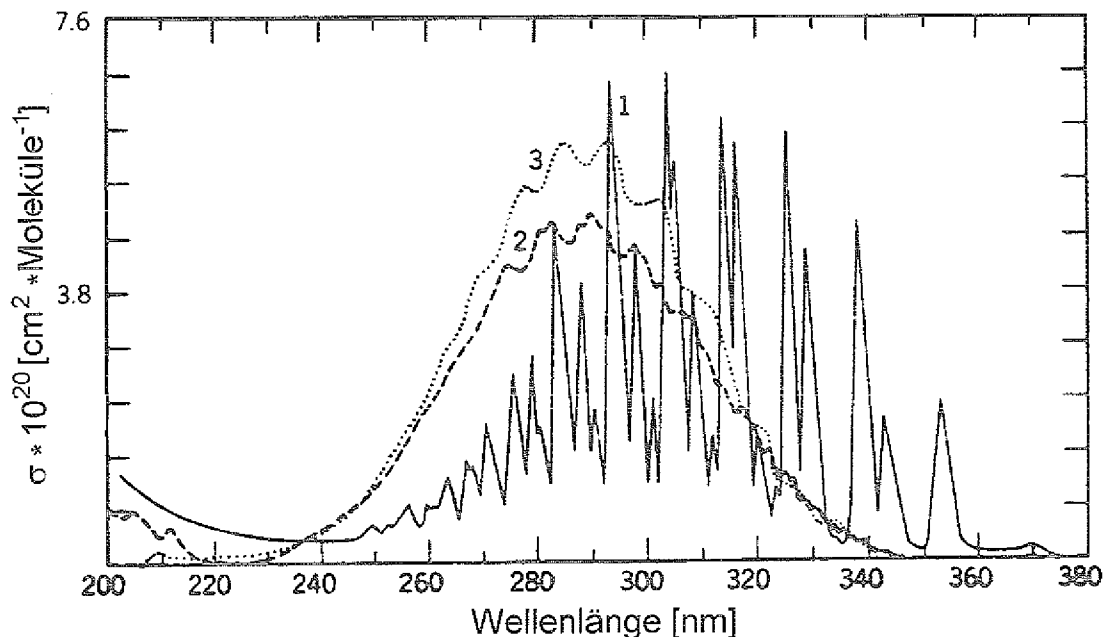


Abbildung 2.2: Absorptionsspektren von Form- (1), Acet- (2) und Propionaldehyd (3; aus FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1986).

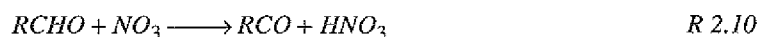
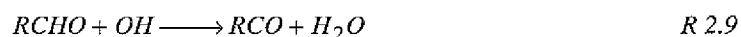
Abbildung 2.2 zeigt, daß die Absorptionen der Strahlung durch die kleinen Alkanale ihr Maximum im nahen UV-Bereich haben. Während das Maximum des Absorptionsquerschnittes des Formaldehyds bei etwa 300 nm liegt, ist es für Acet- und Propionaldehyd in Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben. Beide Maxima liegen bei etwa 290 nm. Da auch die UV/VIS-Absorptionsspektren des Butanals (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1986), des Hexanals und des Heptanals (PLAGENS & BARNES, 1998) Maxima bei etwa 280 nm aufweisen, kann angenommen werden, daß die Spektren aller in dieser Arbeit untersuchten höheren Alkanale ein Maximum in diesem Wellenlängenbereich aufweisen. Im Gegensatz zum Formaldehyd, das Strahlung bis zu Wellenlängen von etwa 370 nm absorbiert, absorbieren die höheren Aldehyde Strahlung nur bis zu Wellenlängen von ca. 345 nm.

Um eine Aussage über die Photolyse der Substanz i machen zu können, bedarf es außer der Kenntnis des Absorptionsquerschnittes $\sigma(\lambda)$ auch der Kenntnis des aktinischen Flusses $F(\lambda)$ und der Quantenausbeute $\Phi(\lambda)$. Der aktinische Fluß $F(\lambda)$ ist der über alle Raumwinkel integrierte Fluß an Photonen, der pro Zeiteinheit und Wellenlängenintervall eine bestimmte Oberfläche durchfließt. Er gibt damit die Anzahl der am Ort zur Verfügung stehenden Photonen an. Die Quantenausbeute $\Phi(\lambda)$ ist eine dimensionslose Zahl, die die Anzahl dissoziierter Teilchen pro absorbiertem Photon angibt. Die Größe, die den photodissoziativen Zerfall beschreibt heißt Photolysefrequenz J :

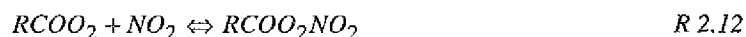
$$J = \int_{\lambda} F(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) d\lambda \quad (2.1)$$

Da die Quantenausbeuten für die hier gemessenen Aldehyde nicht zur Verfügung stehen, können die Photolysefrequenzen nicht exakt berechnet werden.

Die Reaktion der Alkanale mit OH und NO₃ erfolgt durch Abstraktion des schwach gebundenen aldehydischen H-Atoms (R 2.9, R 2.10).



Die entstandenen Carbonylradikale reagieren mit O₂ zu Acylperoxyradikalen RCOO₂ (R 2.11), die anschließend mit NO₂ zu Peroxyacylnitraten (Peroxyacetylnitrat (PAN), Peroxypropinonylnitrat (PPN); R 2.12) reagieren (AREY ET AL., 1991).



Diese Peroxyacylnitrate stellen aufgrund ihres leichten thermischen Zerfalls eine temporäre Senke für NO_x dar (SINGH & SALAS, 1989), können NO_x so aber über weite Distanzen transportieren. Desweiteren stellen sie eine nicht-photolytische Radikalquelle dar.

Biogene VOCs, hier sind vor allem die Terpene untersucht, können zudem in größerem Maße zur Aerosolbildung in der Troposphäre beitragen (HATAKEYAMA ET AL., 1989; PALEN ET AL., 1992; PANDIS ET AL., 1992; ZHANG ET AL., 1992; HOFFMANN ET AL., 1996; 1997; ODUM ET AL., 1996). Die so entstandenen Aerosole können die Wärmebilanz der Troposphäre beeinflussen (KELLOGG, 1992) und zum Treibhauseffekt beitragen.

2.2 Terpene und Terpenoide

In diese Klasse biogen emittierter Verbindungen fallen das Hemiterpen Isopren (2-Methyl-1,3-Butadien, C₅H₈) sowie die Vertreter der Mono- (C₁₀H₁₆) und Sesquiterpene (C₁₅H₂₄), aber auch diejenigen oxygenierten Verbindungen, die auf gleichem Wege wie die Monoterpene synthetisiert werden. Dies sind Verbindungen der Summenformeln C₁₀H₁₄O (Verbenon, Carvon), C₁₀H₁₆O (Campher) und C₁₀H₁₈O (Eucalyptol, Linalool), aber auch Substanzen wie Bornylacetat (C₁₇H₂₀O₂, Essigester des Borneols).

2.2.1 Bedeutung terpenoider VOCs für die Chemie der Atmosphäre

Terpenoide VOCs werden in großen Mengen an die Atmosphäre abgegeben (GRAEDEL, 1979; FEHSENFELD ET AL., 1992; GUENTHER ET AL., 1995). Neuere Hochrechnungen des globalen Eintrags terpenoider VOCs werden mit 491 TgC bis 1150 TgC als um etwa eine Größenordnung höher eingeschätzt als der globale Eintrag anthropogener VOCs (Kraftverkehr, Großfeuerungsanlagen, Hausbrand, etc.; FEHSENFELD ET AL., 1992; MÜLLER, 1992; GUENTHER ET AL., 1993; GUENTHER ET AL., 1995). Modellrechnungen und Freilandmessungen zeigen, daß mindestens 80 % der global emittierten biogenen VOCs in den Tropen emittiert werden (LERDAU ET AL., 1997). Der Beitrag terpenoider VOCs

zur Bildung troposphärischen Ozons und zur Aerosolbildung ist bedeutsam (TRAINER ET AL., 1987; CHAMEIDES ET AL., 1988; MCKEEN ET AL., 1991; ROSELLE ET AL., 1991; ROSELLE, 1994; SIMPSON, 1995).

Neben der Bedeutung bei der Ozon- und Aerosolbildung spielen Terpenoide eine bedeutende Rolle bei der Bildung von Kohlenmonoxid (CO). Die Oxidation biogener Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe trägt zu 35 % zur globalen CO-Produktion bei, einer Menge, die der, die aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe herrührt, vergleichbar ist (BRASSEUR & CHATFIELD, 1991).

2.2.2 Bedeutung terpenoider VOCs für die Pflanze

Obwohl eine ganze Reihe Arbeiten zur Emission terpenoider VOCs und auch zu ihrer Biosynthese durchgeführt wurden, ist weitgehend unklar, welche Bedeutung diese Komponenten für die Pflanze haben und welcher Anteil der Terpene aus dem Anabolismus an die Atmosphäre abgegeben wird.

Es gibt verschiedene Annahmen über die Bedeutung der Terpene für die Pflanzen. So gibt es Hinweise, daß die Terpene von Pflanzen als Substanzen zur Verteidigung, z. B. gegen Herbivore oder pathogene Pilze (HIMEJIMA ET AL., 1992), gebildet werden. Dabei differenziert man direkte Verteidigung, wie die Emission von Sesquiterpenen, die als Phytoalexine (Stoffe die von Pflanzen zur Abwehr eines Schadorganismus gebildet werden) wirken oder auch Fraßabwehrstoffe und indirekte Verteidigung. Dies ist die Emission von Kairomonen (Signalstoffe, die dem empfangenden Organismus einen Vorteil bringen) zur Anlockung natürlicher Feinde von Herbivoren durch Pflanzen (DICKE & SABELIS, 1990; DICKE ET AL., 1993; TURLINGS ET AL., 1993; 1995; DICKE, 1994; LOUGHRIN ET AL., 1994; MCCALL ET AL., 1994; TAKABAYASHI ET AL., 1994; RÖSE ET AL., 1996).

Als Kairomone wurden die acyclischen Terpenoide Linalool, β -Ocimen und Sesquiterpene sowie acyclische C₁₁- und C₁₆-Homoterpene (der Präfix Homo- bezeichnet die Erweiterung um 1 CH₂-Glieder) von Limabohnen, Mais und Baumwolle emittiert. Die Homoterpene entstehen aus Sesquiterpen- und Diterpenalkoholen, die durch Enzyme des Speichels der Herbivoren freigesetzt werden (BOLAND ET AL., 1992). Die Emission dieser Sesquiterpenalkohole wird nach Herbivorenbefall ebenfalls beobachtet (z. B. bei Mais: TURLINGS ET AL., 1993). RÖSE ET AL. (1996) beschreiben die unterschiedliche Zusammensetzung des Duftmusters nach Verletzung mit einer Rasierklinge gegenüber der Verletzung durch Herbivore. TURLINGS ET AL. (1993) zeigten an Mais, daß das Muster der induzierten Emissionen nicht von der Art der Herbivoren abhängig ist, wohl aber die emittierte Menge. Zudem werden Unterschiede in der VOC-Zusammensetzung von frischer Verwundung gegenüber induzierter Emission durch länger zurückliegenden (etwa 16 Stunden) Herbivorenfraß (LOUGHRIN ET AL., 1994; MCCALL ET AL., 1994) und auch Unterschiede in der Attraktion von Karnivoren beschrieben (TURLINGS & TUMLINSON, 1992).

Die Kairomonemission erfolgt systemisch, d. h. vom gesamten Organismus und nicht nur der lokalen Stelle, die durch Herbivore befallen ist (TURLINGS & TUMLINSON, 1992; RÖSE ET AL., 1996; PARÉ & TUMLINSON, 1997a; 1997b; 1998). Die emittierte Menge ist von der Herbivorendichte abhängig (DICKE ET AL., 1993; DICKE, 1994). DICKE UND SABELIS (1990 und Zitate darin) schätzten als Untergrenze grob ab, daß die Produktion der Signalstoffe pro Tag etwa $1 \cdot 10^{-3}$ % des Energiebedarfs zur Bildung von Blättern benötigt. Dieser scheinbar geringe Energiebedarf kann zu Bedeutung gelangen, wenn die Produktion der Verteidigungssubstanzen in einem frühen Stadium des Pflanzenwachstums (exponentiellen Wachstum) erfolgt. Solch eine Pflanze akkumuliert etwa 21 % weniger Blattfläche, womit eine Bedeutung für Ernteerträge gegeben ist. Über die Bedeutung von Wachstum oder Verteidigung bzw. Produktion von Substanzen zur Verteidigung für die Pflanze, gibt es mehrere Hypothesen auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll ("Resource Availability Hypothesis" (z. B. COLEY ET AL., 1985) und "Growth Differentiation Balance Hypothesis" (z. B. LORIO, 1986)).

Andere Ansätze halten die Emission von Terpenen durch Pflanzen für einen unerwünschten Verlust während des Anabolismus höherer Terpene wie Sterolen, Carotinoiden, etc., für pflanzeninterne Signalstoffe, für einen Energiespeicher der Pflanze oder auch für Lösemittel für hochmolekulare Kohlenwasserstoffe oder organische Säuren (LEWINSOHN ET AL., 1993; LERDAU ET AL., 1997).

Im Falle des Isoprens gibt es Hypothesen, daß die Emission, durch die schnelle Reaktion des Isoprens mit Oxidantien, dem Schutz gegen oxidative Schäden (SHARKEY & LORETO, 1993) oder auch zum Schutz photosynthetisch aktiver Membranen gegen Temperaturstreß (SHARKEY & SINGSAAS, 1995; SHARKEY, 1996b) dient. Während die Isoprenemission normalerweise weniger als etwa 2 % des photosynthetisch fixierten Kohlenstoffs entspricht (MONSON & FALL, 1989), kann sie unter Bedingungen wie hoher Lichtintensität (PAR = Photosynthetisch aktive Strahlung) oder Wasserstreß bis zu 20 % (bei $1000 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und 35°C) bzw. mehr als 67 % des fixierten Kohlenstoffs (8 Tage nach Beginn des Wasserstress) ausmachen (SHARKEY & LORETO, 1993). In der Regel beträgt nicht nur die Isoprenemission, sondern die Emission aller biogener VOCs in Summe weniger als 1 % des photosynthetisch fixierten Kohlenstoffs (z. B. STREET ET AL., 1996).

2.2.3 Biosynthese der Terpene und Terpenoide

Die enzymatische Bildung des Isoprens und der Monoterpene schien bis in jüngster Zeit weitestgehend verstanden (CROTEAU, 1987; GRAY, 1987; GERSHENZON & CROTEAU, 1989; 1993). Die Biosynthese nach dem klassischen Mevalonsäure (MVA)-Zweig geht von einer 2-Schritt-Kondensation dreier Acetyl-Coenzym A (Acetyl-CoA)-Einheiten zum 3-Hydroxy-3-Methyl-Glutaryl-CoA (HMG-CoA; auch β -Hydroxy- β -Methyl-Glutaryl-CoA) aus. Daran sind die Enzyme Acetyl-CoA-Transferase (AACT) und HMG-CoA-Synthase (HMGS) beteiligt (z. B. BACH, 1995). Acetyl-CoA ist ein Metabolit verschiedener Stoffwechselvorgänge der Pflanze, wie z. B. des Fettsäure-Abbaus (vgl. Abschnitt 17.1.1.2 im Anhang). HMG-CoA wird durch HMG-CoA-Reduktasen (HMGR)

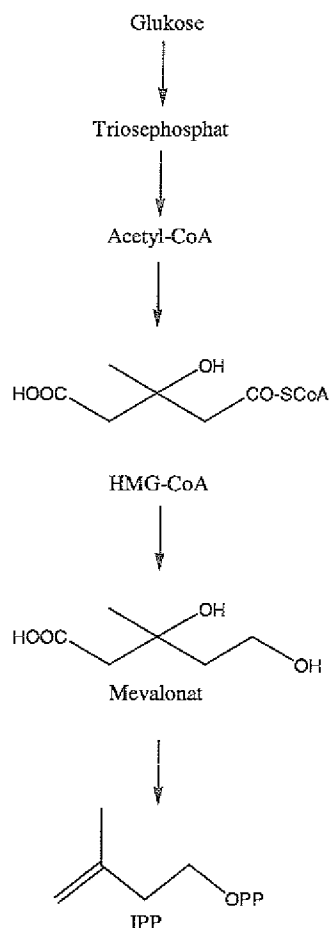
zur Mevalonsäure (MVA) reduziert. Dies ist zumindest in tierischem Gewebe der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bildung von MVA und auch in Pflanzen wurde eine Korrelation zwischen HMGR-Aktivität und Terpenbildung beobachtet (GERSHENZON & CROTEAU, 1993; BACH, 1995; MCGARVEY & CROTEAU, 1995). Eine anschließende zweimalige Phosphorylierung durch Adenosin-Triphosphat (ATP), durch Mevalonat- und Phosphomevalonat-Kinase sowie Dehydroxylierung und Decarboxylierung durch eine Pyrophosphomevalonat-Kinase führt zum sogenannten "aktiven Isopren", dem Isopentenyl-Pyrophosphat (IPP). Die Bildung des IPP aus Acetyl-CoA, das hier aus Glukose gewonnen wird, ist schematisch in Abbildung 2.3a dargestellt. Das 3,3-Dimethyl-Allyl-Pyrophosphat (DMAPP) steht mit diesem IPP über eine Isopentenyl-Pyrophosphat-Isomerase im Gleichgewicht. Isopren wird dann lichtabhängig über eine Isopren-Synthase aus DMAPP durch Diphosphat-Abspaltung gebildet (SILVER & FALL, 1991; KUZMA & FALL, 1993; SCHNITZLER ET AL., 1996; WILDERMUTH & FALL, 1996).

DELWICHE UND SHARKEY (1993) untersuchten die Biosynthese des Isoprens anhand der Emission des Isoprens durch Eichen (*Quercus rubra*) nach Exposition mit ^{13}C -markiertem CO_2 . Sie fanden eine zufällige Verteilung der Markierung über die 5 C-Atome und eine etwa 84 %ige Markierung nach 18 min. Die Ähnlichkeit der Markierungsrate und der Häufigkeit der Markierung zeigten eine enge Verknüpfung zu Photosyntheseintermediaten des Calvinzyklus. Eine Korrelation zwischen Photosynthese und Monoterpenbildung beschreiben auch GERSHENZON UND CROTEAU (1993). Die langsame Markierung über die 80 % hinaus, resultiert nach DELWICHE UND SHARKEY (1993) entweder aus der langsamen Rate des Kohlenstoffaustauschs über die Photorespiration oder die Bildung eines Teils des Isoprens über den Abbau von Stärke zu Acetyl-CoA. LORETO ET AL. (1996) untersuchten die Emission von Monoterpenen nach Exposition von Steineichen (*Quercus ilex*) mit ^{13}C -markiertem CO_2 . Auch in jener Arbeit wurde eine nahezu vollständige Markierung nach bereits 20 min gefunden. Weiterhin deutete die einheitliche Verteilung des ^{13}C in den verschiedenen Fragmenten des α -Pinens im Massenspektrometer darauf hin, daß der gesamte Kohlenstoff der Monoterpene aus einer einzigen C-Quelle stammt. KAHL (1997) exponierte Rotbuchen (*Fagus sylvatica*) mit $^{13}\text{CO}_2$ und fand einen Einbau des markierten CO_2 in einzelne Verbindungen bereits nach 5 Minuten. Er zeigte, daß Isopren sowie Sabinen und α -Thujen als Derivate des Thujan-gerüsts direkt parallel zur Biosynthese emittiert werden. Eine 80 %ige Markierung des Sabinens wird nach etwa 35 Minuten erreicht.

Nach neueren Arbeiten gibt es allerdings auch einen mevalonat-unabhängigen Biosynthesezweig zum IPP (BACH, 1995; LICHTENTHALER ET AL., 1997a; 1997b; ZEIDLER ET AL., 1997), den sogenannten Rohmer-Zweig, im Chloroplasten und Plastiden. Dieser Zweig, der schematisch in Abbildung 2.3b gezeigt ist, geht von einer Addition von Glycerinaldehyd-3-Phosphat (GAP) an eine C_2 -Einheit eines Pyruvatmoleküls im Sinne einer Aldoladdition aus. Das so entstandene 1-Deoxy-D-Xylulose-5-Phosphat wird in mehreren Schritten unter Umlagerung zum IPP. Die Bildung des Isoprens über den GAP/Pyruvat-Zweig wurde durch den Einbau von ^2H -markierter 1-Deoxy-D-Xylulose (zwischen ca. 40 % und 60 %) an drei höheren Pflanzen (Schellkraut (*Chelidonium majus* L.), Weide

(*Salix viminalis* L.) und Pappel (*Populus nigra* L.) nachgewiesen (LICHTENTHALER ET AL., 1997a; ZEIDLER ET AL., 1997). Die Autoren zeigten auch, daß bei Pappeln nur sehr wenig ^{13}C -markiertes Acetat in emittiertes Isopren eingebaut wird. Im Gegensatz dazu wurde ^2H -markierte 1-Deoxy-D-Xylulose kaum in cytosolische Sterole eingebaut. Diese werden offenbar über den Mevalonatweg synthetisiert.

a) Acetat/MVA-Zweig



b) GAP/Pyruvat-Zweig

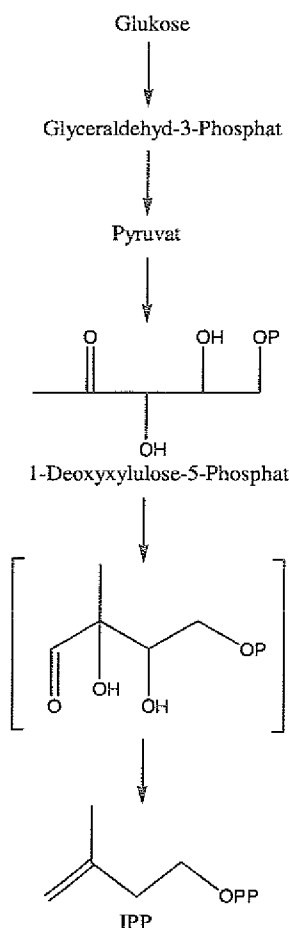


Abbildung 2.3a und b: Bildung von IPP über den Acetat/MVA- und GAP/Pyruvat-Zweig (nach LICHTENTHALER ET AL., 1997a).

Vorläufer höherer Terpene ist Geranyl-Pyrophosphat (GPP). GPP wird durch Addition von IPP an DMAPP (Kopf-Schwanz-Anlagerung) durch eine GPP-Synthase gebildet (ENDO & SUGA, 1992). Durch Diphosphat-Abspaltung und Einwirkung verschiedener regio- und stereoselektiver Enzyme (Monoterpen-Synthasen und -Cyclasen), deren Aktivitäten von der Verfügbarkeit divalenter Metallionen (Mn^{2+}) als Co-Faktoren abhängen, werden aus dem GPP über Zwischenstufen wie das Linalyl-Diphosphat und α -Terpinylkation schließlich Monoterpene (GERSHENZON & CROTEAU, 1993). In jüngster Zeit ist es gelungen, einzelne Monoterpen-Synthasen zu isolieren und über die PCR-Methode (Polymerase Chain Reaction) zu klonieren (z. B. BOHLMANN ET AL., 1997). Die Monoterpen-Synthasen sind hochspezifisch und liefern abgesehen von Produkten, die durch verschiedene Deprotonierungen, die zu verschiedenen Stellungen von Doppelbindungen

(wie im Falle des α - und β -Pinens) führen, in der Regel nur ein einziges Produkt (GERSHENZON, 1994; BOHLMANN ET AL., 1997).

Die Bildung der Sesquiterpene erfordert die erneute Addition eines IPP an das GPP zum Farnesyl-Pyrophosphat (FPP). Durch enzymatische Isomerisierungen entstehen aus dem FPP die verschiedenen Sesquiterpene. Die Bildung der Sesquiterpene erfolgt im Cytosol, während die Monoterpene im Plastiden gebildet werden (GERSHENZON & CROTEAU, 1993; MCGARVEY & CROTEAU, 1995; BOHLMANN ET AL., 1997).

Die Speicherung der Terpene, sofern es dazu kommt, erfolgt entweder in Drüsenhaaren wie bei Lippenblütlern oder in speziellen Röhren bzw. Kanälen wie bei Koniferen (z. B. GERSHENZON & CROTEAU, 1993; LERDAU, 1993; GERSHENZON, 1994).

2.2.4 Beschreibung der Emissionen terpenoider VOCs durch Algorithmen

Daß der globale Eintrag biogener VOCs in die Atmosphäre nur ungenügend genau abgeschätzt werden kann, liegt vor allem daran, daß nicht alle die Emission biogener VOCs beeinflussenden Größen hinreichend bekannt sind. So lassen sich die großen Variabilitäten der Emission innerhalb einer Spezies bisher nicht erklären und daher auch nicht modellieren. Neben Streßeffekten wie Trockenstreß, Nährstoffmangel, Ozonexposition oder Herbivorenbefall beeinflussen die Temperatur und PAR die Quellstärke der Emissionen. In den letzten zwei Jahrzehnten wurde häufig versucht, diese Abhängigkeiten von der Temperatur und PAR durch Algorithmen zu beschreiben.

Frühe Arbeiten zur Abhängigkeit der Emissionsraten von PAR und Temperatur gingen davon aus, daß die Emissionen der Monoterpene nicht von der PAR abhängig sind und nur durch eine Temperaturabhängigkeit beschrieben werden können (TINGEY ET AL., 1980; 1991). Ein einfaches Modell beschreibt die Abgabe von Monoterpenen an die Atmosphäre als ausschließlich physikalischen Prozeß der Verdampfung der Monoterpene aus blattinternen Pools und anschließender Diffusion durch die Epidermis in den extrazellulären Luftraum und durch die Stomata in die Atmosphäre. TINGEY ET AL. (1991) berücksichtigten in einem zusätzlichen Term die Temperaturabhängigkeit der Diffusion innerhalb der Pflanze. Allerdings ist die exponentielle Zunahme des Dampfdruckes, wie sie hier, in leichter Abwandlung der Formel von TINGEY ET AL. (1991), in Analogie zur AUGUSTschen Dampfdruckformel wiedergegeben wird, der dominierende Prozeß für die Steigerung der Emissionsraten (Φ_{VOC}^P).

$$\Phi_{VOC}^P = \Phi_{VOC}^{P,S} \cdot \exp \left[\frac{c_{T,P}}{R} \cdot \left(\frac{T - T_S}{T \cdot T_S} \right) \right] \quad (2.2)$$

Φ_{VOC}^P = Emissionsrate aus dem Pool

$\Phi_{VOC}^{P,S}$ = Standardemissionsrate aus dem Pool bei einer Standardtemperatur

$c_{T,P}$ = Empirische Konstante

R = Allgemeine Gaskonstante

T = Blattemperatur

T_S = Standardtemperatur

Die empirische Konstante $c_{T,P}$ ist ein Temperaturkoeffizient, der maßgeblich durch die Verdampfungsenthalpie der individuellen VOCs gegeben ist.

Im Falle des Isoprens ist die Emissionsrate eng mit der Enzymaktivität der Isopren-Synthase gekoppelt, so daß die Emission von der Temperatur und PAR abhängig ist. Die Abhängigkeit der Enzymaktivität von der PAR könnte im Falle des Isoprens auf einer Aktivierung der Isopren-Synthase oder erhöhter Verfügbarkeit von ATP beruhen (SHARKEY & LORETO, 1993 und Zitate darin). Die Aktivierung der Isopren-Synthase durch Licht beruht vermutlich auf lichtinduzierten Änderungen des pH-Wertes und der Konzentration von Mg^{2+} -Ionen im Stroma (SILVER & FALL, 1991). GUENTHER ET AL. (1991, 1993) entwickelten einen Algorithmus der diese Abhängigkeit der Emissionsrate (Φ_{Isopren}) von der Isopren-Synthase-Aktivität berücksichtigt.

$$\Phi_{\text{Isopren}} = \Phi_{\text{Isopren}}^S \cdot c_L \cdot \left(\frac{\alpha \cdot L}{\sqrt{1 + \alpha^2 \cdot L^2}} \right) \cdot \frac{\exp \left[\frac{c_{T1}}{R} \cdot \left(\frac{T - T_S}{T \cdot T_S} \right) \right]}{1 + \exp \left[\frac{c_{T2}}{R} \cdot \left(\frac{T - T_M}{T \cdot T_S} \right) \right]} \quad (2.3)$$

Φ_{Isopren} = Isoprenemissionsrate

Φ_{Isopren}^S = Isoprenemissionsrate bei Standardtemperatur (T_S) und Standardlichtintensität

c_L = Normierungsfaktor

α = Parameter, der die Lichtintensitätsabhängigkeit beschreibt

L = Lichtintensität (PAR)

c_{T1}, c_{T2} = Temperaturkoeffizienten

T_M = Optimaltemperatur der Enzymaktivität

Die Parameter c_L und α beschreiben die Abhängigkeit der Isoprenemissionsrate von PAR. Die Temperaturabhängigkeit wird nach einer Exponentialfunktion, ähnlich der in Gleichung 2.2, beschrieben, wobei c_{T1} die Temperaturabhängigkeit der Enzymaktivität beschreibt. Zusätzlich wird im Nenner des Temperaturterms noch ein Dämpfungsglied verwendet, das die Abnahme der Isoprenemissionsrate oberhalb einer Temperatur optimaler Enzymaktivität (T_M) berücksichtigt. Dieser Algorithmus schließt implizit Emissionen des Isoprens in der Nacht aus.

SCHNITZLER ET AL. (1997) führten in diesen Algorithmus zur Beschreibung der Isoprenemission einen weiteren multiplikativen Term ein, der die jahreszeitliche Enzymaktivität der Isopren-Synthase beschreibt. Dadurch wird der saisonale Verlauf der Emission bei gleichbleibender jährlicher integraler Emission besser wiedergegeben. Die Abhängigkeit der Emissionen von der Enzymaktivität führt zu saisonal unterschiedlichen Standardemissionsraten.

Die Abhängigkeit der Emissionen der Monoterpene allein von der Temperatur wurde von einigen Autoren bezweifelt (YOKOUCHI & AMBE, 1984; KESSELMEIER ET AL., 1996), andere fanden einen Einfluß der PAR (JANSON, 1993; STEINBRECHER ET AL., 1993; STREET ET AL., 1994). STAUDT UND SEUFERT (1995) zeigten, daß die Monoterpenemissionsraten von Steineichen (*Quercus ilex*) von der Lichtintensität beeinflusst werden. Anhand der Exposition von Fichten (*Picea abies*) mit ^{13}C -markiertem CO_2 zeigten

SCHÜRMANN ET AL. (1993), daß ein bedeutender Teil der emittierten Terpene nicht aus Pools stammt, sondern direkt parallel zur Biosynthese emittiert wird. Einige Autoren nutzten den von GUENTHER ET AL. (1993) zur Beschreibung der Isoprenemission entwickelten Algorithmus zur Beschreibung von Monoterpenemissionen in Abhängigkeit von T und PAR (BERTIN ET AL., 1997; CICCIO ET AL., 1997a; STEINBRECHER ET AL., 1997).

Gängige Modelle zur Emission biogener VOCs wie sie in den USA von der Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) verwendet werden, gehen nach wie vor davon aus, daß Monoterpenemissionen nur temperaturabhängig sind und nur die Isoprenemissionen von der Temperatur und PAR abhängen (GERON ET AL., 1994). Zur Modellierung der Isoprenemissionen wird dort auch der Algorithmus von GUENTHER ET AL. (1993; Gleichung 2.3) eingesetzt.

Die Experimente, die an der Pflanzenkammer des Forschungszentrums Jülich an verschiedenen Pflanzenspezies im Hinblick auf Abhängigkeiten der Emissionsraten von Lichtintensität (PAR) und Temperatur durchgeführt wurden, zeigten auch eine Abhängigkeit der Monoterpenemissionsraten von der PAR (SCHUH ET AL., 1996; 1997; HEIDEN ET AL., 1997). Desweiteren zeigten sich auch in der Nacht Monoterpenemissionen.

Diese Ergebnisse lassen sich mit den bestehenden Algorithmen (TINGEY ET AL., 1991; GUENTHER ET AL., 1993) nicht beschreiben. Somit liegt die Vermutung nahe, daß die Emissionen der Monoterpene sowohl aus der Diffusion aus Pools (Φ_{VOC}^P) als auch aus Prozessen, die an die Biosynthese (Φ_{VOC}^B) gekoppelt sind, herrühren. Diese Modellvorstellung nach SCHUH ET AL. (1997) entspricht Abbildung 2.4:

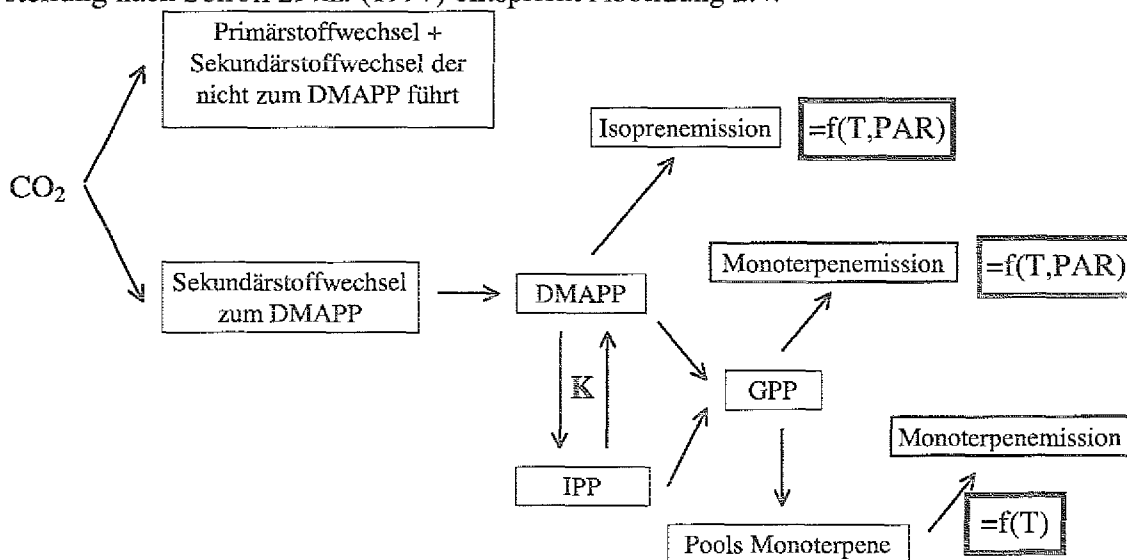


Abbildung 2.4: Modellvorstellung zur Emission terpenoider VOCs nach SCHUH ET AL. (1997).

Unter der Annahme, daß die Monoterpenemissionen parallel zu ihrer Biosynthese und die Emissionen aus Pools voneinander unabhängig sind, lassen sich die Abhängigkeiten nach einer Änderung durch die Kombination der Algorithmen von TINGEY ET AL. (1991,

Gleichung 2.2) und GUENTHER ET AL. (1993, Gleichung 2.3) nach Gleichung 2.4 beschreiben.

$$\Phi_{VOC} = \Phi_{VOC}^{P,S} \cdot \exp\left[\frac{c_{T,P}}{R} \cdot \left(\frac{T - T_S}{T \cdot T_S}\right)\right] + \Phi_{VOC}^{B,S} \cdot c_L \cdot \left(\frac{\alpha \cdot L}{\sqrt{1 + \alpha^2 \cdot L^2}}\right)^2 \cdot \frac{\exp\left[\frac{c_{T1}}{R} \cdot \left(\frac{T - T_S}{T \cdot T_S}\right)\right]}{1 + \exp\left[\frac{c_{T2}}{R} \cdot \left(\frac{T - T_M}{T \cdot T_S}\right)\right]} \quad (2.4)$$

Φ_{VOC} = Gesamtemissionsrate bei einer Standardtemperatur und -PAR

$\Phi_{VOC}^{P,S}$ = Standardemissionsrate aus einem Pool bei einer Standardtemperatur

$c_{T,P}$ = Empirische Konstante

R = Allgemeine Gaskonstante

T = Blättemperatur

T_S = Standardtemperatur

$\Phi_{VOC}^{B,S}$ = Standardemissionsrate aus der Biosynthese bei einer Standardtemperatur und -PAR

c_L = Normierungsfaktor

α = Parameter, der die Lichtintensitätsabhängigkeit beschreibt

L = Lichtintensität (PAR)

c_{T1}, c_{T2} = Normierungsfaktoren

T_M = Optimaltemperatur der Enzymaktivität

Der Algorithmus besteht somit aus zwei Summanden. Der erste Summand beschreibt ähnlich der AUGUSTSchen Dampfdruckformel die Temperaturabhängigkeit der Emissionen aus Pools in Abhängigkeit einer Standardemissionsrate $\Phi_{VOC}^{P,S}$. Der Begriff Pool soll hier nicht streng auf die Speicherung der Substanz selbst in der Pflanze beschränkt werden, sondern auch auf etwaige Vorläufersubstanzen der betrachteten Substanzen ausgedehnt werden. Der zweite Summand des Algorithmus beschreibt die Temperatur- und PAR-Abhängigkeit der Emissionen direkt aus der Biosynthese in Abhängigkeit einer Standardemissionsrate $\Phi_{VOC}^{B,S}$. Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit wird ein Dämpfungsglied verwendet, das die Abnahme der Emissionsraten oberhalb einer Optimaltemperatur der Enzymaktivität beschreibt (vgl. Gleichung 2.3). In den Teil, der die Emissionsraten parallel zur Biosynthese beschreibt, wurde eine quadratische Abhängigkeit von der PAR eingeführt. Dies ergab sich aus den an Sonnenblumen erhaltenen Daten, die nur so zu beschreiben sind (Abbildung 2.5).

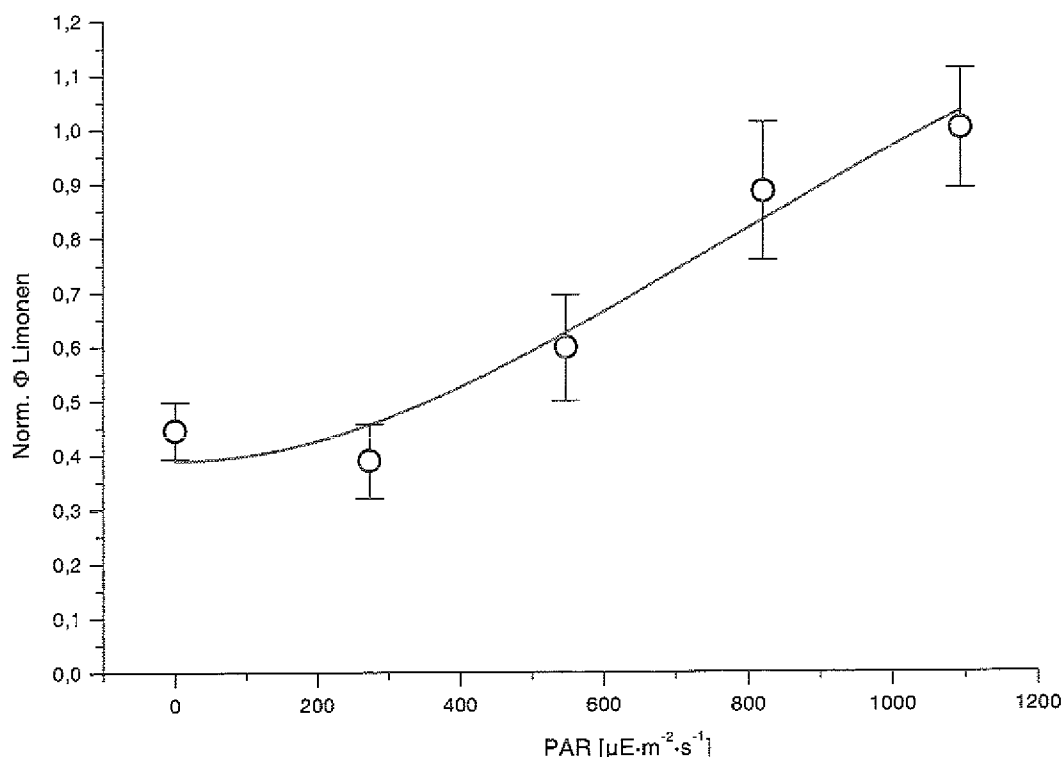


Abbildung 2.5: Modellierung der Lichtintensitätsabhängigkeit der auf 30 °C und 1000 μE·m⁻²·s⁻¹ normierten Emissionsraten des Limonens durch eine Sonnenblume (nach SCHUH ET AL., 1997).

Der erhaltene Gesamtdatensatz für Sonnenblumen läßt sich nur anhand aller Parameter des Algorithmus beschreiben. In anderen Fällen (Raps, Kiefer) lassen sich Näherungen vornehmen. Das Quadrat im Term, der die PAR-Abhängigkeit beschreibt, führt zu einem sigmoidalen Verlauf, einem Verhalten, das dann gefunden wird, wenn die Enzymaktivität von der Substratverfügbarkeit abhängt (MOHR & SCHOPFER, 1985). Die Abhängigkeit der Monoterpenemissionen aus Sonnenblumen von der Lichtintensität wird dementsprechend gedeutet. Es wird vermutet, daß die Enzymaktivitäten zur Bildung der Monoterpene aus GPP von der GPP-Verfügbarkeit beeinflusst werden können.

Die Korrektur der berechneten Emissionsraten bei überschreiten der optimalen Enzymaktivität lassen sich in Abhängigkeit der Pflanzenspezies bei Temperaturen kleiner 30 °C in der Regel vernachlässigen, da der Nenner des Terms dann nahezu Eins wird.

Die Deutlichkeit der Lichtintensitätsabhängigkeit richtet sich nach der Stärke der Emissionen direkt parallel zur Biosynthese und somit nach der Pflanzenspezies. Überwiegen die Emissionen aus Pools die aus der Biosynthese bei weitem ($\Phi_{VOC}^{P,S} \gg \Phi_{VOC}^{B,S}$), lassen sich die Emissionen in guter Näherung nur durch den ersten Teil der Gleichung 2.4 beschreiben. Im umgekehrten Fall $\Phi_{VOC}^{P,S} \ll \Phi_{VOC}^{B,S}$ stellt der zweite Teil von Gleichung 2.4 eine gute Näherung zur Beschreibung der Temperatur- und PAR-Abhängigkeit der Emissionsraten dar.

Dieser Algorithmus ist in der Lage, die verfügbaren Literaturdaten zu beschreiben. Die Einführung des Quadrats erlaubt auch eine Annäherung an nicht quadratische Verläufe.

Deutliche Unterschiede ergeben sich nur bei sehr kleinen PAR. Der prinzipielle Verlauf der PAR-Abhängigkeit der Algorithmen nach GUENTHER ET AL. (1993) und dem 2. Summanden in SCHUH ET AL. (1997) ist in Abbildung 2.6 wiedergegeben.

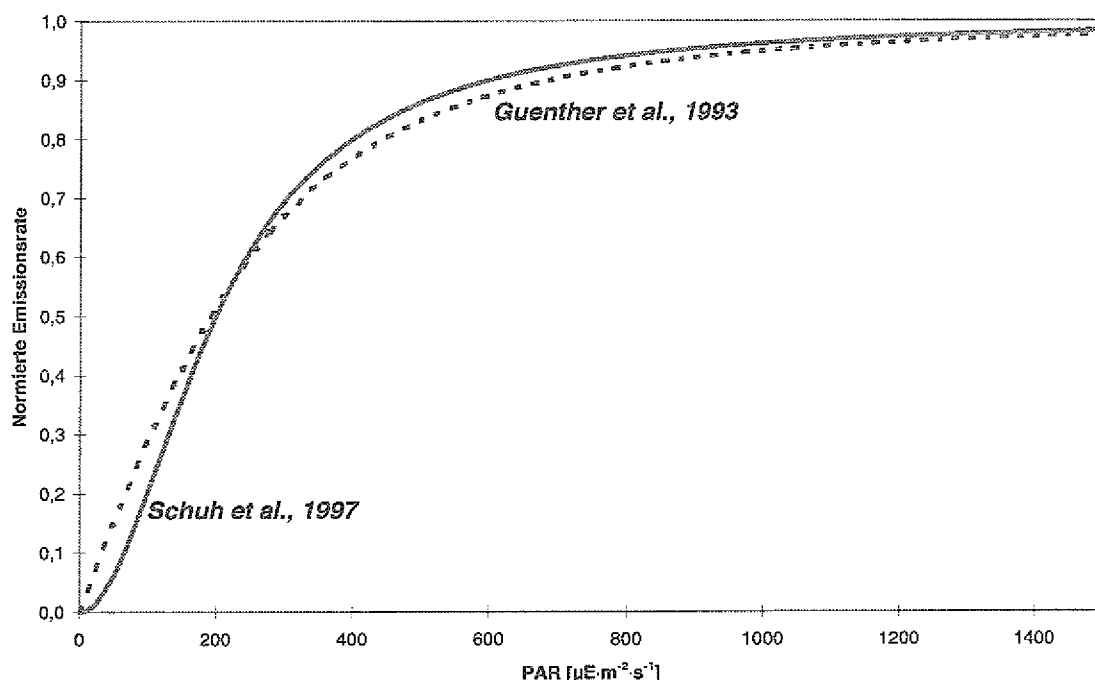


Abbildung 2.6: Prinzipieller Verlauf der PAR-Abhängigkeit nach GUENTHER ET AL. (1993) (gestrichelt) und SCHUH ET AL. (1997) (durchgezogen).

Eine ausführliche Beschreibung des Algorithmus und seine Anwendung zur Modellierung der Emissionsraten von Sonnenblumen und Buchen findet sich in SCHUH ET AL. (1997).

2.3 Oxygenierte Verbindungen

An dieser Stelle soll auf Alkohole, Aldehyde, Ketone und auch Ether und Ester eingegangen werden, die von Pflanzen emittiert werden. Typische Vertreter sind Methanol, Ethanol, Alkanale (C_1 - C_{11}), Aceton, (Z)-3-Hexenol (Blätteralkohol), (E)-2-Hexenal (Blätteraldehyd), (Z)-3-Hexenylacetat und auch Methylsalicylat (YOKOUCHI ET AL., 1990; AREY ET AL., 1991; FEHSENFELD ET AL., 1992; WINER ET AL., 1992; CICCIO ET AL., 1993; MACDONALD & FALL, 1993b; KÖNIG ET AL., 1995; KOLAHGAR, 1998; u. v. a.).

Verschiedene oxygenierte Verbindungen sind als biogene Emissionen diskutiert worden. Oftmals war die Herkunft der Substanzen allerdings unklar bzw. spekulativ (YOKOUCHI ET AL., 1990; CICCIO ET AL., 1993; HELMIG ET AL., 1996) oder die Autoren hielten die entsprechenden Komponenten für Artefakte (z. B. des Adsorptionsmittels Tenax, PELLIZZARI ET AL., 1984; JÜTTNER, 1988; AREY ET AL., 1991; CLAUSEN & WOLKOFF, 1997) oder auch für Umlagerungsprodukte. Der folgende Abschnitt stellt alle bisherigen Observationen, die nicht direkt im Zusammenhang zu Messungen an Enzymsystemen oder zur oxidativen Bildung - die später behandelt werden sollen - gehören, zusammen. Eine

Übersicht über einige der hier beschriebenen Komponenten liefert *PUXBAUM* (1997). Viele der zitierten Literaturstellen enthalten keine Konzentrationsangaben. Sind Emissionsraten angegeben, beziehen sie sich in der Regel auf das Trockengewicht ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ oder $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), wenn kein zusätzlicher Vermerk (FW = Frischgewicht; ppb, ppt oder ppbC) angeführt ist. Die Begriffe ppb, ppt und ppbC, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, sind Einheiten für Mischungsverhältnisse. ppbC steht für Carbon-parts per billion und ist das Mischungsverhältnis bezogen auf die Anzahl C-Atome der betrachteten Substanz. Häufig wird statt der Einheiten ppb auch $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ verwendet. Auch für Mischungsverhältnisse des Ozons wird in dieser Arbeit die Einheit ppb verwendet. Zur Umrechnung auf Konzentrationseinheiten in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ wie sie der Gesetzgeber verwendet, müssen die ppb-Werte mit einem Faktor von etwa 2 multipliziert werden.

Die folgende Tabelle 2.2 stellt bisherige Observationen oxygenierter VOCs zusammen.

Tabelle 2.2: Zusammenstellung von Feld- und Labormessungen oxygenierter Nicht-Terpen-VOCs. Innerhalb der Substanzklassen sind die Einträge zu den einzelnen Substanzen chronologisch geordnet.

Substanz	Pflanzenart/Ort/Deutung	Menge	Quelle	Kommentar
Alkohole Methanol	Zypresse	---	ISIDOROV ET AL., 1985	Strömungsrohr *
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Bäume (Espe, Tanne)	1,6-19,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	MACDONALD & FALL, 1993b	Enclosure (30 °C, 350 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
	Nutzpflanzen (Soja, Tomate, Bohne, Mais, etc.)	0-61,3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	MACDONALD & FALL, 1993b	Enclosure (29-37 °C)
	Nutzpflanzen (Soja, Bohne, amerik. Pappel)	< 70 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	NEMECEK-MARSHALL ET AL., 1995	Blatt-Küvette, 30 °C
	Western Central Alabama, USA	6/11 ppbV (Nacht/Tag)	GOLDAN ET AL., 1995a; FEHSEN-FELD ET AL., 1992	lokale biogene Quelle
	Boulder, Co, USA	$\approx$ 1-17 ppbV	GOLDAN ET AL., 1995b	Primäremission aus Kfz
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	---	HELMIG ET AL., 1996	
	---	---	SHARKEY, 1996a	evtl. aus Pectin-Methyl-Esterase während Zellwandwachstums
	Idaho Hill, Co, USA (Tanne, Espe)	2 - 6 ppbV	GOLDAN ET AL., 1997	evtl. biogen
Ethanol	Birke, Kiefer	1,5-37 $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KIMMERER & KOZLOWSKI, 1982	nur bei Streibeinwirkung (SO ₂ , O ₃ , Verwundung, Erfrierung)
	verschiedene boreale Bäume, Sträucher, Farn, Moos	---	ISIDOROV ET AL., 1985	Strömungsrohr *
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	in allen Proben
	Western Central Alabama, USA	0,95/1,2 ppbV (Nacht/Tag)	GOLDAN ET AL., 1995a; FEHSEN-FELD ET AL., 1992	
	Boulder, Co, USA	$\approx$ 0-7 ppbV	GOLDAN ET AL., 1995b	Primäremission aus Kfz
	gemischter Hartholz und Koniferen-Wald (Weißeiche, amer. Amber, Pappel, Kiefer)	---	GUENTHER ET AL., 1996	Enclosure
	Idaho Hill, Co, USA (Tanne, Espe)	< 0,5 ppbV	GOLDAN ET AL., 1997	
	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Mais	---	BUTTERY & LING, 1984	
2-Methyl-3-Buten-2-ol	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	cher in Waldproben
	Roggen	31,1-58,2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (26-28 °C)
	1-Hexanol	---		

Substanz	Pflanzenart/Ort/Deutung	Menge	Quelle	Kommentar
1-Hexen-1-ol	gemischter Hartholz und Koniferen-Wald (Weißbeiche, amer. Amber, Pappel, Kiefer)	---	GUENTHER ET AL., 1996	Enclosure
(E)-2-Hexenol	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
(Z)-3-Hexenol	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Mais	---	BUTTERY & LING, 1984	
	Gras	2,5-4,2 ng·g ⁻¹ (FW)·h ⁻¹	OHTA, 1984	Enclosure, Tagesgang
	Weizen	---	BUTTERY ET AL., 1985	
	verschiedene boreale Bäume, Sträucher	---	ISIDOROV ET AL., 1985	Strömungsrohr *
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Nutzpflanzen (Mandel, Pistazie, Walnuß, verschiedene Früchte)	0-1,3 µg·g ⁻¹ ·h ⁻¹	AREY ET AL., 1991	Enclosure (29-37 °C)
	Bäume (Eiche, Weißdorn)	0,3-0,5 µg·g ⁻¹ ·h ⁻¹	AREY ET AL., 1991	Enclosure (27-28 °C)
	Grasland	0,8-23,6 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (15-25 °C)
	Nutzpflanzen (Wein, Raps, Roggen, Weizen)	0,8-33,9 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (25-30 °C)
	Laubbäume (Buche, Hainbuche, Birke, Eiche)	0,5-48,4 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (15-23 °C)
	Salat	---	CHARRON ET AL., 1996	
	gemischter Hartholz und Koniferen-Wald (Weißbeiche, amer. Amber, Pappel, Kiefer)	---	GUENTHER ET AL., 1996	Enclosure
Heptanol	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	in 50 % der Waldproben
	gemischter Hartholz und Koniferen-Wald (Weißbeiche, amer. Amber, Pappel, Kiefer)	---	GUENTHER ET AL., 1996	Enclosure
Octanol	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Hafer	---	BUTTERY ET AL., 1982b	
	Weizen	---	BUTTERY ET AL., 1985	
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	eher in Waldproben
	Roggen	15,0-16,6 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (26-28 °C)
	gemischter Hartholz und Koniferen-Wald (Weißbeiche, amer. Amber, Pappel, Kiefer)	---	GUENTHER ET AL., 1996	Enclosure
(E)-2-Octenol	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Hafer	---	BUTTERY ET AL., 1982b	

2 Stand der Forschung

Substanz	Pflanzenart/Ort/Deutung	Menge	Quelle	Kommentar
1-Octen-3-ol	Alfalfa Hafer --- Roggen	--- --- --- 9,0 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	BUTTERY ET AL., 1982a BUTTERY ET AL., 1982b GRAEDEL ET AL., 1986 KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (28 °C)
Aldehyde				
Formaldehyd	Kiefer (<i>P. contorta</i>), Espe, Weide Vegetation	0,6-1,5 ppbV 1-25 µg/m ³	NONDEK ET AL., 1992 KOTZIAS ET AL., 1997	Strömungsrohr *
Acetaldehyd	Birke, Kiefer --- Kiefer (<i>P. contorta</i>), Espe, Weide Western Central Alabama, USA Boulder, Co, USA Mauna Loa Observatory, Hawaii Idaho Hill, Co, USA (Tanne, Espe) Vegetation	2,2-73,3 nmol g ⁻¹ ·h ⁻¹ --- 0,5-1,2 ppbV 0,85/1,3 ppbV (Nacht/ Tag) ≈ 0 - >2 ppbV --- 0,1-1,5 ppbV 1-20 µg/m ³	KIMMERER & KOZLOWSKI, 1982 --- GRAEDEL ET AL., 1986 NONDEK ET AL., 1992 GOLDAN ET AL., 1995a; FEHSEN- FELD ET AL., 1992 GOLDAN ET AL., 1995b HELMIG ET AL., 1996 GOLDAN ET AL., 1997 KOTZIAS ET AL., 1997	nur bei Streßeinwirkung (SO ₂ , O ₃ , Verwundung, Erfrierung) Strömungsrohr * Primäremission aus Kfz evtl. biogen
Propanal	Sträucher, Farn, Moos --- Mauna Loa Observatory, Hawaii Vegetation	--- --- 0,1-5,2 µg/m ³	ISIDOROV ET AL., 1985 GRAEDEL ET AL., 1986 HELMIG ET AL., 1996 KOTZIAS ET AL., 1997	Strömungsrohr *
Butanal	Farn --- Stadt (Rom, Mailand, Taranto) Vorort (Montelibretti) Wald (3 Wälder) Stadt; Vorort, Wald Mauna Loa Observatory, Hawaii	--- --- 0-0,2 ppb 0 ppb 0-0,28 ppb --- 22-37 ppt	ISIDOROV ET AL., 1985 GRAEDEL ET AL., 1986 CICCIOLI ET AL., 1993 CICCIOLI ET AL., 1993 CICCIOLI ET AL., 1993 CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996	Strömungsrohr * in allen Proben
	Grasland	2,8-3,6 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (25 °C), Ozonolyse auf Tenax
Pentanal	Vegetation --- Stadt (Rom, Mailand, Taranto)	< 1 µg/m ³ --- 0,10-0,65 ppb	KOTZIAS ET AL., 1997 GRAEDEL ET AL., 1986 CICCIOLI ET AL., 1993	

Substanz	Pflanzenart/Ort/Deutung	Menge	Quelle	Kommentar
Hexanal	Vorort (Montelibretti)	0,12-0,61 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	in allen Proben
	Wald (3 Wälder)	0,03-0,46 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	--- bzw. 22-37 ppt	GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996	
	Vegetation	< 1 µg/m ³	KOTZIAS ET AL., 1997	"POPCORN", 1994
	Maisfeld; Mecklenburg-Vorpommern	13 pptV (< 103 pptV)	WEDEL, 1997	
	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Mais	---	BUTTERY & LING, 1984	
	Farn	---	ISIDOROV ET AL., 1985	Strömungsrohr *
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Tomate	---	BUTTERY ET AL., 1990	
	entlegene Inseln (Oki, Iriomote, Japan)	0,09-3,18 ppbC	YOKOUCHI ET AL., 1990	
	Stadt (Tsukuba, Japan)	0,51 ppbC (im Mittel)	YOKOUCHI ET AL., 1990	korreliert mit T ^a und FF ^b ; aus Lipiden? korreliert mit T ^a und FF ^b ; aus Lipiden? Enclosure Extrakt
	verschiedene Nutzpflanzen	---	AREY ET AL., 1991	
	Unkraut (<i>Bifora radians</i>)	---	LATRASSE ET AL., 1991	
	Stadt (Rom, Mailand, Taranto)	0,12-0,81 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Vorort (Montelibretti)	0,09-0,42 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	in allen Proben
	Wald (3 Wälder)	0,11-1,75 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	--- bzw. 22-37 ppt	GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996	
	Grasland	1,0-4,6 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (15-25 °C), Ozonolyse auf Tenax Enclosure (25-30 °C), Ozonolyse auf Tenax Enclosure (15-23 °C), Ozonolyse auf Tenax Enclosure
	Nutzpflanzen (Wein, Raps, Roggen, Weizen)	2,1-26,9 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	
	Laubbäume (Buche, Hainbuche, Birke, Eiche)	4,8-22,2 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	
	gemischter Hartholz und Koniferen-Wald (Weißliche, amer. Amber, Pappel, Kiefer)	---	GUENTHER ET AL., 1996	
	Kiefer	---	KAHL, 1997	stationäre Enclosure; wahrscheinlich Oxidationsprodukt

2 Stand der Forschung

Substanz	Pflanzenart/Ort/Deutung	Menge	Quelle	Kommentar
(E)-2-Hexenal	Vegetation	< 1 µg/m³	KOTZIAS ET AL., 1997	pflanzlicher Lipide
	Maisfeld; Mecklenburg-Vorpommern	25 pptV (< 120 pptV)	WEDEL, 1997	"POPCORN", 1994
	Schauinsland bei Freiburg i. Br.	0,3-47,0 pptV	KOLAHGAR, 1998	"SLOPE 1996"
	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Mais	---	BUTTERY & LING, 1984	
	Weizen	---	BUTTERY ET AL., 1985	
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Tomate	---	BUTTERY ET AL., 1990	
	Verschiedene Nutzpflanzen	---	AREY ET AL., 1991	Enclosure
	Kiefer (<i>P. contorta</i>), Espe, Weide	---	NONDEK ET AL., 1992	Strömungsrohr *
(Z)-3-Hexenal	Grasland	0,8-8,9 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (25 °C)
	Eiche	8,7 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (15 °C)
	Gemischter Hartholz und Koniferen-Wald	---	GUENTHER ET AL., 1996	Enclosure
	(Weißeiche, amer. Amber, Pappel, Kiefer)			
	Mais	---	BUTTERY & LING, 1984	
	Weizen	---	BUTTERY ET AL., 1985	
	Salat	---	CHARRON ET AL., 1996	
	Hafer	---	BUTTERY ET AL., 1982b	
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	entlegene Inseln (Oki, Iriomote, Japan)	0,17-3,24 ppbC	YOKOUCHI ET AL., 1990	korreliert mit T ^a und FF ^b ; aus Lipiden?
Heptanal	Stadt (Tsukuba, Japan)	0,56 ppbC (im Mittel)	YOKOUCHI ET AL., 1990	korreliert mit T ^a und FF ^b ; aus Lipiden?
	Stadt (Rom, Mailand, Taranto)	0,14-1,05 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Vorort (Montelibretti)	0,07-0,60 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Wald (3 Wälder)	0,12-2,08 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	in allen Proben
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	--- bzw. 22-37 ppt	GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996	
	Grasland	0,2 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (15 °C), Ozonolyse auf Tenax
	Eiche	2,0 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (15 °C), Ozonolyse auf Tenax

Substanz	Pflanzenart/Ort/Deutung	Menge	Quelle	Kommentar
(E,E)-2,4-Heptadienal Benzaldehyd	Kiefer	---	KAHL, 1997	stationäre Enclosure; wahrscheinlich Oxidationsprodukt pflanzlicher Lipide
	Vegetation	< 1 µg/m ³	KOTZIAS ET AL., 1997	
	Maisfeld; Mecklenburg-Vorpommern	3 pptV (< 44 pptV)	WEDEL, 1997	"POPCORN", 1994
	Schauinsland bei Freiburg i. Br.	4,4-184,6 pptV	KOLAHGAR, 1998	"SLOPE 1996"
	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Hafer	---	BUTTERY ET AL., 1982b	
	südlicher Schwarzwald	---	JÜTTNER, 1988	teils Bildung auf Tenax TA und Tenax-Artefakt
	Tomate	---	BUTTERY ET AL., 1990	
	entlegene Insel (Oki, Japan)	1,06 ppbC	YOKOUCHI ET AL., 1990	
Octanal	Baumwolle	---	AREY ET AL., 1991	Enclosure, mögliches Tenax-Artefakt
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	in allen Proben
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	---	GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996	
	---	---	CLAUSEN & WOLKOFF, 1997	Bei O ₃ auf Tenax TA
	Hafer	---	BUTTERY ET AL., 1982b	
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	südlicher Schwarzwald	---	JÜTTNER, 1988	teils Bildung auf Tenax TA
	entlegene Inseln (Oki, Iriomote, Japan)	0,35-6,34 ppbC	YOKOUCHI ET AL., 1990	korreliert mit T ^a und FF ^b ; aus Lipiden?
	Stadt (Tsukuba, Japan)	1,69 ppbC (nur eine Probe)	YOKOUCHI ET AL., 1990	
	Stadt (Rom, Mailand, Taranto)	0,13-1,14 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Vorort (Montelibretti)	0,14-0,89 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Wald (3 Wälder)	0,13-2,32 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	in allen Proben
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	--- bzw. 22-37 ppt	GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996	
	Eiche	1,0 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (15 °C), Ozonolyse auf

2 Stand der Forschung

Substanz	Pflanzenart/Ort/Deutung	Menge	Quelle	Kommentar
Nonanal	Kiefer	---	KAHL, 1997	Tenax stationäre Enclosure; wahr- scheinlich Oxidationsprodukt pflanzlicher Lipide
	Vegetation	$\approx 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$	KOTZIAS ET AL., 1997	
	Maisfeld; Mecklenburg-Vorpommern	7 pptV (< 79 pptV)	WEDEL, 1997	"POPCORN", 1994
	Schauinsland bei Freiburg i. Br.	10,1-150,0 pptV	KOLAHGAR, 1998	"SLOPE 1996"
	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Hafer	---	BUTTERY ET AL., 1982b	
	Weizen	---	BUTTERY ET AL., 1985	
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Südlicher Schwarzwald	---	JÜTTNER, 1988	
	Entlegene Inseln (Oki, Iriomote, Japan)	0,83-10,58 ppbC	YOKOUCHI ET AL., 1990	teils Bildung auf Tenax TA korreliert mit T ^a und FF ^b ; aus Li- piden?
	Stadt (Tsukuba, Japan)	1,65 ppbC (im Mittel)	YOKOUCHI ET AL., 1990	korreliert mit T ^a und FF ^b ; aus Li- piden?
	Unkraut (<i>Bifora radians</i>)	---	LATRASSE ET AL., 1991	Extrakt
	Bohne	---	BOLAND ET AL., 1992	
	Stadt (Rom, Mailand, Taranto)	0,11-1,51 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Vorort (Montelibretti)	0,18-1,28 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Wald (3 Wälder)	0,19-9,04 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	in allen Proben
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	--- bzw. 22-37 ppt	GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996	
	Grasland	$0,1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (15°C), Ozonolyse auf Tenax
	Eiche	$1,8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (15°C), Ozonolyse auf Tenax
	Kiefer	---	KAHL, 1997	stationäre Enclosure; wahr- scheinlich Oxidationsprodukt pflanzlicher Lipide
	Vegetation	$\approx 8 \mu\text{g}/\text{m}^3$	KOTZIAS ET AL., 1997	
	Maisfeld; Mecklenburg-Vorpommern	17 pptV (< 110 pptV)	WEDEL, 1997	"POPCORN", 1994
	Schauinsland bei Freiburg i. Br.	7,6-281,8 pptV	KOLAHGAR, 1998	"SLOPE 1996"

Substanz	Pflanzenart/Ort/Deutung	Menge	Quelle	Kommentar
(E)-2-Nonenal	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Hafer	---	BUTTERY ET AL., 1982b	
	Mais	---	BUTTERY & LING, 1984	
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	---	HELMIG ET AL., 1996	
Decanal	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Südlicher Schwarzwald	---	JÜTTNER, 1988	teils Bildung auf Tenax TA
	Entlegene Inseln (Oki, Iriomote, Japan)	0,59-7,10 ppbC	YOKOUCHI ET AL., 1990	korreliert mit T ^a und FF ^b ; aus Li- piden?
	Stadt (Tsukuba, Japan)	1,38 ppbC (im Mittel)	YOKOUCHI ET AL., 1990	korreliert mit T ^a und FF ^b ; aus Li- piden?
	Unkraut (<i>Bifora radians</i>)	---	LATRASSE ET AL., 1991	Extrakt
	Bohne	---	BOLAND ET AL., 1992	
	Stadt (Rom, Mailand, Taranto)	0,03-1,12 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Vorort (Montelibretti)	0,05-0,42 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Wald (3 Wälder)	0,04-3,07 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	in allen Proben
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	--- bzw. 22-37 ppt	GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996	
	---	---	CLAUSEN & WOLKOFF, 1997	Bei O ₃ auf Tenax TA
	Kiefer	---	KAHL, 1997	stationäre Enclosure; wahr- scheinlich Oxidationsprodukt pflanzlicher Lipide
	Vegetation	≈ 7 µg/m ³	KOTZIAS ET AL., 1997	
	Maisfeld; Mecklenburg-Vorpommern	4 pptV (< 52 pptV)	WEDEL, 1997	"POPCORN", 1994
	Schauinsland bei Freiburg i. Br.	12,2-735,5 pptV	KOLAHGAR, 1998	"SLOPE 1996"
(E,Z)-2,4-Decadienal	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
(E,E)-2,4-Decadienal	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Hafer	---	BUTTERY ET AL., 1982b	
Undecanal	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Entlegene Inseln (Oki, Iriomote, Japan)	0,00-1,03 ppbC	YOKOUCHI ET AL., 1990	korreliert mit T ^a und FF ^b ; aus Li- piden?
	Stadt (Tsukuba, Japan)	0,32 ppbC (im Mittel)	YOKOUCHI ET AL., 1990	korreliert mit T ^a und FF ^b ; aus Li- piden?
	Unkraut (<i>Bifora radians</i>)	---	LATRASSE ET AL., 1991	Extrakt

2 Stand der Forschung

Substanz	Pflanzenart/Ort/Deutung	Menge	Quelle	Kommentar
Dodecanal	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	in 20 % der Waldproben
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	---	HELMIG ET AL., 1996	
	Maisfeld; Mecklenburg-Vorpommern	9 pptV (< 50 pptV)	WEDEL, 1997	"POPCORN", 1994
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Unkraut (<i>Bifora radians</i>)	---	LATRASSE ET AL., 1991	Extrakt
Tridecanal	Mauna Loa Observatory, Hawaii	---	HELMIG ET AL., 1996	
	Maisfeld; Mecklenburg-Vorpommern	1 pptV (< 11 pptV)	WEDEL, 1997	"POPCORN", 1994
	Maisfeld; Mecklenburg-Vorpommern	2 pptV (< 16 pptV)	WEDEL, 1997	"POPCORN", 1994
Ketone				
Aceton	Verschiedene boreale Bäume, Sträucher, Farn, Moos	---	ISIDOROV ET AL., 1985	Strömungsrohr *
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Koniferen (Knospen)	$7,4 \pm 1,5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}(\text{FW}) \cdot \text{h}^{-1}$	MACDONALD & FALL, 1993a	
	Koniferen (junge Nadeln)	$1,0 \pm 0,2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}(\text{FW}) \cdot \text{h}^{-1}$	MACDONALD & FALL, 1993a	
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	---	GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996	
	Western Central Alabama, USA	3,3/4,2 ppbV (Nacht/Tag)	GOLDAN ET AL., 1995a; FEHSENFELD ET AL., 1992	teils lokale biogen Quelle
	Boulder, Co, USA	$\approx 0,5-5 \text{ ppbV}$	GOLDAN ET AL., 1995b	Primäremission aus Kfz
	Gemischter Hartholz und Koniferen-Wald (Weißbeiche, amer. Amber, Pappel, Kiefer)	---	GUENTHER ET AL., 1996	Enclosure
	---	---	SHARKEY, 1996a	evtl. nur Leck im Metabolismus
	Idaho Hill, Co, USA (Tanne, Espe)	1-3,5 ppbV	GOLDAN ET AL., 1997	evtl. biogen
2-Butanon (MEK)	Vegetation	$1-25 \mu\text{g}/\text{m}^3$	KOTZIAS ET AL., 1997	
	verschiedene boreale Bäume, Farn	---	ISIDOROV ET AL., 1985	Strömungsrohr *
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	in allen Waldproben
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	---	GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996	
	Western Central Alabama, USA	0,31/0,49 ppbV (Nacht/Tag)	GOLDAN ET AL., 1995a; FEHSENFELD ET AL., 1992	
	Boulder, Co, USA	$\approx 0-1,2 \text{ ppbV}$	GOLDAN ET AL., 1995b	Primäremission aus Kfz
	Grasland	$4,1-5,1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (25 °C)
	Birke	$9,1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (23 °C)
	Wein	$3,7-44,8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (26-27 °C)

Substanz	Pflanzenart/Ort/Deutung	Menge	Quelle	Kommentar
6-Methyl-5-Hepten-2-on	Vegetation	$< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$	KOTZIAS ET AL., 1997	
	Tomate	---	BUTTERY ET AL., 1990	
	Stadt (Rom, Mailand, Taranto)	0,11-2,40 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Vorort (Montelibretti)	0,08-0,71 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
Acetophenon	Wald (3 Wälder)	0,26-5,44 ppb	CICCIOLI ET AL., 1993	
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	---	GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996	
	Birke	$24,9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (23 °C)
	Südlicher Schwarzwald	---	JÜTTNER, 1988	teils Bildung auf Tenax TA und Tenax-Artefakt
	Baumwolle	---	AREY ET AL., 1991	Enclosure, mögliches Tenax-Artefakt
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	---	HELMIG ET AL., 1996	
	---	---	CLAUSEN & WOLKOFF, 1997	Bei O ₃ auf Tenax TA
Säuren				
Ameisensäure	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	---	HELMIG ET AL., 1996	
	Esche (Herbst)	$29,7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	KESSELMEIER ET AL., 1998	Enclosure (30 °C, $1000 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
	Esche (Sommer), Rotbuche, Fichte, Steineiche, Birke	$1,4-6,7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	KESSELMEIER ET AL., 1998	Enclosure (30 °C, $1000 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
Essigsäure	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Stadt; Vorort, Wald	---	CICCIOLI ET AL., 1994a und 1994b	in allen Proben
	gemischter Hartholz und Koniferen-Wald (Weißeiche, amer. Amber, Pappel, Kiefer)	---	GUENTHER ET AL., 1996	Enclosure
	Mauna Loa Observatory, Hawaii	---	HELMIG ET AL., 1996	
	Esche (Herbst)	$8,1 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	KESSELMEIER ET AL., 1998	Enclosure (30 °C, $1000 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
	Esche (Sommer), Rotbuche, Fichte, Steineiche, Birke	$0,7-1,9 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	KESSELMEIER ET AL., 1998	Enclosure (30 °C, $1000 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

2 Stand der Forschung

Substanz	Pflanzenart/Ort/Deutung	Menge	Quelle	Kommentar
Ester				
Ethylacetat	Fichte (Scots Pine), Sträucher, Farn, Moos	---	ISIDOROV ET AL., 1985	Strömungsrohr *
Hexylacetat	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Hafer	---	BUTTERY ET AL., 1982b	
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Nutzpflanzen (Raps, Roggen)	10,1-21,2 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (28-30 °C)
	Birke	33,5 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (23 °C)
(Z)-3-Hexenylacetat	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Hafer	---	BUTTERY ET AL., 1982b	
	Mais	---	BUTTERY & LING, 1984	
	Weizen	---	BUTTERY ET AL., 1985	
	verschiedene boreale Bäume, Sträucher	---	ISIDOROV ET AL., 1985	Strömungsrohr *
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	
	Nutzpflanzen (Mandel, Pistazie, Walnuß, verschiedene Früchte)	0,1-3,4 µg·g ⁻¹ ·h ⁻¹	AREY ET AL., 1991	Enclosure (29-37 °C)
	Bäume (Eiche, Weißdorn)	0,2-3,3 µg·g ⁻¹ ·h ⁻¹	AREY ET AL., 1991	Enclosure (27-28 °C)
	Grasland	1,8-29,6 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (15-25 °C)
	Nutzpflanzen (Wein, Raps, Roggen, Weizen)	5,1-117,3 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (25-30 °C)
	Laubbäume (Buche, Hainbuche, Birke, Eiche)	3,4-95,0 ng·g ⁻¹ ·h ⁻¹	KÖNIG ET AL., 1995	Enclosure (15-23 °C)
	gemischter Hartholz und Koniferen-Wald (Weißliche, amer. Amber, Pappel, Kiefer)	---	GUENTHER ET AL., 1996	Enclosure
Σ (Z)-3-Hexenol, (Z)-3-Hexenylacetat	Nutzpflanzen	0,1-4,2 µg·g ⁻¹ ·h ⁻¹	WINER ET AL., 1992	Enclosure (29-41 °C)
	Bäume (Eiche, Weißdorn)	<0,5-3,8 µg·g ⁻¹ ·h ⁻¹	WINER ET AL., 1992	Enclosure (27-28 °C)
Σ (Z)-3-Hexenol, (Z)-3-Hexenal, (Z)-3-Hexenylacetat	Salat	0,33-3,11 µg·g ⁻¹ ·h ⁻¹	CHARRON ET AL., 1996	105-360 µmol·m ⁻² ·s ⁻¹ ; 13-28 °C
Methylsalicylat	Alfalfa	---	BUTTERY ET AL., 1982a	
	Hafer	---	BUTTERY ET AL., 1982b	
	Mais	---	BUTTERY & LING, 1984	
	---	---	GRAEDEL ET AL., 1986	

Die in Tabelle 2.2 zusammengestellten Verbindungen entstammen verschiedenen biosynthetischen Zweigen, die im weiteren beschrieben werden sollen.

2.3.1 Oxygenierte VOCs des Lipoxygenasezweiges

Bei der Biosynthese oxygenierter Komponenten lassen sich mindestens drei verschiedene biosynthetische Zweige unterscheiden. Viele der oxygenierten Produkte entstehen oxidativ aus Fettsäuren (VICK & ZIMMERMAN, 1987). Sie können durch α -Oxidation, β -Oxidation sowie über den Lipoxygenase (LOX)-Zweig aus Fettsäuren der Lipide gebildet werden. Die Grundzüge der α - und β -Oxidation von Fettsäuren sind im Anhang (Kapitel 17.1.1) umrissen.

Fettsäuren sind Bestandteile der Phospholipide, die Bausteine der Zellmembranen sind. Unter den Membranlipiden unterscheidet man zunächst drei Gruppen, die Glycolipide, die Sphingolipide, zu denen die Sterole gehören und die Phospholipide. Diese sind Diester der ortho-Phosphorsäure und im Falle des Lecithins (Phosphatidylcholin) einerseits mit Glycerin, andererseits mit Cholin, einem Aminoalkohol, verestert (vgl. Abbildung 2.7). Die verbleibenden beiden freien Hydroxylgruppen des Glycerins sind mit langkettigen Fettsäuren (Linolsäure, Linolensäure, Ölsäure, Palmitinsäure, etc.) verestert. Dabei ist die terminal stehende Säure meist gesättigt (Palmitinsäure, etc.), während die in Mittelstellung stehende ungesättigt (Linolsäure, Linolensäure, Ölsäure, etc.) ist (LEHNINGER ET AL., 1993; NULTSCH, 1996). Über den Cholinrest einerseits und die Fettsäuren andererseits ergibt sich so ein hydrophiler und ein hydrophober Pol des Lipids.

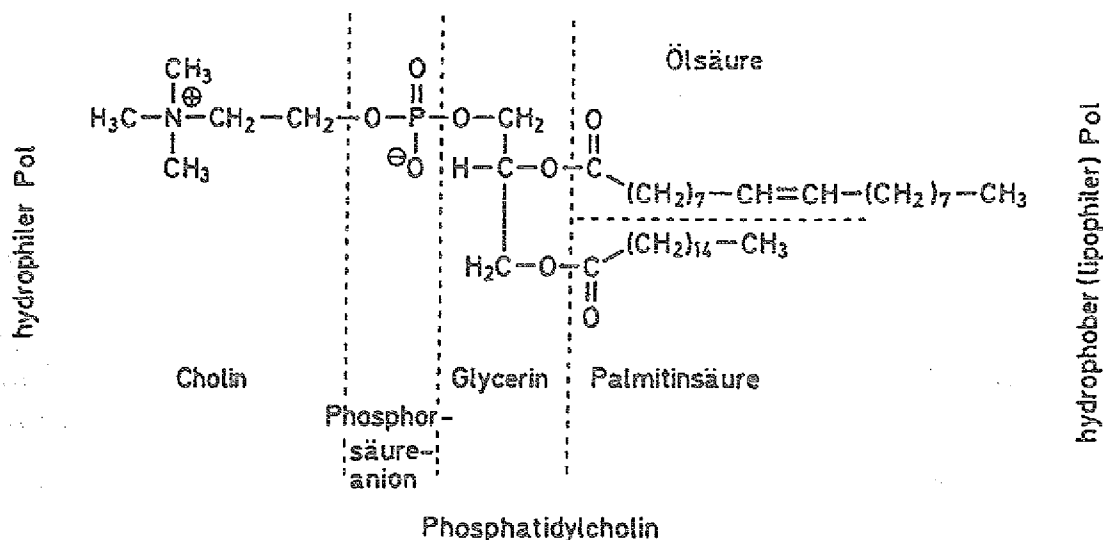


Abbildung 2.7: Aufbau eines Phospholipids am Beispiel des Lecithins (aus NULTSCH, 1996).

Die Fettsäuren werden anhand der Anzahl der C-Atome, der Anzahl vorhandener Doppelbindungen (z. B. 18:3) und gegebenenfalls der Stellung der Doppelbindung (α -, β -, etc.) klassifiziert. Einige typische Vertreter, der in Zellmembranen vorkommenden Vertreter und ihre Kurzbezeichnungen sind in Abbildung 2.8 gezeigt.

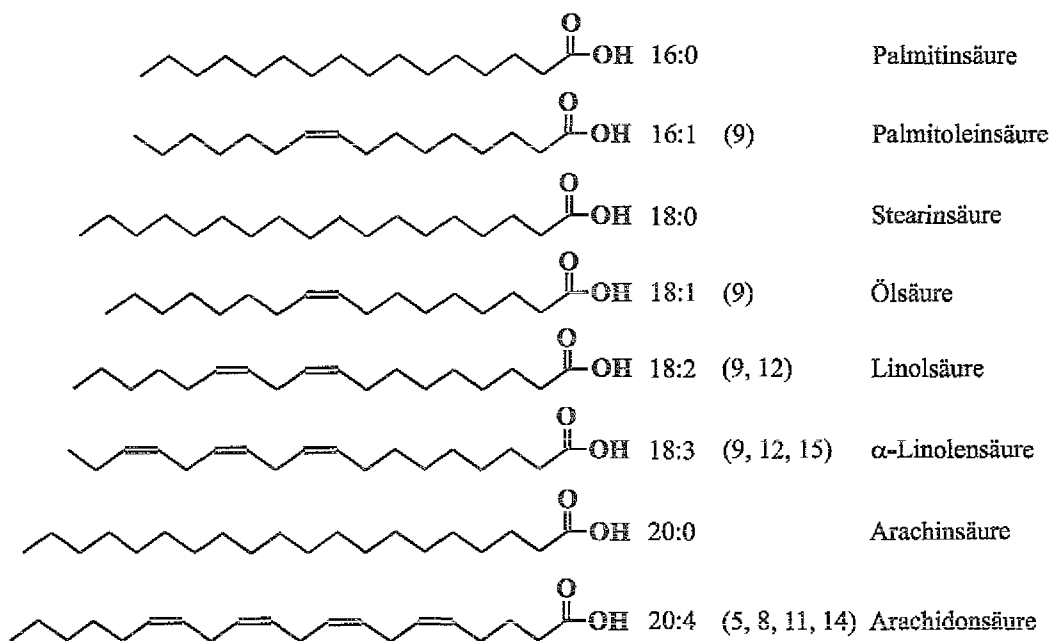


Abbildung 2.8: Ausgewählte Vertreter in Zellmembranen vorkommender Fettsäuren. Hinter den entsprechenden Formeln findet sich die Kurbezeichnung der Fettsäure, die Stellung der Doppelbindungen in Klammern und der Trivialname der Fettsäure.

Die Plasmamembranen der Blätter von Gerste und Spinat bestehen zu großen Teilen aus Phosphatiden (ROCHESTER ET AL., 1987; LARSSON ET AL., 1990). Die gleichen Autoren untersuchten auch die Zusammensetzung der Phospholipide von Gerste und Spinat. Eine Übersicht über typische Zusammensetzungen der Plasmamembranen sowie den Gehalt einzelner Fettsäuren in der Phospholipidfraktion zeigt Tabelle 2.3.

Tabelle 2.3: Mittlere Zusammensetzung der Lipide der Plasmamembranen der Blätter verschiedener Pflanzen [mol %] sowie der verschiedenen Fettsäuren am Phospholipid [mol %] (aus LARSSON ET AL. (1990)*, AVANTI (1994)⁺ sowie SCHRAUDNER (1997)[#], hier Anteil im Gesamtblatt) und in Zellkulturen [% am Gesamtanteil] (ROY ET AL., 1995[&]).

		Gerste*	Spinat*	Soja*	Tabak		
					Bel W3 [#]	Bel B [#]	Wisconsin 38 ^{&}
Lipidanteil	Sterole	35	20	---	---	---	---
	Glycolipide	21	17	---	---	---	---
	Phospholipide	44	64	---	---	---	---
Fettsäureanteil	16:0	32	30	18	15	15	17
	18:0	4	3	4	1,5	1,5	7
	18:1	3	10	11	2	2	4
	18:2	33	27	61	12	12	59
	18:3	26	27	5	67	67	12
	20:4	0	0	0	---	---	1

Linolensäure und Linolsäure stellen hier den größten Anteil. Linolensäure (18:3) ist die weitverbreitetste Fettsäure der Blätter grüner Pflanzen (HILDEBRAND ET AL., 1988; ZHUANG ET AL., 1996). HATANAKA ET AL. (1993) finden für Tee ein Verhältnis von 18:3 zu 18:2 von etwa drei und auch im Tabak (Bel W3 und Bel B) ist 18:3 in etwa fünffach größerer Menge vorhanden als 18:2. Arachidonsäure hingegen wird in höheren Pflanzen kaum gefunden (GARDNER, 1995); wohl aber in Pathogenen, welche die Pflanzen befallen können (HILDEBRAND, 1989).

Die Fettsäuren müssen vor der Oxidation in aller Regel erst in ihre freie Form überführt werden. Dies geschieht im Falle der Phosphatide durch spezifische Phospholipasen. Wird eine Fettsäure durch eine Phospholipase vom Typ A (A1 oder A2; rechte vertikale gestrichelte Linie in Abbildung 2.7) abgespalten, wird die andere durch eine Lyso-phospholipase ebenfalls freigesetzt (LEHNINGER ET AL., 1993; VOET & VOET, 1995). Nach LEHNINGER ET AL. (1993) kann die Aktivität der Phospholipasen durch extrazelluläre Reize getriggert werden. So läßt sich die Lipase-Aktivität z. B. durch Verwundung steigern (ANDERSON, 1989; SHARKEY, 1996a).

Unter Lipoxxygenase (LOX) versteht man ein Enzym, das die Oxidation mehrfach ungesättigter Fettsäuren mit molekularem Sauerstoff selektiv katalysiert. Historisch bedingt ist es auch unter den Bezeichnungen Lipoxydase, Caroten-Oxidase oder Fett-Oxidase geläufig. Im weiteren wird ausschließlich die Bezeichnung LOX verwendet. Für die katalytische Rolle der LOX ist Eisen das essentielle Element. Jedes LOX-Molekül enthält ein Eisenatom in einer nicht Häm-gebundenen Form, das während der Katalyse zwischen den Oxidationsstufen I und II alterniert (VICK & ZIMMERMAN, 1987).

2.3.1.1 Bedeutung der VOCs des LOX-Zweiges für die Chemie der Atmosphäre

Der Einfluß der VOCs des LOX-Zweiges auf die Chemie der Atmosphäre ist weitestgehend unklar. Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen der ungesättigten Alkohole und Aldehyde mit OH und O₃ sind teils in der gleichen Größenordnung wie die der Terpene, für die Reaktion mit NO₃-Radikalen hingegen deutlich kleiner. Die Reaktion mit OH führt zu Carbonylen und in Gegenwart von NO_x zu Peroxyacylnitraten (ATKINSON, 1990). Die Reaktion olefinischer Komponenten mit Ozon führt hingegen zu Carbonylen und Carbonsäuren (ATKINSON, 1990). Für disubstituierte ungesättigte Alkohole ist die Reaktion mit Ozon der dominante Entfernungsprozeß aus der Atmosphäre, während monosubstituierte ungesättigte Alkohole in vergleichbarer Geschwindigkeit mit OH und Ozon reagieren können (GROSJEAN ET AL., 1993b). Die gebildeten Carbonyle werden durch Photolyse oder Reaktion mit OH aus der Atmosphäre entfernt (GROSJEAN & GROSJEAN, 1995).

Der globale Eintrag von Substanzen des LOX-Zweiges in die Atmosphäre ist schwer abzuschätzen, da diese Komponenten nur unter Streßbedingungen für die Pflanzen (Verwundung, Herbivorenbefall, etc.) emittiert werden. Dann können sie allerdings in erheblichen Mengen (bis zu mehr als 10⁻¹⁴ mol·cm⁻²·s⁻¹ für einzelne Substanzen; DIESE ARBEIT) emittiert werden.

2.3.1.2 Bedeutung des LOX-Zweiges und seiner Produkte für die Pflanze

Der LOX-Zweig beschränkt sich in Pflanzen auf 18:2 und 18:3. Daher spricht man auch vom Octadecanoidzweig (GARDNER, 1995). Die aus den Fettsäuren 18:2 und α-18:3 (bei der Linolensäure unterscheidet man zwei Isomere, α- und γ-18:3, die sich in der Stellung der Doppelbindungen unterscheiden) erhältlichen Verbindungen wirken als Signalmoleküle und sind in verschiedenste pflanzenphysiologische Prozesse wie Verteidigungsmechanismen, Wachstum, Entwicklung und Alterung eingebunden. Die Bildung

der Signalmoleküle kann durch eine Induktion der LOX durch Stressoren getriggert werden (GARDNER, 1995). Als Stressoren wirken Herbivore oder Pathogene sowie mechanische Reize wie Verwundung und Wind (HILDEBRAND ET AL., 1988; HILDEBRAND, 1989; WEILER, 1997). Zum Teil ist eine Trennung der verschiedenen Prozesse nur schwer möglich. Im weiteren sollen Beispiele für die Prozesse aufgezeigt werden:

- Reaktionen auf Verwundung und Schädlingsbefall

LOX wird in Tabak nach Pilzbefall und in vielen Pflanzen nach Verwundung induziert und ist an der Bildung von Traumatin (12-oxo-*trans*-10-Dodecensäure; s. Abbildung 2.9), einem Verwundungshormon, beteiligt. Dieses wird nicht-enzymatisch schnell zu Traumatinsäure ((E)-2-Dodecendionsäure) oxidiert (VICK & ZIMMERMAN, 1987). Beide Substanzen sind an der Bildung von Kallose nach einer Verwundung von pflanzlichem Gewebe beteiligt. SHARKEY (1996a) hält besonders die gleichzeitige Bildung von Blätteralkohol und Traumatin für bemerkenswert. So wird gleichzeitig eine Infektion bekämpft und das Nachwachsen stimuliert.

(E)-2-Hexenal, das Blätteraldehyd, weist fungizide, in Konzentrationen von 50 µM insektizide (LYR & BASANIAK, 1983) und in Konzentrationen von mehr als 3,4 µM antibakterielle Wirkung (CROFT ET AL., 1993), auf. Die antibakterielle Wirkung des (Z)-3-Hexenols, des Blätteralkohols, ist deutlich schwächer ausgeprägt (etwa 1/20-stel; CROFT ET AL., 1993). CROFT ET AL. beschreiben auch eine explosionsartige Emission (Burst) von Hexenalen und Hexenolen, die 15 bis 24 Stunden nach Inokulation mit Pathogenen auftritt und der Zeit des Auftretens der hypersensitiven Response (HR) entspricht (unter HR versteht man eine Reaktion der Pflanze, die im Absterben pflanzlichen Gewebes resultiert). Da dieser Aldehyd-Burst vor einer Akkumulation von Phytoalexinen auftritt (unter Phytoalexinen versteht man Substanzen, die von Pflanzengewebe nach Pathogenbefall gebildet werden und für Pathogene toxisch sind), diskutieren CROFT ET AL. (1993) die mögliche Wirkung dieser Substanzen selbst als Phytoalexine. Manche Oxidationsprodukte des LOX-Zweiges dienen der Kontrolle über Wachstum oder Vermehrung von Pilzen und gleichzeitig sind LOX-Inhibitoren (wie Natriumazid, n-Propylgallat, Butylhydroxytoluol) auch fungizid (STASWICK, 1992). RICKAUER ET AL. (1997) beschreiben, daß die Phytoalexinsynthese, die über eine Sesquiterpen-Cyclase an Tabak (cv. Wisconsin 38) untersucht wurde, von der Jasmonatproduktion unabhängig ist. Die Jasmonatproduktion ist bereits 1 Stunde nach Elicitor-Zugabe (Elicitor = Substanzen die Abwehrreaktionen in Pflanzen auslösen können) zur Zellkultur meßbar und durchläuft nach 1,5 bis 3 Stunden ein Maximum bevor sie nach 3 bis 6 Stunden wieder auf den Kontrollwert zurückfällt. HATANAKA (1993) beschreibt eine Erhöhung der LOX- und Hydroperoxid-Lyasen (HPL)-Aktivität innerhalb einer halben Stunde nach Verwundung und weiterhin auch eine insektenanlockende bzw. -abwehrende Wirkung von (E)-2-Hexenal und (Z)-3-Hexenol.

Erhöhte LOX-Aktivität in pathogenbefallenem Gewebe und eine mögliche Rolle in der HR zeigten verschiedene Autoren (OCAMPO ET AL., 1986; KEPPLER & NOVACKY,

1987). *OCAMPO ET AL.* (1986) fanden bei inkompatibler Interaktion (eine Interaktion zwischen Pilz und Pflanze, bei der die Pflanze hypersensitiv reagiert und der Pilz in Folge die Pflanze nicht weiter befällt) nach wenigen Stunden eine erhöhte LOX-Aktivität. Bei kompatibler Interaktion erhöhte sich die LOX-Aktivität erst bei Sporulation (nach etwa 100 Stunden). *OHTA ET AL.* (1991) untersuchten die inkompatible und kompatible Reaktion eines spezifischen Pilzes (*Magnaporthe grisea*) auf Reis und fanden 24 - 36 Stunden nach Inokulation eine stark erhöhte Enzymaktivität bei inkompatibler Reaktion. Ferner isolierten sie drei LOX-Isozyme und fanden, daß die Aktivität speziell für LOX-III (ein Isoenzym) stieg, welche bevorzugt das 13-Hydroperoxid (HPO) liefert. Zeitgleich mit der erhöhten LOX-Aktivität fanden *OHTA ET AL.* (1991) auch eine erhöhte HPO-Abbauaktivität, die die Hydroperoxide in entsprechende C₁₈-Hydroxysäuren überführte. Diese Hydroxysäuren selbst wiesen dabei fungizide Eigenschaften auf.

DENG ET AL. (1993) und *HAMILTON-KEMP ET AL.* (1995) untersuchten die inhibitorische Wirkung verschiedener Produkte des LOX-Zweiges auf *Escherichia coli* und pflanzenpathogene Bakterien (*Pseudomonas syringae* pv. *tabaci* und *Pseudomonas syringae* pv. *angulata*). Dabei zeigte sich, daß die α , β -ungesättigten VOCs (E)-2-Hexenal und (E)-2-Hexenol einen größeren Effekt aufwiesen als Hexanal und 1-Hexanol. Allerdings sind die Konzentrationen bei der es zu einer Inhibierung kommt (≈ 17 ppb; 40 μ g/L Luft) selbst für das (E)-2-Hexenal, das sich als aktivste Substanz erwies, bei weitem größer als sie durch die Emissionen, die von den Autoren experimentell ermittelt wurden, aus verwundeten Tomatenpflanzen erreicht werden können. (Z)-3-Hexenylacetat zeigte keinerlei inhibitorische Wirkung auf *E. coli* (*DENG ET AL.*, 1993). *HAMILTON-KEMP ET AL.* (1995) zeigten auch, daß die C₆-Aldehyde (Z)-3-Hexenal und (E)-2-Hexenal die Keimung von Pollen und das Hexanal (ab 13 ppb) und (E)-2-Hexenal (10 ppb) das Wachstum der Pilzhyphen (*Botrytis cinerea* und *Alternaria alternata*) unterdrücken. Die analogen C₉-Aldehyde Nonanal und (E)-2-Nonenal wirkten dabei auf die Pilze sehr ähnlich.

Sowohl bei Herbivoren- als auch Pathogenbefall kommt es im Rahmen einer lokalen Response zur Induktion des LOX-Zweiges durch Freisetzung von 18:3 (*WEILER*, 1997). Zeitgleich werden Signale freigesetzt, die eine systemische Reaktion auslösen. Die Bildung einiger oxygenierter Verbindungen aus dem LOX-Zweig dient dabei häufig der direkten Bekämpfung von Schädlingen oder auch der Anlockung natürlicher Feinde dieser Schädlinge (*TURLINGS & TUMLINSON*, 1992; *TURLINGS ET AL.*, 1993; *HOPKE ET AL.*, 1994; *LOUGHRIN ET AL.*, 1994; *MCCALL ET AL.*, 1994; *RÖSE ET AL.*, 1996; *PARÉ & TUMLINSON*, 1998). *PARÉ UND TUMLINSON* (1997a; 1997b; 1998) zeigten durch Experimente an herbivorenbefallener Baumwolle, daß es sich bei der nach 12 bis 24 Stunden einsetzenden Emission von *de novo* synthetisiertem (Z)-3-Hexenylacetat und manchen Terpenen ((E)- β -Ocimen, Linalool sowie α - und β -Farnesen; vgl. Abschnitt 2.2.2) um eine systemische Reaktion handelt. Diese Substanzen enthielten nach Exposition des unbefallenen Teils der Pflanzen mit ¹³CO₂ auch die ¹³C-Markierung. Andere Substanzen (α - und β -Pinen sowie Caryophyllen

und α -Humulen) zeigten selbst nach einer 36-stündigen Exposition mit $^{13}\text{CO}_2$ nahezu keine Markierung, wurden also nicht *de novo* gebildet (PARÉ & TUMLINSON, 1997a). Im Falle des (Z)-3-Hexenylacetats wurde die ^{13}C -Markierung nur im Acetat und nicht im Hexenylrest gefunden. Dies bedeutet, daß der LOX-Zweig auch in von der Verletzung entfernten Blättern induziert wird, das Substrat (18:3) aber nicht *de novo* gebildet wird, sondern aus Speichern stammt. An diesen unverletzten Blättern wurde auch keine Emission von Hexenol und Hexenal festgestellt. MCCALL ET AL. (1994) beschreiben eine, durch Herbivoren induzierte, nach etwa 16 Stunden auftretende Emission von Hexenolderivaten, die nach frischer Verwundung nicht beobachtet werden konnte. Bei Baumwolle erfolgte eine Erhöhung der Emission des (Z)-3-Hexenylacetats vom ersten auf den zweiten Tag um etwa einen Faktor 20. PARÉ UND TUMLINSON (1998) glauben, daß die VOC-Emission von Jasmonsäure (JA) induziert wird, die aus Linolensäure entsteht.

• Alterung

LOX ist an der Bildung von Jasmonsäure (JA) beteiligt. JA und ihr Methylester (Methyljasmonat, MeJA) werden als Pflanzenhormone diskutiert. Sie fördern die Seneszenz und aktivieren Gene zur Verteidigung auf Verwundung und Pathogenbefall (FARMER & RYAN, 1990; STASWICK, 1992; BOLAND ET AL., 1995; GARDNER, 1995; MAUCH ET AL., 1997; RICKAUER ET AL., 1997; WEILER, 1997). MeJA ist die Transportform der JA, zu der es nach Eindringen in das Gewebe rasch hydrolysiert wird (STASWICK, 1992; WEILER, 1997). Das Maximum der Stimulation verschiedener Gene auf Transkriptebeine wird nach etwa 24 Stunden erreicht (RICKAUER ET AL., 1997). WEILER (1993) zeigte, daß JA und auch MeJA, speziell in luftgetragener Form, die Rankung induzieren können. Die Ranken enthalten mehr JA als gestreckte Organe. Bei Tabak ist die Produktion von VOCs 20 bis 30 Stunden nach Applikation von JA (10 $\mu\text{mol/mL}$ in wäßriger Lösung) am größten (BOLAND ET AL., 1995).

• Wachstum und Entwicklung

LOX weist in jungen Blättern eine erhöhte Aktivität auf und auch MeJA ist in jungen Organen verstärkt zu finden (STASWICK, 1992). Aufgrund der von LOX übertragenen Response auf mechanische Reize (Berührung, Wind) schließen MAUCH ET AL. (1997) auf eine Wachstumsregulation, da mechanischer Streß häufig zu verringerten Wachstumsraten führt (WEILER, 1997). Eine Unterscheidung zwischen Berührung und Verwundung ist, wie diese Experimente zeigen, nicht möglich. Es zeigte sich auch, daß die Menge an LOX-Transkripten durch MeJA, welches Weizen über die Luft zugeführt wurde (1 ppm), innerhalb von 2 Stunden ansteigt und nach 24 Stunden wieder absinkt. In ähnlicher Weise wirkt auch Salicylsäure. CONCONI ET AL. (1996) beschreiben die Korrelation der zeitlichen Verläufe der Akkumulation von JA mit dem mindestens 15-fachen Anstieg freier 18:3 ca. 1 bis 2 Stunden nach Verwundung. Die Freisetzung von 18:3 scheint ein obligatorischer Schritt der Bildung von JA zu sein, da die Bildung von Verteidigungsproteinen durch Inhibitoren

des Octadecanoidzweiges unterdrückt werden kann. Die während einer Verwundung freigesetzten Fettsäuren haben einen Anteil von unter 0,25 % der gesamten Fettsäuren innerhalb eines Blattes. *CONCONI ET AL.* (1996) diskutieren auch die Bedeutung der Bildung von Dihydrojasmonsäure aus 18:2 als ähnliches Signal wie JA. Der Signalwirkung von JA gegenüber steht allerdings die Tatsache, daß auch unverwundete Pflanzen größere Mengen JA enthalten können, ohne daß es zur Induktion von Verteidigungsgenen kommt. *LÖBLER UND LEE* (1998) glauben, daß es für extra- und intrazelluläres Jasmonat unterschiedliche Signalzweige gibt.

Bei einer Vielzahl anderer Pflanzen läßt sich durch Behandlung mit Jasmonsäure oder MeJA eine ähnliche Reaktion wie auf mechanische Stimulation und somit eine Emission verschiedener VOCs induzieren (*FARMER & RYAN*, 1990; *HOPKE ET AL.*, 1994; *BOLAND ET AL.*, 1995; *WEILER*, 1997). Somit kommt der LOX auch die Rolle der Regulation der JA-Produktion zu. Auch *STASWICK* (1992) beschreibt eine durch Verwundung ausgelöste *de novo*-Synthese von MeJA. MeJA kann so über die Gasphase die Expression von Verteidigungsgenen in benachbarten Pflanzen aktivieren (*FARMER & RYAN*, 1990). *FARMER ET AL.* (1992) zeigten hingegen, daß die systemische Reaktion, die bei Tomaten zur Induktion von Proteinase-Inhibitoren in nicht MeJA exponierten oder verwundeten Blättern führt, nicht luftgetragen übertragen wird, sondern daß ein Signal innerhalb der Pflanze (vermutlich durch das Phloem) transportiert wird.

HILDEBRAND (1989) hält auch eine Bedeutung der LOX in der Katalyse der Produktion von Eicosanoiden aus in Pathogenen vorhandener Arachidonsäure, die in höheren Pflanzen selbst nicht vorhanden ist (vgl. 2.3.1), für möglich. Die entstandenen Eicosanoide wiederum wirken als Signalstoffe (exogene Elicitoren; d. h. nicht pflanzeigene Elicitoren) und induzieren die Produktion von Phytoalexinen in der Pflanze.

2.3.1.3 Biosynthese oxygenierter VOCs des LOX-Zweiges

Am Lipoxxygenasezweig ist außer der LOX selbst eine Reihe weiterer Enzyme beteiligt. Dies sind die Hydroperoxid-Lyasen (HPL), Hydroperoxid-Dehydrasen, Alkohol-Dehydrogenasen (ADH) sowie *cis-trans*-Isomerasen. Das Enzymsystem als Ganzes soll im weiteren beschreiben werden.

Es existieren verschiedene Isoformen der LOX mit unterschiedlichen Wirkspektren. Die Isozyme der LOX werden biochemisch anhand ihrer pH-Optima in zwei Klassen unterteilt. Typ I weist ein pH-Optimum bei 8 - 9 auf, während das von Typ II im neutralen pH-Bereich liegt (*EIBEN & SLUSARENKO*, 1994). Die weite Verbreitung des Enzymsystems konnte an einer Vielzahl von Pflanzenarten nachgewiesen werden (*VICK & ZIMMERMAN*, 1987). An Erbsen konnten fünf LOX-Isozyme (*VICK & ZIMMERMAN*, 1987) und an Soja mindestens drei Isozyme nachgewiesen werden (*VICK & ZIMMERMAN*, 1987; *HILDEBRAND ET AL.*, 1988; *HILDEBRAND*, 1989). Typ I des Sojas ist nur an freien oder polaren Fettsäuren wirksam, während Typ II und III auch an veresterten oder neutralen Fettsäuren wirksam hydroperoxidiert. Unter den LOX des Sojas ist LOX II laut *Hil-*

DEBRAND ET AL. (1988) die effektivste in der Produktion von Hexanal (Soja enthält überwiegend Linolsäure und liefert daher Hexanal, vgl. Tabelle 2.3). Nach VICK UND ZIMMERMAN (1987) liefert Soja-LOX I hauptsächlich 13-HPO-Isomere, während LOX II zu einem etwa ausgeglichenen Verhältnis von 9- und 13-HPO-Isomeren führt.

Das Enzymsystem ist an die Thylakoidmembran der Chloroplasten gebunden (HATANAKA, 1993) und ist in nahezu allen höheren Pflanzen vorhanden (VICK & ZIMMERMAN, 1987; HILDEBRAND ET AL., 1988; s. auch Tabelle 2.5). Es wird die Beteiligung von drei bzw. vier Enzymen zur Bildung der C₆-Verbindungen aus Linolensäure (18:3) vorgeschlagen. Demnach wird das Lipid zunächst durch eine Lipid-Acylhydrolase (Lipase) hydrolysiert, dann erfolgt eine Hydroperoxigenierung durch eine Lipoxxygenase. Diese Hydroperoxigenierung erfolgt spezifisch an Linolensäure (18:3) und Linolsäure (18:2), da die Lipoxxygenase eine (1Z, 4Z)-Pentadien-Vorliebe für die Positionen ω₉ und ω₆ hat (ω bezeichnet die Stellung der Doppelbindung bei Zählung ab der endständigen Methylgruppe). Weiterhin erfolgt die Hydroperoxidierung meist stereospezifisch zu S-Isomeren und nur selten zu einer Mischung von R- und S-Stereoisomeren, wie sie bei der Autoxidation von Fettsäuren entsteht (GARDNER, 1995).

Der Mechanismus der Bildung der Peroxide ist noch nicht vollständig geklärt. HATANAKA ET AL. (1987) zeigten, daß die Bildung von (E)-2-Hexenal nur unter Sauerstoff verläuft. Die Peroxidierung der Fettsäuren durch Lipoxxygenase kann jedoch auch unter anaeroben Bedingungen ablaufen. KANOFSKI UND AXELROD (1986) zeigten die Bildung von Singulett-Sauerstoff (¹O₂), der vermutlich bei der Rekombination von Peroxiradikalen entsteht, anhand der charakteristischen Chemilumineszenz bei 1268 nm. Dabei erwies sich LOX III in der Produktion von ¹O₂ als aktivstes Isozym. Die Bildung des ¹O₂ konnte durch Zugabe von Inhibitoren der Lipoxxygenase-Reaktion (vgl. Abschnitt 2.3.1.2) unterdrückt werden. KEPPLER UND NOVACKY (1987) untersuchten den Mechanismus der Lipidperoxidation durch verschiedene freie Sauerstoffradikale (Superoxidradikale, Hydroxylradikale und Singulett-Sauerstoff) und die Rolle der Enzyme LOX, Catalase und Superoxid-Dismutase. Die Autoren diskutieren die Rolle der LOX als Folge der Freisetzung von Fettsäuren durch freie Radikale, im speziellen durch Superoxidradikale.

Der LOX-Zweig liefert oxygenierte C₆- und C₉-Aldehyde und -Alkohole aus Fettsäuren der Lipide (VICK & ZIMMERMAN, 1987; HILDEBRAND, 1989; CROFT ET AL., 1993; HATANAKA & HARADA, 1993; GARDNER, 1995). Von verschiedenen Autoren konnte gezeigt werden, daß die Isomeren C₆- ((E)-2-Hexenal, (Z)-3-Hexenal und (E)-3-Hexenal) und C₉-Aldehyde ((Z)-3-Nonenal, (E)-2-Nonenal und (Z)-3, (Z)-6-Nonadienal sowie (E)-2, (Z)-6-Nonadienal) sowie die C₆- ((Z)-3-Hexenol, (E)-3-Hexenol und (E)-2-Hexenol) C₉-Alkohole ((Z)-3-Nonenol, (E)-2-Nonenol, (Z)-3, (Z)-6-Nonadienol und (E)-2, (Z)-6-Nonadienol) enzymatisch aus 18:3 und 18:2 gebildet werden können. Diese Verbindungen werden häufig auch als "Green Odour Volatiles" bezeichnet.

Frühe Arbeiten zur Biosynthese oxygenierter C₆- und C₉-Verbindungen befaßten sich mit der Aufklärung der enzymatischen Prozesse in Tee (*Thea sinensis*; HATANAKA &

HARADA, 1993) sowie in Gurken (*Cucumis sativus*; GALLIARD ET AL., 1976) und Bohnen (*Phaseolus vulgaris*; MATTHEW & GALLIARD, 1978). So fanden HATANAKA UND HARADA (1993) Hexanal, (Z)-3-Hexenal, (E)-2-Hexenal und (Z)-3-Hexenol in Teeblättern und versuchten die Beteiligung eines Enzyms an der Bildung dieser Substanzen aus Linolensäure (18:3) nachzuweisen. Dabei fanden sie, daß (E)-2-Hexenal durch Isomerisierung aus (Z)-3-Hexenal entsteht, welches durch Alkohol-Dehydrogenase (ADH) auch zu (Z)-3-Hexenol konvertiert wird. Die Beteiligung eines Enzyms zeigten sie *in vitro* dadurch, daß die Bildung der oxygenierten Verbindungen beim Erhitzen auf 65 °C für 30 Minuten ausblieb. Weiterhin konnten sie *in vitro* zeigen, daß für die Reaktion Sauerstoff nötig war und das Hexanal hauptsächlich aus Linolensäure entsteht, während (E)-2-Hexenal größtenteils aus Linolensäure gebildet wird. GALLIARD ET AL. (1976) untersuchten die Bildung von (Z)-3-Nonenal, (E)-2-Nonenal und Hexanal an Gurken. Sie benannten dabei Lipoxxygenase (E.C. 1.13.11.12) als Enzym der aeroben Oxidation von 18:2 und 18:3 und eine Aldehyd-Lyase zur Spaltung der entstandenen Hydroperoxide als Bestandteile des Enzymsystems. Die Untersuchung des Enzymsystems *in vitro* anhand synthetisierter 9- und 13-Hydroperoxide der Linolensäure zeigte die Bildung des Hexanals aus dem 13-Hydroperoxid-Isomer sowie der C₉-Aldehyde aus dem 9-Hydroperoxid-Isomer. Desweiteren konnten die Autoren zeigen, daß (E)-2-Nonenal durch Isomerisierung aus (Z)-3-Nonenal über ein *cis*-3:*trans*-2-enal-Isomerase-Enzym entsteht. Wie schon HATANAKA UND HARADA (1993), zeigten GALLIARD ET AL. (1976) das Aussetzen der Bildung der oxygenierten Komponenten durch Erhitzen der Lösung (die Messungen erfolgten nicht in der Gasphase). Weiterhin zeigten sie, daß die Hydroperoxid-Spaltung unter vollkommen anaeroben Bedingungen ablaufen kann und schrieben den Sauerstoffbedarf der Gesamtreaktion somit der Lipoxxygenase zu. Weiterführende Arbeiten dieser Gruppe (MATTHEW & GALLIARD, 1978) erwiesen Oxo-Säuren als Produkte der Hydroperoxid-Spaltung aus Peroxiden von 18:3 und 18:2. Die Autoren zeigten auch, daß Ölsäure (18:1) kein Substrat der LOX ist.

HUDAK UND THOMPSON (1997) untersuchten die Bildung von Lipid-Protein-Partikeln durch Exposition von Nelken (*Dianthus caryophyllus* L. cv. Improved White Sim)-Blütenblättern mit radioaktiv markiertem ¹⁴C-Acetat. So konnten sie die Bildung der Lipid-Protein-Partikel, die an freien Fettsäuren angereichert sind, sowie ihre sekundären Lipid-Metaboliten aus Zellmembranen im Extrakt durch Thermodesorptions-GC/MS zeigen. HUDAK UND THOMPSON (1997) isolierten die microsomale Membran (Sediment, das beim Zentrifugieren mit 100.000 g verbleibt; enthält Ribosomen und intrazelluläre Membranen) und das membranfreie Cytosol und untersuchten die Duftkomponenten, die Metabolite des Lipoxxygenasezweiges sind. Dabei fanden Sie Hexanal, (E)-2-Hexenal, 1-Hexanol und 3-Hexen-1-ol sowohl in den microsomalen Membranen als auch im membranfreien Cytosol; Nonanal fand sich hingegen nur in den microsomalen Membranen (HUDAK UND THOMPSON (1997) zählen Nonanal dabei mit zu den LOX-Produkten und beziehen sich irrtümlich auf GARDNER (1995)).

HATANAKA ET AL. (1987) zeigten die Bildung von oxygenierten C₆-Verbindungen an Teeblättern (*Thea sinensis*). Von CROFT ET AL. (1993) wurden diese Substanzen nach

Bakterienbefall an Bohnen (*Phaseolus vulgaris* (L.) cv. Red Mexican UI3) beschrieben. Die Bildung erfolgt enzymatisch unter Beteiligung mehrerer Enzyme. Der genaue Mechanismus ist allerdings nicht geklärt.

Die bei der Oxidation an $\omega 6$ entstandenen 13-(S)-Hydroperoxide werden durch eine Hydroperoxid-Lyase selektiv zwischen C₁₂ und C₁₃ gespalten und liefern so Traumatin (C₁₂) und C₆-Aldehyde aus 18:3 und n-Hexanal und 1-Hexanol aus 18:2 (HATANAKA, 1993). Zur Bildung der C₆-Alkohole, zu denen Hexanal und Hexenale häufig konvertiert werden (HILDEBRAND, 1989), ist die ADH nötig. Das Gleichgewicht zwischen (Z)-3-Hexenal und (Z)-3-Hexenol ist auf die Seite des Alkohols verschoben (HATANAKA UND HARADA, 1993). Blätteralkohol ((Z)-3-Hexenol) wird häufig zum Ester acetyliert. Dabei kann die Doppelbindung in Position 2 wandern, wobei die Konfiguration von (Z)- zu (E)- geändert wird (SHARKEY, 1996a).

Die Oxidation an $\omega 9$ liefert im Gegensatz zur oben beschriebenen Bildung der 13-(S)-Hydroperoxide (HPO) entsprechend spezifisch 9-(S)-Hydroperoxide und 9-Oxo-Säuren (GARDNER, 1995). Diese werden enzymatisch zu (E)-2-Nonenal und (E)-2, (Z)-6-Nonadienal konvertiert. Eine Übersicht über den gesamten LOX-Zweig zur Entstehung der oxygenierten Substanzen aus 18:2 und 18:3 zeigen Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10.

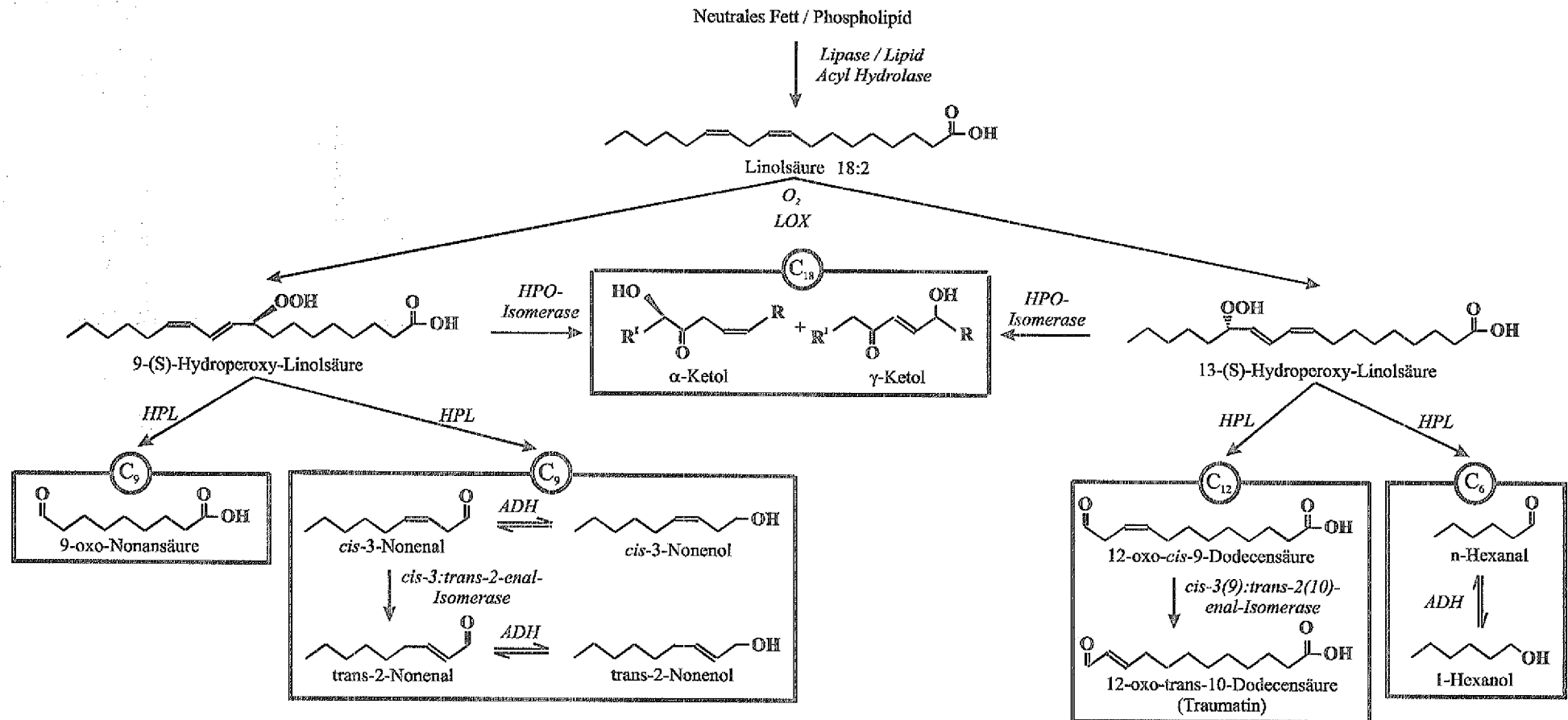


Abbildung 2.9: Schema der Biosynthese einiger oxygenierter Verbindungen aus Linolsäure über den Lipxygenasezweig (nach HILDEBRAND, 1989; HATANAKA, 1993; GARDNER, 1995).

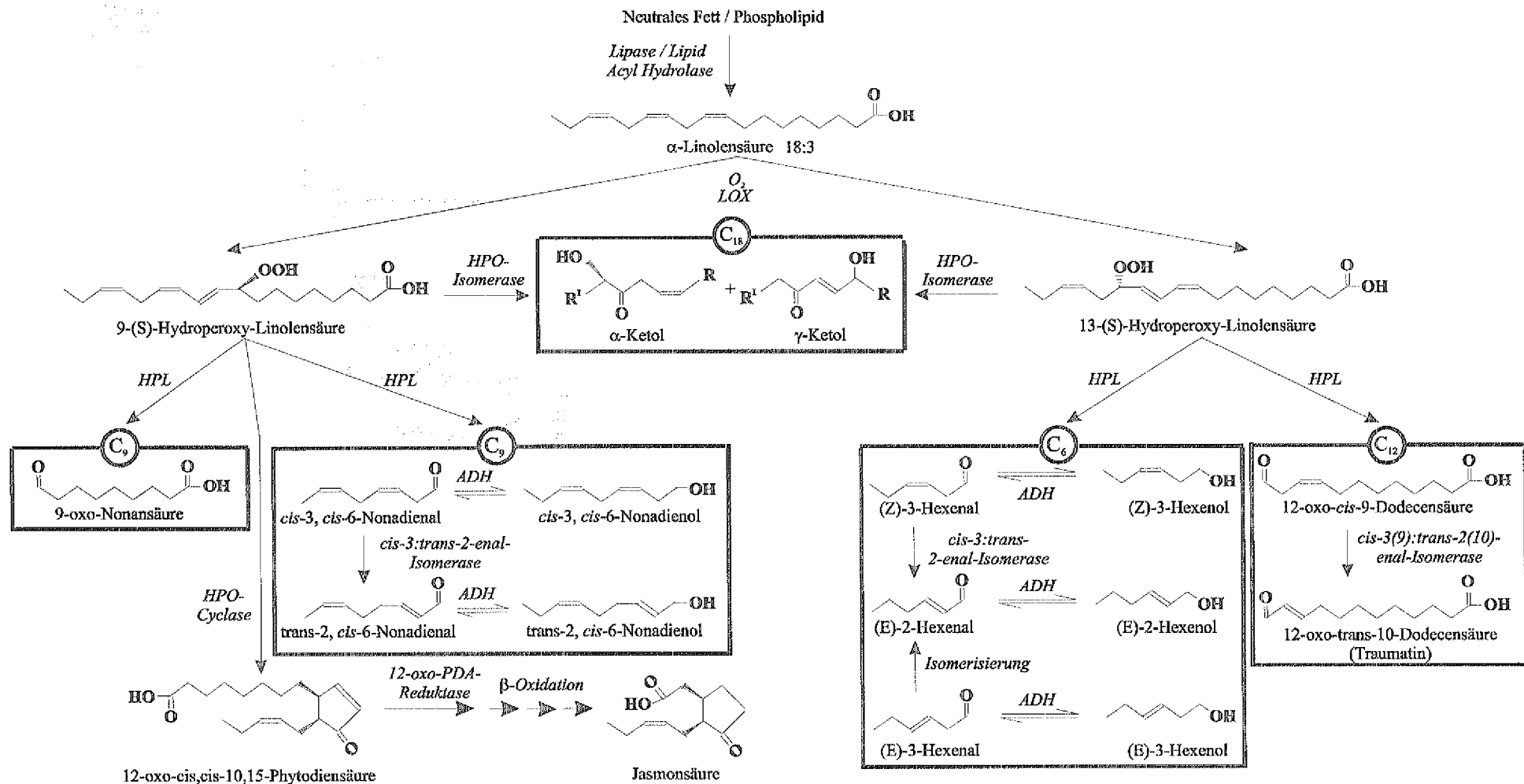


Abbildung 2.10: Schema der Biosynthese einiger oxygenierter Verbindungen aus Linolensäure über den Lipxygenasezweig (nach Hildebrand, 1989; Hatanaka, 1993; Gardner, 1995).

Wie in Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10 zu sehen, können die HPO-Isomere außer durch die HPO-Lyasen auch durch HPO-Cyclasen oder -Isomerasen umgesetzt werden (VICK & ZIMMERMAN, 1987). Die Cyclisierung erfolgt nur am Hydroperoxid der Linolensäure, nicht jedoch an dem der Linolsäure. VICK UND ZIMMERMAN (1987) schlossen aus Ihren Experimenten die Notwendigkeit einer *cis*- β , γ -Doppelbindung am HPO. Produkt der HPO-Cyclase ist 12-oxo-Phytodiensäure (PDA), die durch 12-oxo-PDA-Reduktase und drei anschließende β -Oxidationen (s. Abschnitt 17.1.1.2 im Anhang) schließlich zu Jasmonsäure umgesetzt werden kann. Neuere Artikel schreiben der Bildung von PDA statt einer HPO-Cyclase eine enzymkatalysierte Reaktion in zwei Schritten zu (SONG ET AL., 1993; WEILER, 1997; BLÉE, 1998). Vom 13-HPO wird demnach zunächst über eine Allenoxid-Synthase instabile 12,13-Epoxylinolensäure gebildet, die von einer Allenoxid-Cyclase zu PDA umgesetzt wird. Zu dieser Allenoxid-Bildung wird kein Sauerstoff benötigt (SONG ET AL., 1993). Die HPO-Isomerasen hingegen liefern als Produkte α - und γ -Ketole, von denen kein weiterer enzymatisch metabolischer Abbau bekannt ist. SONG ET AL. (1993) erkannten das α -Ketol als Hydrolyseprodukt des Allenepoxids. Dies unterstützt nun die Reaktion zur PDA in zwei Schritten gegenüber einer HPO-Cyclase und -Isomerase, wie ursprünglich von VICK UND ZIMMERMAN (1987) vorgeschlagen. Die diskutierte neue Bildung der PDA über das Allenoxid ist in Abbildung 2.10 nicht enthalten, da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit den Endprodukten der Oxidation, den Aldehyden und Alkoholen, gilt.

Die folgende Tabelle 2.4 stellt die, in der Literatur beschriebenen, flüchtigen Produkte des LOX-Zweiges aus 18:2 und 18:3 zusammenfassend dar.

Tabelle 2.4: Zusammenfassende Darstellung möglicher flüchtiger Produkte des LOX-Zweiges aus 18:2 und 18:3

18:2	18:3
<i>Alkohole</i>	
1-Hexanol	(E)-2-Hexenol
(E)-2-Nonenol	(E)-3-Hexenol
(Z)-3-Nonenol	(Z)-3-Hexenol
	(E)-2, (Z)-6-Nonadienol
	(Z)-3, (Z)-6-Nonadienol
<i>Aldehyde</i>	
n-Hexanal	(E)-2-Hexenal
(E)-2-Nonenal	(E)-3-Hexenal
(Z)-3-Nonenal	(Z)-3-Hexenal
	(E)-2, (Z)-6-Nonadienal
	(Z)-3, (Z)-6-Nonadienal

Eine Übersicht über in Pflanzen vorkommende Lipoxygenasen gibt Tabelle 2.5.

2.3 Oxygenierte Verbindungen

Tabelle 2.5: Vorkommen und Spezifität der Hydroperoxidierung von Linolsäure zum Linolsäurehydroperoxid (LOOH) und Typ von Lipoxygenasen (nach BELITZ & GROSCH, 1987(a) sowie VICK & ZIMMERMAN, 1987(b) und Zitate darin)

Pflanze	Botanischer Name	LOX-Typ	Hydroperoxidierungsspezifität		Quelle
			9-LOOH (%)	13-LOOH (%)	
Soja (L-1)	<i>Glycine max</i> L.	I	5	95	a
Soja (L-2)	<i>Glycine max</i> L.	II	50	50	a
Tee	<i>Thea sinensis</i> L.	---	16	84	b
Reis	<i>Oryza sativa</i> L.	---	97	3	b
Reis (L-1)	<i>Oryza sativa</i> L.	I	52	48	b
Reis (L-2)	<i>Oryza sativa</i> L.	II	51	49	b
Reis (L-3)	<i>Oryza sativa</i> L.	III	83	17	b
Weizen	<i>Triticum aestivum</i> L.	I	90	10	a
Gurke	<i>Cucumis sativus</i> L.	---	75	25	a
Gurke	<i>Cucumis sativus</i> L.	---	15	85	b
Baumwolle	<i>Gossypium hirsutum</i> L.	---	6	94	b
Erbse (L-2)	<i>Pisum sativum</i> ssp. sativum	II	50	50	a
Erdnuß	---	I	0	100	a
Kartoffel	<i>Solanum tuberosum</i>	I	95	5	a
Tomate	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	I	95	5	a
Apfel	<i>Malus sylvestris</i> Mill.	---	10	90	a
Apfel	<i>Malus sylvestris</i> Mill.	---	18	82	b
Erdbeere	<i>Fragaria vesca</i> L.	---	23	77	a
Erdbeere	<i>Fragaria vesca</i> L.	---	20	80	b
Stachelbeere	---	II	45	55	a

Neben der Spezifität zur Bildung von 9- bzw. 13-Hydroperoxiden läßt sich auch die Spezifität zur bevorzugten Bildung eines optischen Isomers (R oder S) sowie eines geometrischen Isomers (E oder Z) zeigen (HATANAKA, 1993). Ebenso wie die Lipoxygenasen sind auch die Hydroperoxid-Lyasen (HPL) sehr selektiv.

Die Aktivität des Enzymsystems ist von verschiedenen Umwelteinflüssen abhängig. Es wird eine saisonale Abhängigkeit beschrieben (LYR & BASANIAK, 1983), die zeigt, daß Enzymaktivität mit der Temperatur und PAR korreliert ist (HATANAKA ET AL., 1987; HATANAKA, 1993). Die Lipoxygenase und C₆-Aldehyd-Bildungs-Aktivität sinkt im Dunkeln nahezu auf Null. ZHUANG ET AL. (1996) beschreiben auch einen Einfluß der Wachstumsbedingungen der Pflanzen. Die Wachstumsbedingungen beeinflussen die Menge und Zusammensetzung an Fettsäuren, die wiederum die Bildung verschiedener C₆-Aldehyde beeinflusst. MAUCH ET AL. (1997) fanden, daß die Lipoxygenaseaktivität des Weizens (*Triticum aestivum* L.) durch mechanische Reize vorübergehend erhöht werden kann. Dabei zeigten sie, daß Berührungen, Wind und Verwundungen innerhalb einer Stunde eine LOX-Response auslösen (s. auch Abschnitt 2.3.1.2). EIBEN UND SLUSARENKO (1994) halten eine differenzierte Expression der LOX-Isozyme je nach Entwicklungsstadium, Organ und Art des einwirkenden Stresses für denkbar. WEILER (1997) hält die Substratverfügbarkeit (Verfügbarkeit freier 18:3) für den limitierenden Schritt in der Synthese von LOX-Produkten und die Freisetzung von α -Linolensäure für den auslösenden Schritt.

2.3.1.4 Beschreibung der Emissionen der VOCs des LOX-Zweiges durch Algorithmen

Es sind keine Arbeiten zur quantitativen Beschreibung der Emissionen der VOCs des LOX-Zweiges durch Algorithmen bekannt. *CHARRON ET AL.* (1996) beschreiben eine Abhängigkeit der Emissionen von (Z)-3-Hexenol, (Z)-3-Hexenal und (Z)-3-Hexenylacetat von der PAR und der Dauer der Photoperiode. Eine Abhängigkeit von der Temperatur wurde dabei nicht gefunden. Die Untersuchungen, die in einer Expositions-kammer stattfanden, zeigten, daß Emissionen dieser Komponenten nur in der ersten halben Stunde nach Einsetzen der Dunkelheit erfolgen, wenn keine Verletzungen vorgenommen wurden.

2.3.2 VOCs des Shikimisäurezweiges

2.3.2.1 Bedeutung der VOCs des Shikimisäurezweiges für die Chemie der Atmosphäre

Der Shikimatweg liefert ausgehend von den Vorläufern Phosphoenolpyruvat und Erythrose-4-Phosphat zunächst aromatische Aminosäuren. Die Bedeutung der emittierten Produkte ist in bezug auf die Chemie der Atmosphäre weitestgehend unklar. Aus der Aminosäure Phenylalanin entsteht Salicylsäure (SA), deren Methylester Methylsalicylat (MeSA) bereits von mehreren Autoren als biogene Emission beschrieben wurde (*BUTTERY ET AL.*, 1982a; 1982b; *BUTTERY & LING*, 1984; *GRAEDEL*, 1986; *AREY ET AL.*, 1991). Für den prominentesten Vertreter dieses Zweiges, das MeSA, sind keine Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion mit atmosphärischen Oxidantien bekannt. Über eine Struktur-Reaktivitäts-Beziehung (*BIGGS ET AL.*, 1998) läßt sich abschätzen, daß die Obergrenze für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen des MeSAs mit atmosphärischen Oxidantien (OH, O₃ und NO₃; vgl. Tabelle 2.1) mit den Geschwindigkeitskoeffizienten für Phenol übereinstimmt (*KING*, 1998). Hauptabbaukanal des MeSAs, wie auch für andere aromatische Substanzen, in der Atmosphäre sind daher Reaktionen mit OH-Radikalen. Diese Reaktionen können die Radikalbilanz der Troposphäre in ähnlicher Weise beeinflussen wie die der Alkanale (> C₅). Für hydroxylierte Substanzen, wie Phenole und Kresole, aber auch das hier untersuchte MeSA, stellt auch die Reaktion mit Nitratriadikalen eine bedeutende Senke dar (*CARTER ET AL.*, 1981). Die emittierten Mengen, wie sie in dieser Arbeit im Anschluß an eine Exposition mit Ozon gefunden wurden, liegen im Bereich von bis zu 10⁻¹⁴ mol·cm⁻²·s⁻¹, so daß der Einfluß auf die lokale Chemie der bodennahen Troposphäre nicht unterschätzt werden sollte. Für die Reaktion des Phenols mit Ozon liegt kein Geschwindigkeitskoeffizient vor. Dieser dürfte sich aber wie für andere Aromaten im Bereich von 10⁻¹⁹ bis 10⁻²² cm³·s⁻¹ bewegen. Die Reaktion mit O₃ sollte somit von untergeordneter Bedeutung sein.

2.3.2.2 Bedeutung oxygenierter VOCs des Shikimisäurezweiges für die Pflanze

Die phenolischen Metaboliten, die über diesen Biosyntheseweg gebildet werden, können laut *MANN* (1987) den Gesundheitszustand einer Pflanze charakterisieren und

nach einer mikrobiellen Infektion gebildet werden. So beschreiben *PARÉ UND TUMLINSON* (1998) die *de novo*-Synthese von Indol, einem Produkt des Shikimisäurezweiges, nach Herbivorenbefall von Baumwolle. Indol wird im Gegensatz zum Befall durch Herbivoren nach Verletzung von Baumwollpflanzen mit einer Rasierklinge nicht emittiert (*MCCALL ET AL.*, 1994; *RÖSE ET AL.*, 1996), wohl aber von Mais (*TURLINGS & TUMLINSON*, 1992).

Salicylsäure (SA) wird als Pflanzenhormon diskutiert, da sie z. B. exogen appliziert die Blüte induzieren kann oder auch Signal zur Verteidigung zu sein scheint (*KLESSIG & MALAMY*, 1994). SA wird in Tabakmosaik-Virus (TMV) inokulierten Blättern endogen 20- bis 50-fach und in nicht inokulierten Blättern der selben Pflanze 5- bis 10-fach erhöht. *KLESSIG UND MALAMY* (1994) beschreiben eine direkte Toxizität gegenüber einigen Pathogenen (Viren, Pilze, Bakterien), aber keine gegenüber dem TMV.

Der Methylester der SA, das Methylsalicylat (MeSA, auch Wintergrünöl), zeigte eine anlockende Wirkung für Herbivoren (*BOLAND ET AL.*, 1992), wie es auch für einige Terpene bereits beschrieben wurde. *SHULAEV ET AL.* (1997) beschreiben die luftgetragene Signalübertragung durch MeSA, welches in benachbarten Pflanzen oder Blättern der gleichen Pflanze wieder in SA konvertiert wird (vgl. die Analogie zum MeJA in Abschnitt 2.3.1.2). Die Autoren inokulierten transgene Tabakpflanzen (*Nicotiana tabacum* cv. Xanthi-nc) mit TMV und zeigten die Bildung ^{14}C -markierten MeSAs aus ^{14}C -markierter SA. Eine HR und zeitgleich eine erhöhte Konzentration von SA und MeSA trat bei Inokulation mit TMV nach etwa 48 Stunden auf und bei Inokulation mit *Pseudomonas syringae* pv. phaseolicola (einem Bohnenpathogen, das mit Tabak inkompatibel ist) nach 12 bis 18 Stunden. Solche Zeitverläufe bis zum Auftreten von Nekrosen im Rahmen einer HR sind als sehr sensitiv auf die Konzentration des Pathogens einzustufen (*SCHUH*, 1998).

SHULAEV ET AL. (1997) exponierten gesunde Pflanzen mit den Emissionen infizierter Pflanzen. Dabei wiesen sie die Expression von Pathogenese-Proteinen (PR1-Proteine; Pathogenesis-Related Proteins), die mit systemisch erworbener Resistenz (SAR; Systemic Acquired Resistance = erhöhte Resistenz gegen eine zweite Infektion nach einer HR) in Zusammenhang stehen, nach. Die verschiedenen PR-Proteine können durch Pathogene oder auch durch andere Umwelteinflüsse induziert werden (z. B. *MALAMY ET AL.*, 1990). Die SAR dauert einige Tage bis zu einer Woche und kann auch gegen ein anderes Pathogen wirken (*MALAMY ET AL.*, 1990; *KLESSIG & MALAMY*, 1994). Die Erhöhung der SA-Konzentrationen tritt bei TMV-infiziertem Tabak vor der Induktion der PR-Proteine ein. Salicylsäureglykoside (SAG), deren Konzentration ebenso wie die der SA nach einem Pathogenbefall lokal und systemisch ansteigt, sind ebenso wie SA in der Lage, PR-Proteine zu induzieren, vermutlich allerdings erst nach Hydrolyse zu freier SA (*KLESSIG & MALAMY*, 1994). SA wurde von einigen Autoren für das Signal gehalten, das die SAR auslöst (*MALAMY ET AL.*, 1990; *MÉTRAUX ET AL.* 1990; *KLESSIG UND MALAMY*, 1994). *MÉTRAUX ET AL.* (1990) zeigten die Ausbreitung von SA über das Phloem in Gurken, die mit dem Tabaknekrosen-Virus (TNV) oder mit einem Pilz

(*Colletotrichum lagenarium*) inokuliert wurden, bevor eine SAR detektierbar war. Anhand der Infiltration ^{14}C -markierter SA zeigten MÉTRAUX ET AL. (1990), daß es zu einer schnellen Translokation von SA in andere Teile einer Pflanze und auch zu einem schnellen Metabolismus kommt. SESKAR ET AL. (1998) schlagen auch eine Translokation von MeSA über das Phloem vor, wodurch es zu einem frühen Signal in einer SAR kommen könnte.

Viele Verbindungen, die chemisch eine SAR induzieren, lösen auch die Synthese von SA aus. Die Infektion mit einem inkompatiblen Pathogen löst eine HR aus, die zur Bildung von Nekrosen und SA-Produktion und somit SAGs in der ganzen Pflanze führt. Ein zweiter Pathogenbefall führt zur Beschädigung der Zellwände und resultiert in der Freisetzung von SAGs in den extrazellulären Hohlraum, wo die SAGs hydrolysiert werden. Die hohe Konzentration der SA am Ort der Infektion kann in benachbarten Zellen Verteidigungsmechanismen induzieren und daher könnte die Verteidigung bei einer SAR effektiver sein (KLESSIG & MALAMY, 1994). Ein weiterer Hinweis, daß es sich bei SA um ein Hormon handelt, ist die Hemmung der JA-Synthese durch SA. Weitergehend versuchten KLESSIG UND MALAMY (1994) den Rezeptor zu bestimmen. Dies ist ein Protein, das SA binden kann und somit das Signal erkennt und weiterleitet. Sie hielten das Enzym Catalase, das H_2O_2 zu H_2O und O_2 abbaut, für diesen Rezeptor, der SA spezifisch bindet. RÜFFER ET AL. (1995) zeigten im Gegensatz dazu, daß die Bindung der SA an Catalase nicht spezifisch ist, sondern reversibel an allen eisenhaltigen Enzymen (LOX, Peroxidase, etc.) stattfinden kann. Die Bindung der SA an die Enzyme ist demnach eher eine Chelatkomplexbildung. Die Autoren halten SA aufgrund der starken antimikrobiellen Wirkung für ein Phytoalexin. SA wird z. B. bei Inokulation von Tabak mit dem phytopathogenen Bakterium *Pseudomonas syringae* nach etwa 8 Stunden in großen Konzentrationen (keine quantitative Angabe) gefunden. RÜFFER ET AL. (1995) zweifeln nicht daran, daß SA bei der Bildung einer SAR essentiell ist, halten aber SA nicht für das Signalmolekül. TENHAKEN UND RÜBEL (1997) wiesen die Notwendigkeit der SA in der HR im System Sojabohne und dem Bakterium *Pseudomonas syringae* pv. glycinea nach. Sie arbeiteten mit Zellkulturen, die infiziert wurden und denen zu verschiedenen Zeitpunkten SA zugesetzt wurde. Hypersensitiver Zelltod trat nach etwa 5 Stunden (das Maximum war etwa 10 bis 12 Stunden nach Infektion erreicht) nur dann auf, wenn SA zugesetzt worden war. Die Zeit der Zugabe der SA wirkte sich dabei auch aus. Erfolgte die Zugabe 2 bis 24 Stunden vor Inokulation kam es zu keiner HR, bei Zugabe 5 bis 6 Stunden nach Inokulation wurde die HR am stärksten gefördert und eine Zugabe 10 bis 12 Stunden nach Inokulation führte zu keiner HR. Die ausbleibende HR bei Zugabe vor der Inokulation läßt sich auf die Überführung der SA in das SAG zurückführen. TENHAKEN UND RÜBEL (1997) zeigten, daß bereits nach 6 Stunden nahezu alle SA in SAGs überführt sind und nach 10 Stunden kann keine freie SA mehr nachgewiesen werden. Die Autoren verwendeten statt SA auch deren Derivate, die sich teils als aktiver erwiesen. Die HR wurde nicht durch SA ausgelöst, sondern tritt nur dann auf, wenn sowohl SA vorhanden ist als auch eine inkompatible Reaktion zwischen einem Resistenzgen der Pflanze und einem Avirulenzgen (Gen dessen Expression zur Erken-

nung des Pathogens durch die Pflanze führt) des Bakteriums auftritt. Der primäre oxidative Burst (etwa 1 Stunde nach Inokulation), der einer HR vorausgeht, kann durch SA beeinflusst werden. Gleichzeitiger Zusatz von SA bei der Inokulation führt zu einer schnelleren Reaktion und erhöhter H_2O_2 -Bildung. Bei der Sojabohne wurde Catalase durch SA, im Gegensatz zu den Arbeiten von KLESSIG UND MALAMY (1994) an Tabak, nicht inhibiert, so daß H_2O_2 *in vivo* abgebaut werden konnte. Die HR wird nicht durch Lipidperoxide ausgelöst, sondern löst deren Bildung erst aus (TENHAKEN & RÜBEL, 1997).

SHARAN ET AL. (1998) beschreiben die transiente Aktivierung der Phenylalaninammonium-Lyase (PAL, jeweils über 20-fach) durch MeJA, welches über den LOX-Zweig synthetisiert wird, in einer Tabak-Zellkultur innerhalb von 2 Stunden mit einem Maximum nach etwa 17 Stunden und durch einen Elicitor pilzlicher Herkunft nach etwa 12 Stunden. Hier wird die enge Verzahnung der verschiedenen Biosyntheseweige noch einmal deutlich.

2.3.2.3 Biosynthese oxygenierter VOCs des Shikimisäurezweiges

Alle aromatischen Aminosäuren werden über den Shikimisäureweg (auch Phenylpropionidweg) gebildet. Aus den Aminosäuren können dann weitere phenolische Substanzen wie Lignin, Flavonoide und aromatische Carbonsäuren synthetisiert werden. SA wird aus Phenylalanin (PHE) über Benzoessäure (BA) gebildet. PHE wird durch eine Phenylalaninammonium-Lyase, dem Schlüsselenzym dieses Zweiges, von dem es verschiedene Isozyme gibt (MEUWLY ET AL., 1995), zur *trans*-Zimtsäure. *Trans*-Zimtsäure wird dann durch eine β -Oxidation und eine ortho-Hydroxylierung in SA umgewandelt (KLESSIG & MALAMY, 1994; MEUWLY ET AL., 1995). Die Reihenfolge beider Prozesse ist nicht geklärt, allerdings zeigten Markierungsexperimente an TMV-infiziertem Tabak, daß SA hauptsächlich durch Benzoessäure-2-Hydroxylase aus BA entsteht (YALPANI ET AL., 1993), d. h. zunächst die β -Oxidation und anschließend die ortho-Hydroxylierung. Die Reihenfolge der Prozesse ist aber von der Pflanzenart und den Bedingungen abhängig (MEUWLY ET AL., 1995). MEUWLY ET AL. (1995) zeigten anhand der Exposition von Gurken mit ^{14}C -markiertem PHE, daß sich das Verhältnis von unmarkierter zu markierter SA bei Infektion mit einem Pathogen nicht ändert. Daher kann geschlossen werden, daß PHE einzige Quelle der SA-Synthese ist und die Regulation vermutlich über die PAL erfolgt. Abbildung 2.11 zeigt den Verlauf der SA-Synthese ausgehend vom Phenylalanin.

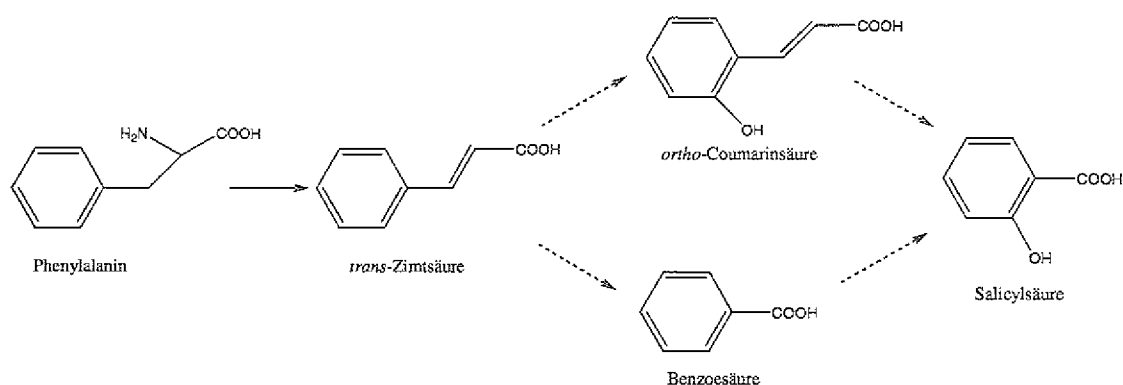


Abbildung 2.11: Bildung von Salicylsäure aus Phenylalanin (nach YALPANI ET AL., 1993).

Phenolische Säuren liegen in Pflanzen in der Regel in Form von Zuckerkonjugaten, z. B. Glukoseestern oder Glykosiden, vor. SA wird durch eine SA-Glukosyltransferase in ein β -Glykosid (SAG) überführt. Dieses kann durch eine β -Glukosidase gespalten werden (KLESSIG & MALAMY, 1994).

2.3.2.4 Beschreibung der Emissionen der VOC des Shikimisäurezweiges durch Algorithmen

Der Einfluß externer Parameter auf die Emission von VOCs des Shikimatweges wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. Eine solche Beschreibung ist erst möglich, wenn die Größen, die eine Emission der VOCs des Shikimatweges auslösen, bekannt sind.

2.3.3 Oxygenierte VOCs unbekannter Herkunft

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurden verschiedene Carbonylverbindungen (Alkanale mit 4 bis 11 C-Atomen, einige Alkenale und Alkohole; vgl. Tabelle 2.2) detektiert, deren Herkunft in der Literatur diskutiert wird, aber noch nicht geklärt ist.

2.3.3.1 Bedeutung oxygenierter VOCs unbekannter Herkunft für die Chemie der Atmosphäre

Alkanale, deren Herkunft aus der Pflanze nicht bekannt ist, können speziell in ländlichen und abgelegenen Gegenden Bedeutung erlangen, da die Substanzen gerade hier die dominierenden Substanzen in der Umgebungsluft sind (YOKOUCHI ET AL., 1990; CICCIOLE ET AL., 1993; 1994b; GREENBERG ET AL., 1994; HELMIG ET AL., 1996; KOLAHGAR, 1998). Die Carbonylverbindungen wirken in der Atmosphäre als Vorläufersubstanzen freier Radikale, die durch Photolyse oder Reaktion mit OH-Radikalen entstehen können. Zur Bildung troposphärischen Ozons kann es dann kommen, wenn NO_x oder PAN enthaltende Luftmassen in solch ländliche, bewaldete oder abgelegene Gebiete transportiert werden. Die Reaktion der Alkanale mit Ozon ist als wenig bedeutend einzuschätzen, da die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Substanzen als sehr klein angenommen werden können. Die Reaktion mit Nitratradiakalen im Rahmen der Nachtchemie könnte Bedeutung haben, allerdings sind die Emissionen dieser Komponenten in der Nacht auch geringer. Inwieweit höhere Alkanale der Photolyse unterliegen, kann hier nur

abgeschätzt werden. Für Propanal läßt sich anhand des Absorptionsspektrums aus Abbildung 2.2 und der aktinischen Flüsse für 5 nm-Inkrementen im Wellenlängenbereich von 290 bis 345 nm (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1986) die Obergrenze der Photolysefrequenz J , unter der Annahme einer Quantenausbeute $\phi(\lambda)$ von 1 und eines Zenitwinkels von 30° , zu etwa $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ abschätzen. KOTZIAS ET AL. (1997) geben für die Photodissoziation der C_1 - C_4 -Alkanale ähnlich große Photolysefrequenzen an (Tabelle 2.6).

Tabelle 2.6: Photolysefrequenzen der C_1 - bis C_4 -Alkanale, des Acetons (KOTZIAS ET AL., 1997) und 2-Butanons (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1986).

Substanz	Photolysefrequenz [s^{-1}]
Formaldehyd	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Acetaldehyd	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Propanal	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Butanal	$2,7 \cdot 10^{-5}$
Aceton	$1,4 \cdot 10^{-5}$
2-Butanon	$1,3 \cdot 10^{-5}$

JENKIN ET AL. (1997) geben anhand gemessener Daten für $\phi(\lambda)$ und $\sigma(\lambda)$ (FÖRGETEG ET AL., 1978; DESAI ET AL., 1986; ATKINSON ET AL., 1992; MARTINEZ ET AL., 1992; DEMORE ET AL., 1994; RABER & MOORTGAT, 1995) eine Formel zur Variation der Photolysefrequenz in Abhängigkeit des Zenitwinkels für Formaldehyd, Acetaldehyd, Propanal, n- und i-Butanal sowie 2-Methylpropenal an. Für höhere gradkettige Aldehyde wird empfohlen, die Photolyseparameter des n-Butanals zu übernehmen. Eine Abschätzung von J anhand gemessener Absorptionswirkungsquerschnitte für Hexanal (PLAGENS & BARNES, 1998), ebenfalls unter Annahme eines $\phi(\lambda)$ von 1 und eines Zenitwinkels von 30° , ergibt eine geringfügig höhere Photolysefrequenz J von etwa $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die gemessenen Absorptionswirkungsquerschnitte zeigen, daß das Maximum der Absorption auch für das Heptanal bei etwa 290 nm liegt (PLAGENS & BARNES, 1998). Vermutlich absorbieren somit alle in dieser Arbeit untersuchten höheren Aldehyde im gleichen Wellenlängenbereich, nur mit unterschiedlich großen Absorptionsquerschnitten. Die Lebensdauer der Aldehyde gegenüber der Photolyse liegt somit in der unteren Troposphäre, wie an den Beispielen gezeigt, in der Größenordnung von 3 bis 12 Stunden (die des Acetons bei etwa 20 Stunden). Die Reaktivität der Aldehyde gegenüber OH-Radikalen ($k_{OH}^i \cdot \text{VOC}^i$) beläuft sich bei einer OH-Konzentration von $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ auf zwischen $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und $3,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (vgl. die Geschwindigkeitskoeffizienten in Tabelle 2.1). Unter diesen Bedingungen kann für Aldehyde die Photolyse ein ähnlich bedeutender Entfernungsprozeß aus der Atmosphäre sein wie die Reaktion mit OH-Radikalen.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente mit dem Expositionskammeraufbau kann die Photolyse der Carbonylverbindungen vernachlässigt werden. In dem relevanten Spektralbereich ist deutlich weniger Strahlungsintensität vorhanden als unter atmosphärischen Bedingungen und die Aufenthaltszeiten in der Expositionskammer lagen bei maximal einer Stunde.

2.3.3.2 Mögliche Prozesse zur Biosynthese bzw. Bildung oxygenierter VOCs unbekannter Herkunft

Mögliche Bildungsmechanismen oxygenierter VOCs sind enzymatische (α - und β -Oxidation von Fettsäuren) und oxidative Prozesse (Aut-, Photooxidation, heterogene und Gasphasenozonolyse). Hier soll nur auf die Bildung von Carbonylverbindungen in der Gasphase weiter eingegangen werden.

2.3.3.2.1 Carbonylverbindungen als Sekundärprodukte der Reaktion von Oxidantien mit VOCs

FRUEKILDE ET AL. (1998) untersuchten außer der Oxidation von Blattoberflächen und Lipiden auch die sekundäre Bildung von 6-Methyl-5-Hepten-2-on (MHO) aus Sesquiterpenoiden (Farnesol und Nerolidol), die bei Messungen an Orangenbäumen identifiziert wurden. Da bei der Ozonolyse jedoch neben der hohen Konzentration des MHOs auch die Sesquiterpene schnell aus dem Durchflußsystem verschwanden, konnte nicht schlüssig gezeigt werden, ob es sich um eine heterogene oder Gasphasenozonolyse handelt.

In Tabelle 17.2 im Anhang sind die in Reaktionen von VOCs mit verschiedenen atmosphärischen Oxidantien und bei der Photolyse beobachteten Carbonylverbindungen und ihre Ausbeuten zusammengestellt. Diese Daten zeigen, daß die Reaktion der verschiedenen Oxidantien mit den VOCs hauptsächlich zu kleinen oxygenierten Verbindungen wie Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton führen. Terminale Alkene (1-Alkene) liefern zusätzlich immer n-Alkanale mit einem C-Atom weniger als das entsprechende Alken. Die Monoterpene, bei denen es sich häufig um verzweigte oder cyclische Alkene handelt, liefern bei der Reaktion mit Oxidantien in der Regel spezifische Carbonyle und in geringen Ausbeuten (etwa 5 %; *KOTZIAS ET AL.*, 1997) Formaldehyd und/oder Aceton. Weitere Ausbeuten von Carbonylverbindungen und eine Untersuchung zur Verzweigung in die Bildung primärer Carbonyle oder Biradikale findet sich in *GROSJEAN UND GROSJEAN* (1997a).

2.3.3.3 Beschreibung der Emissionen der VOCs unbekannter Herkunft durch Algorithmen

Da die Herkunft der meist oxygenierten Substanzen dieser Zweige biogener Emissionen unklar ist und die Konzentrationen der Substanzen häufig nicht quantifiziert wurden, finden sich in der Literatur auch keine Beschreibungen der Emissionen dieser Substanzen durch Algorithmen.

3 Experimenteller Ansatz und Versuchsaufbau

Zur Messung von Pflanzen emittierter VOCs wurden in der vorliegenden Arbeit Versuchsaufbauten genutzt, die dem Prinzip des Rührkesselreaktors (Continuously Stirred Tank Reactor, CSTR) folgen. Es handelt sich um Kammern, in denen die durchströmende Luft über einen Ventilator im Inneren der Kammer ständig durchmischt wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten biogenen Substanzen gehören sowohl in die Substanzklassen der Terpenoide (Isopren C_5H_8 , Monoterpene $C_{10}H_{16}$ und entsprechende oxygenierte Vertreter sowie Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$) als auch in die der Aromaten, Alkohole, Aldehyde, Ketone und Ester. Zur Quantifizierung der Emissionsraten der Substanzen bedarf es der Berücksichtigung des Durchsatzes an Luft durch die Kammer und der Blattfläche der Pflanzen. Weiterhin ist es nötig, die Mischungsverhältnisse möglicher Oxidantien in der Kammer zu messen (im Falle des Ozons) oder abzuschätzen (im Falle von Hydroxylradikalen).

Die im folgenden beschriebenen Expositionskammern erlauben eine unabhängige Regelung einiger, die Emissionen biogener VOCs beeinflussenden, Größen.

3.1 Die Expositionskammern

Die drei im Forschungszentrum Jülich (FZJ) zur Verfügung stehenden Expositionskammern sind komplett aus Glas (DURAN[®], Borosilikat-Glas, Fa. *Schott Engineering*) gefertigt. Dieses Glas ist im photosynthetisch wichtigen Spektralbereich durchlässig. Es stehen Kammern mit 164 L (Kammer 2), 1055 L (Kammer 3) und 1450 L (Kammer 1) Volumen zur Verfügung.

Auch die Leitungen zur Probenahme für die VOC-Analytik sind weitestgehend aus Glas gefertigt um Wand- und Memory-Effekte zu verringern. Wo die Nutzung von Glas nicht möglich war, wurde ausschließlich Teflon[®] (PFA oder PTFE) verwendet. Dies gilt auch für die Meßleitungen der übrigen Analytik und alle verwendeten Ventile (Galtek; *Metron Semiconductors Deutschland GmbH*). Eine schematische Übersicht über den Versuchsaufbau der Expositionskammern zeigt Abbildung 3.1.

Die Expositionskammern werden mit vorgereinigter Außenluft durchströmt. Die Aufbereitung der Luft erfolgt durch einen adsorptiven Lufttrockner (KEA 70, Ecosorb, *Zander*) und einen nachgeschalteten Palladium-Katalysator ($Al_2O_3/0,5\% Pd$, *Hüls*), der auf 450 °C geheizt wird. Der Taupunkt am Eingang der Kammern ist auf etwa -18 °C reduziert. Die Konzentrationen der VOCs und Stickoxide ($NO_x = NO + NO_2$) liegen am Eingang der Kammern in der Regel unter den Nachweisgrenzen der analytischen Instrumente. Wenn nötig, kann die Luft am Eingang der Kammern befeuchtet werden, indem ein Teilstrom der Eingangsluft durch ein mit *Milli-Q-Wasser* (*Millipore SA*) gefülltes

Glasgefäß geleitet wird. Gleichsam kann auch am Eingang der Kammern CO_2 aus Gasflaschen zugegeben werden, um das CO_2 -Mischungsverhältnis in der Kammer bei ca. 350 ppm zu halten.

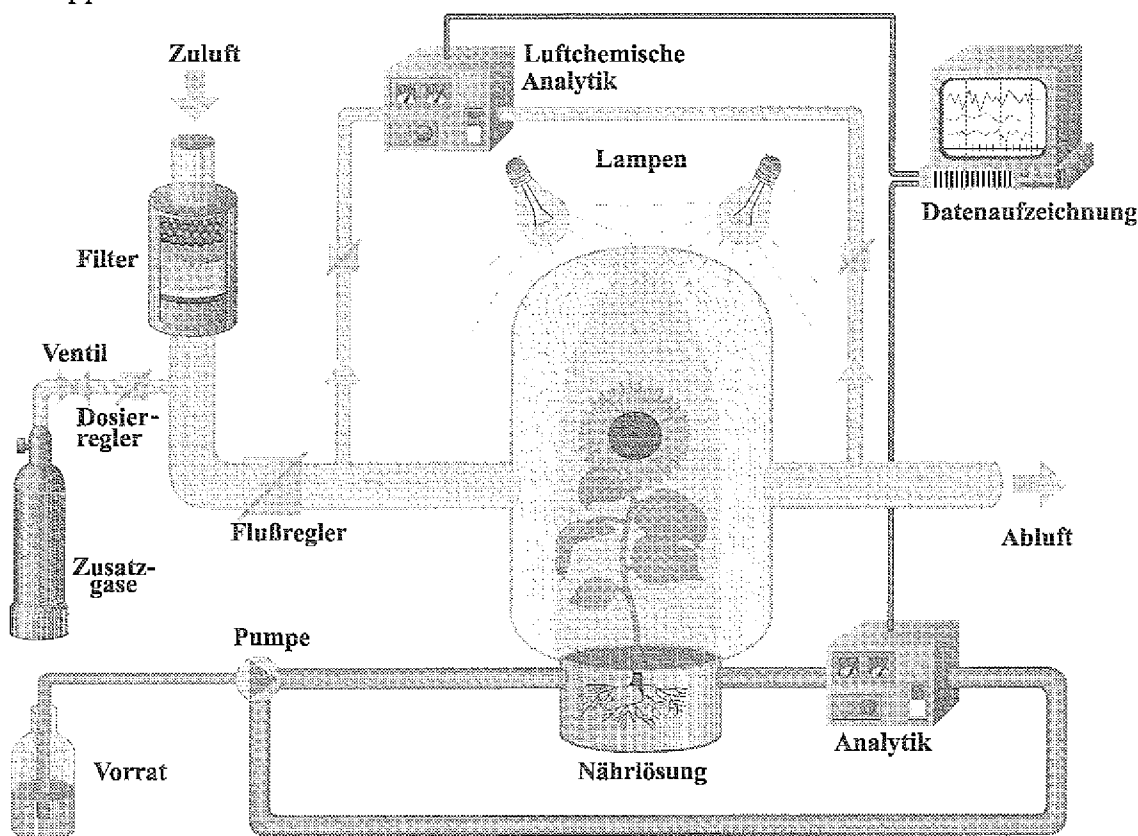


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Expositions-kammern.

Der Fluß durch die Kammern wird über thermische Massenflußregler (MFC, *Brooks Instruments*) konstant gehalten. Dieser Fluß wird in Abhängigkeit von der Größe der Pflanzen (Biomasse-Fluß-Verhältnis) gewählt. Bei den beiden großen Kammern (Kammern 1 und 3) wird üblicherweise mit Flüssen von 75 bis 150 Litern pro Minute gearbeitet, was zu Aufenthaltszeiten von etwa 6 bis 20 Minuten in den Kammern führt. Diese beiden Expositions-kammern, die für die Experimente im Rahmen dieser Arbeit vornehmlich genutzt wurden, bestehen aus 1 m (Kammer 3) bzw. 1,5 m (Kammer 1) hohen Glaszylindern mit einem Durchmesser von 1 m. Die Glaszylinder sind rundum mit einer Reihe von Stutzen ausgestattet, die den Anschluß von Luftzu- und -abführungen oder auch den Anschluß von Meßfühlern erlauben. Nach oben hin werden die Kammern mit Glashauben einer Höhe von 0,55 m geschlossen. In der Mitte der Glashauben befindet sich jeweils ein Stutzen, der die Durchführung der Welle eines Rührwerkes erlaubt. Das Rührwerk (*IKA RW 20, Jahnke & Kunkel*) treibt einen aus Teflon® (PTFE) gearbeiteten Ventilator an, der sowohl der Durchmischung der Luftmasse dient als auch den Grenzflächenwiderstand (boundary-layer resistance) an den Blättern der Pflanzen reduziert. Nach unten werden die oberirdischen Teile der Pflanze (Sproß) durch angeflanschte PTFE-Platten, die sieben Bohrungen aufweisen, gegen den Wurzelraum abgedichtet. Die Bohrungen haben Durchmesser von 30 cm (in der Mitte der

Platte) bzw. 24 cm (ringsum die mittlere Bohrung) und dienen der Durchführung der Pflanzen beim Ein- und Ausbau in die Kammern. Diese Bohrungen werden durch zweigeteilte PTFE-Platten entsprechender Durchmesser, die eine zentrale 2 cm Bohrung zum Einschluß der Stengel der Pflanzen aufweisen, gegen den Wurzelraum abgedichtet. Unterhalb der Expositionskammern befinden sich die Wurzelraumreaktoren (WRR), die der Nährlösungsversorgung der Pflanzen dienen. Statt der WRR wurden für einen Teil der Experimente auch Pflanzen verwendet, die in Boden standen.

Die Pflanzen werden durch zwölf, sich oberhalb der Expositionskammern befindende, Gasentladungslampen (HQI 400 W/D, *Osram*), die 12 bis 14 Stunden pro Tag betrieben werden, beleuchtet. Der photosynthetisch aktive Photonenfluß (PAR, 400-700 nm) kann durch Zu- und Abschalten einzelner Lampen in einem Bereich von 0 bis etwa 500 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (auf halber Sproßhöhe, mid canopy height) variiert werden. Zur Vermeidung strahlungsbedingter Überhitzung der Kammern befinden sich vor den Lampen IR-Filter (IR3, *OptoChem*), die Strahlung mit Wellenlängen zwischen 750 und 1000 nm reflektieren.

Die gesamten Aufbauten sind in Gerüsten fixiert und befinden sich in separaten temperaturkontrollierten Kammern (*Hühren*).

3.2 Gasphasen-Meßanalytik

Die Transpirations- und Netto-Photosyntheserate werden zur Kontrolle des physiologischen Zustandes der Pflanze und als Bezugsgrößen ermittelt. Die Bestimmung der absoluten Wasserdampfkonzentrationen erfolgt mittels Taupunktspiegeln (MTS MK1, *Walz*) und die der absoluten CO_2 -Mischungsverhältnisse mit einem nicht-dispersiven Infrarot-Gasanalysator (URAS 10E, *Hartmann & Braun*). Desweiteren werden die Differenzen der CO_2 - und H_2O -Mischungsverhältnisse zwischen Kammerein- und -ausgang ständig mittels nicht-dispersiver Infrarot-Photometer (BINOS 100, *Rosemount*) bestimmt.

Zusätzlich werden die absoluten Konzentrationen von O_3 , NO und NO_2 in der Gasphase halbstündig wechselnd am Ein- und Ausgang mit kommerziellen Geräten gemessen. Die Ozonkonzentrationen werden über UV-Absorption bestimmt (1008-RS, *Dasibi* bzw. TE 49, *Thermo Environmental Instruments*). Die Messung der Mischungsverhältnisse von NO und NO_2 erfolgt nach dem Prinzip der Chemilumineszenz (CLD 770 AL PPT, *Ecophysics*). NO_2 wird bei diesem System photolytisch (Xe-Lampe) zu NO konvertiert (PLC 760, *Ecophysics*). Ohne Zugabe von NO und NO_2 sind die Konzentrationen von NO und NO_2 in der Eingangsluft unterhalb von 100 ppt und die des Ozons unter 1 ppb.

Die Lichtintensität (Quantum, *Licor*) und Temperatur der Kammer (NiCrNi-Thermoelement, *Philips*) werden kontinuierlich gemessen. Bei Versuchen zur PAR- und Temperaturabhängigkeit der VOC-Emissionen gilt dies auch für die Blattemperaturen, die ebenfalls mit Thermoelementen erfaßt werden.

Die Erfassung aller Meßgrößen erfolgt über entsprechende Schnittstellen mittels eines Softwareprogramms (Visual Designer, *Intelligent Instrumentation*), das 10 Minutenmittelwerte der Daten erzeugt und in einer Textdatei abspeichert.

Die VOC-Messungen erfolgen ebenfalls als Differenzmessungen zwischen Ein- und Ausgang, jedoch vorwiegend am Ausgang, der Kammer. Da die Mischungsverhältnisse der VOCs am Eingang der Kammer in der Regel im Bereich der Nachweisgrenze des Analysensystems liegen, wurden Eingangsmessungen nur etwa alle zwei Tage durchgeführt.

3.3 Nährstoffversorgung und Wurzelraum-Analytik

Für Experimente an Pflanzen unter definierten Bedingungen, bedarf es neben den bereits beschriebenen individuell regelbaren Variablen, einer kontrollierten und konstanten Nährstoff- und Wasserversorgung der Pflanzen.

Das Hydroponiksystem zur Nährstoffversorgung von Pflanzen in Nährlösung besteht aus einem zylindrischen Metallgefäß mit einem Volumen von 120 L, das mit Durchflußmeßzellen verbunden ist. Ein äquivalentes System ist in *ROCKEL* (1997) beschrieben. Die Nährlösung wird in diesem Fließkultursystem ständig mit konstanter Geschwindigkeit umgepumpt (Kreislaspumpe 1022, *Eheim*) und somit homogen durchmischt. Die Durchfluß-Meßstrecken erlauben die Bestimmung der Nährlösungstemperatur, des pH-Wertes (pH-Elektrode, *Conducta*), der Sauerstoffkonzentration (O_2 -Elektrode, *WTW EO 196-1,5* mit Mikroprozessor Oxymeter Oxi 196) und der Nitratkonzentration ($\lambda = 210$ nm, Spektrophotometer U 11, *Hitachi*) in einem Bypass der Nährlösung. Bei unterschreiten der Grenzwerte kommt es zu automatischer Zudosierung entsprechender Komponenten. Der pH-Wert der Nährlösung wird im Falle Nitrat-ernährter Pflanzen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich verwendet wurden, durch Zudosierung (Minipuls 2, *Abimed*) von 0,1 N H_2SO_4 bei konstant $6 \pm 0,1$ gehalten. Bei Unterschreiten eines O_2 -Gehaltes von 70 % wird ein Magnetventil geöffnet, das mit einer Sauerstoffflasche verbunden ist und so der Nährlösung O_2 durch einen gaspermeablen Silikonschlauch zuführt. Entsprechend wird auch der Nitratgehalt der Nährlösung durch Zudosierung frischer Nährlösung (10-fache Nitratkonzentration, 7,5 mM) aus einem Vorratsgefäß konstant gehalten ($750 \pm 25 \mu M$). Die Überwachung, Wartung und Kalibration der Wurzelraum-Analytik wird vom ICG-6 (Institut für Biologie des Stoffaustauschs) des *FZJ* (Arbeitsgruppe Rockel) durchgeführt.

Die Nährstoffversorgung der Pflanzen im Boden erfolgte durch Zugabe von 10-fach konzentrierter Nährlösung. Die Zusammensetzung der Nährlösung, wie sie sowohl in der Anzucht als auch im Hydroponiksystem verwendet wurde, entspricht der von *ASHER* (1978; s. Tabelle 3.1).

Im Falle der Kiefern, die im Rahmen eines Projektes des Troposphärenforschungsschwerpunktes (TFS) des BMBF in Langzeitexperimenten, in mit Erde gefüllten Kübeln, untersucht werden, wurde die Bodenfeuchte mit Hilfe von Tensiometern (Typ

1422, Eijkelkamp Agrisearch Equipment) überprüft. Die Bodenfeuchte wurde während der Experimente auf 80 bis 90 % gehalten und bei Bedarf wurde mit Leitungswasser gegossen.

Tabelle 3.1: Elemente der Nährlösung und ihre Konzentrationen (ASHER, 1978).

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

3.4 Pflanzenmaterial und Herkunft der Pflanzen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Nutzpflanzen wie Raps (*Brassica napus* L. cv. Bronowski), Tabak (*Nicotiana tabacum* L. cv. Bel W3 und cv. Bel B), Sonnenblume (*Helianthus annuus* L. cv. Giganteus), Mais (*Zea mays* L.), Weizen (*Triticum aestivum* L.), Ackerbohne (*Vicia faba* L.) und Tomate (*Lycopersicon esculentum* L. cv. Roma) als auch die Bäume Kiefer (*Pinus sylvestris* L.), Fichte (*Picea abies* L. Karst) und Pappel (*Populus tremula* x *P. alba*) auf ihre Emissionen hin untersucht.

Sonnenblumen, Rapspflanzen, Mais, Weizen, Ackerbohnen und Tomaten wurden vom ICG-6 des FZJ angezogen, während die Anzucht der Tabakpflanzen am Institut für Biochemische Pflanzenpathologie (BioP) des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit (GSF) stattfand. Die in dieser Arbeit untersuchten Kiefern wurden samt Boden direkt im Hartheimer Forst bei Freiburg entnommen und die untersuchte Fichte wurde innerhalb eines Feldexperimentes am Schauinsland ebenfalls bei Freiburg beprobt. Die Experimente mit Sonnenblumen und Raps wurden im Hydroponiksystem durchgeführt, während Tabak nach der Keimung in einer Mischung (2:1 V/V) aus Standardsubstrat (Typ T, Frühstorfer) und Perlit (LANGEBARTELS ET AL., 1991) in Einheitserde (Typ ED 73) umgepflanzt wurden.

Die Anzucht der Sonnenblumen und Ackerbohnen erfolgte durch Keimung der unbehandelten Samen bei 28 °C und 85 % relativer Luftfeuchte in feuchtem, gewaschenem Quarzsand in einem Vermehrungsbeet (Floratherm 3HA, Krieger). Nach einigen Tagen wurden die Keimlinge in ein 110 L Nährlösungsbecken umgesetzt und bei 20 °C und 70 % relativer Luftfeuchte weiter angezogen. Die anderen Pflanzen (Mais, Weizen und Tomate) waren reine Erdkulturen.

Die Nitratkonzentration im Anzuchtbecken des ICG-6 des FZJ wird durch UV-Absorption bei $\lambda = 210$ nm (UV/VIS-Photometer 732.97, Knauer) kontrolliert und bei Bedarf durch Zudosierung einer 10-fach konzentrierten Nährlösung korrigiert. Ebenso wird der pH-Wert der Nährlösung mittels einer pH-Elektrode kontrolliert und gegebenenfalls durch Zudosierung 0,1 N H_2SO_4 korrigiert.

3.5 Ausübung von Streß auf die Pflanzen

Zur Untersuchung des Einflusses von Streß auf die VOC-Emissionen wurden verschiedene Arten von Streß auf die Pflanze ausgeübt. Dies sind Exposition mit Ozon, mechanische Verwundung, schlagartiges Abschalten aller Lampen, Herbivorenbefall sowie Pathogenbefall und Stickstoffmangel.

- Für Versuche zur Ozonexposition von Pflanzen wurde in einem Teilstrom der Eingangsluft durch Bestrahlung mit einer Penray-Lampe ($\lambda = 189$ nm) Ozon *in situ* erzeugt.
- Zur mechanischen Verletzung wurde für kurze Zeit ein Stutzen der Expositions-kammer geöffnet. Unmittelbar nach Abschneiden von Blättern (es wurde weniger als 10 % der Blattfläche der Pflanze entnommen) bzw. Reiben der Blätter mit Schmir-gelpapier (Körnung 250) wurde dieser Stutzen wieder geschlossen. Das Reiben von Blattoberflächen ist eine biologische Standardmethode zur Simulation von Verwun-dung durch fressende Herbivore (z. B. *TAKABAYASHI ET AL.*, 1994) oder auch allge-mein zur Verwundung (z. B. *SESKAR ET AL.*, 1998).
- Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurde festgestellt, daß es nach schlagarti-gem Abschalten aller Lampen zur Induktion der Emission von Produkten des LOX-Zweiges kommen kann. Diese Methode wurde anschließend an mehreren Pflanzen-spezies erprobt.
- Der Befall durch Herbivore wurde nicht gezielt eingesetzt. Im Falle der Kiefern gab es einen Befall durch Raupen (Kiefernspanner) sowie durch Wolläuse.
- Experimente zum Pathogenbefall wurden an Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 durchgeführt. Einerseits wurden 0,5 L einer 0,1 %igen Tween 20 (Polyoxyethylen-Sorbitan-Monolaurat)-Lösung, die einen Pilz (*Botrytis cinerea*, ca. 170 Sporen/ $\mu\text{L} = 8,5 \cdot 10^7$ Sporen) enthielt, aufgesprüht und andererseits wurde etwa die Hälfte jeden Blattes um die Blattader herum mit einer Bakteriensuspension (*Pseudomonas syringae* pv. *syringae*; $4 \cdot 10^7$ Bakterien pro mL (cfu = colony forming units) in einer 10 mM- MgCl_2 -Lösung) infiltriert. Dieses Experiment wurde zweimal durchgeführt, einmal wurden 4 Pflanzen mit 52 mL ($2,1 \cdot 10^9$ cfu) und einmal 3 Pflanzen mit 44 mL ($1,8 \cdot 10^9$ cfu) infiltriert. Als Kontrollversuch zum Bakterienbefall wurden 3 Tabak-pflanzen mit 32 mL einer 10 mM MgCl_2 -Lösung (ohne Bakterien) infiltriert.
- Experimente zum Einfluß des Nährstoffmangels auf die VOC-Emission wurden durch Reduzierung der Nitratkonzentration im WRR durchgeführt.

3.6 Ozonolyseexperimente an Liposomen

Es wurde eine Reihe qualitativer Experimente zur Ozonolyse an Liposomen (Doppelmembranen aus Lipiden, die sich aufgrund ihrer unterschiedlich polaren Pole wie Mizellen zusammenlagern), die aus verschiedenen Phospholipiden hergestellt wurden, durchgeführt. Von der Linolensäure war kein Phospholipid erhältlich, daher wurde die freie Fettsäure verwendet.

Die Phospholipide sind entweder in Pulverform oder in Chloroform gelöst erhältlich. Letztere wurden mit Argon eingetrocknet und je nach Löslichkeit in 300 bis 500 μL Ethanol aufgenommen, während erstere direkt in Ethanol gelöst wurden. Die gelösten Phospholipide werden mit einer Kapillarspritze in eine gerührte Pufferlösung (2-[N-Morpholino]ethansulfonsäure, MES) injiziert. Die Pufferlösung, die den Apoplasten simulieren soll, wird auf pH 6 eingestellt. Nach Injektion des Phospholipids entsteht eine opake Lösung.

Die Liposomen wurden in einer Pufferlösung (MES) bei pH 6 in einer Waschflasche, die mit synthetischer Luft durchströmt wurde, ozonexponiert. Zunächst wurde jeweils eine Reihe von Blindwertexperimenten der leeren Waschflasche mit Ozon, der Pufferlösung mit und ohne Ozon sowie der Liposomen in Pufferlösung ohne O_3 durchgeführt. Im Anschluß wurden die Liposomen in der Pufferlösung ozonexponiert. Tabelle 3.2 stellt die Phosphatide, an denen Experimente zur Ozonolyse durchgeführt wurden und die Bedingungen der Experimente zusammen.

Tabelle 3.2: Übersicht über die Experimente zur Peroxidation von Phospholipiden bzw. freier Linolensäure. Neben den Verbindungen sind die Konzentrationen c und die Ozonmischungsverhältnisse am Eingang $[\text{O}_3]_{\text{E}}$ der Waschflasche aufgelistet.

Substanz	c [mg/mL]	$[\text{O}_3]_{\text{E}}$ [ppb]
L- α -Phosphatidylcholin, di-Arachidoyl (20:0)	$\approx 0,5$	≈ 280
L- α -Phosphatidylcholin, β -Arachidonoyl (20:4)- γ -Palmitoyl (16:0)	$\approx 0,5$	≈ 280
L- α -Phosphatidylcholin, di-Oleoyl (18:1)	$\approx 0,5$	≈ 280
L- α -Phosphatidylcholin, di-Linoleoyl (18:2)	$\approx 0,5$	≈ 280
L- α -Phosphatidylcholin (aus Soja)	$\approx 0,5$	≈ 280
α -Linolensäure (18:3)	$\approx 0,5$	≈ 280

3.7 Bestimmung der VOC-Konzentrationen

Die Abgabe von VOCs durch die Pflanzen wurde durch gaschromatographische Differenzmessungen der individuellen Verbindungen am Ein- und Ausgang der Kammern bestimmt. Dazu stehen zwei GC-Systeme zur Verfügung. Aufgrund der geringen Mischungsverhältnisse der emittierten VOCs ist ein Anreicherungsschritt vor der Analyse unabdingbar. Beide Systeme nutzen die Technik der adsorptiven Anreicherung und anschließender thermischer Desorption. Für den Großteil der durchgeführten Arbeiten wurde ein Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)-System der Fa. *Hewlett Packard* (HP5890 Serie II - HP5972A) verwendet, ein Teil der Versuche wurde mit

einem GC mit Flammenionisationsdetektor (FID) der Fa. *Airmotec* (Modell HC1010) durchgeführt.

3.7.1 Messungen mit dem GC/MS-System

Als Einlaß für das GC/MS-System dient ein, in Zusammenarbeit mit der Fa. *Gerstel* entwickeltes, on-line Thermodesorptionssystem. Das inzwischen kommerziell erhältliche *Gerstel* Online-TDS G besteht aus einer Thermodesorptionseinheit TDS 2 (*Gerstel*), die über ein in einem beheizten Ventilraum montiertes 6-2-Wegeventil (*Vici*, *Valco Europa*) mit einem temperaturprogrammierbaren Split-Splitlos-Injektor (Kaltaufgabesystem, *Gerstel* KAS 3) verbunden ist. Mittels eines Massenflußreglers (MFC 1, *Gerstel*) können mit diesem System automatisiert Luftproben im Online-TDS G gesammelt werden, die anschließend in entgegengesetzter Richtung desorbiert werden. Als Adsorbentien zur Anreicherung der VOCs dienen im TDS-Röhrchen Tenax TA (60/80 mesh, *Enka Research Institute*), ein poröses Polymer und Carbotrap (20/40 mesh, *Supelco*), ein graphitisiertes Kohlenstoff-Adsorbens. Die Luftprobe wird mit Hilfe einer Vakuumpumpe (MZ 2, *Vacuubrand*) so über das Röhrchen gezogen, daß die VOCs zunächst das Tenax TA durchwandern müssen. Die Adsorbentien sind durch silanisierte Glaswolle (*Alltech*) voneinander getrennt. Vor dem Tenax TA wurde in die Röhrchen eine Glasfritte (Porosität G1) eingeschmolzen, da hochreaktive VOCs an den Bruchstellen silanisierter Glaswolle zerstört werden können. Die Glasröhrchen selbst wurden zur Minimierung aktiver Oberflächen mit Dimethyldichlorsilan (DMCS) silanisiert. Vorhergehende Versuche zeigten allerdings keinen deutlichen Einfluß der Silanisierung auf die Wiederfindung der im Rahmen der damaligen Arbeit untersuchten VOCs (*HEIDEN*, 1995). Zur Verringerung der Blindwerte, speziell zur Entfernung von Monomeranteilen aus dem Tenax TA (*PELLIZZARI ET AL.*, 1975; *HOFFMANN*, 1992), wurden die Adsorbentien vor ihrer Verwendung in den Adsorptionsröhrchen für 24 Stunden mit Methanol (p. a.) im Soxhlet gereinigt, anschließend im Wasserstrahlvakuum abgutscht und bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet.

Nach erfolgter Desorption werden die VOCs im KAS kryogen zwischenfokussiert (-100 °C). Das Glasverdampferrohr im KAS ist mit Tenax TA gefüllt um die Oberfläche zu vergrößern und gleichzeitig das Totvolumen zu verringern. Anschließend werden die fokussierten Substanzen direkt auf die Trennsäule injiziert. Für die komplexe Mischung emittierter VOCs aus unpolaren Terpenen sowie auch Alkoholen, Aldehyden und Ketonen erwies sich eine weitgehend unpolare Trennsäule (5 % Diphenyl- und 95 % Dimethylpolysiloxan) als geeignet. Zunächst wurde eine RTX-5-Säule (30 m × 0,25 mm × 1 µm, *Restek*) verwendet, die im Verlaufe der Arbeiten gegen eine leistungsfähigere BPX-5-Trennsäule (50 m × 0,22 mm × 1 µm, *SGE*) größerer Länge und geringeren Innendurchmessers ausgetauscht wurde. Die Methode wurde auf die Trennung von C₅-C₁₅-VOCs, d. h. vom Isopren bis zu den Sesquiterpenen, optimiert. Substanzen kleinerer Anzahl C-Atome als C₅ lassen sich nur dann erfassen, wenn sie polar sind, wie etwa oxygenierte Substanzen und somit auf der Trennsäule stärker zurückgehalten werden. Für diese oxygenierten Komponenten ist eine Erfassung ab C₃ (Aceton) möglich. Die

Zeitauflösung der Methode beträgt etwa 60 Minuten. Dabei entfallen ca. 9,5 Minuten auf die Thermodesorption und 47 Minuten auf den chromatographischen Lauf. Die Zeit der Chromatographie wird dabei weitestgehend (in der Regel 40 Minuten) zur Anreicherung der nächsten Probe genutzt. Mit dem GC/MS-System wurden für die Analyse biogener Emissionen je nach Pflanzenart bis zu 5 L Luft angereichert.

Einen Überblick über die gaschromatographische Methode zur Messung der VOCs mit dem GC/MS-System zeigt Tabelle 3.3.

Tabelle 3.3: Die Methode zur Messung biogener VOCs mit dem GC/MS.

TDS: 20 °C, 20 °C auf 250 °C @ 60 °C/min (5 min halten), Ventilraum 250 °C, Transferheizung zum KAS 200 °C
KAS: -100 °C, -100 °C auf 250 °C @ 12 °C/s (3 min halten), 1,5 min splitlos, Splitverhältnis 50 : 1
GC: 40 °C (1 min halten), 40 °C auf 110 °C @ 5 °C/min (3 min halten), 110 °C auf 200 °C @ 5 °C/min (7 min halten), 200 °C auf 220 °C @ 5 °C/min
MSD: GC-Interface 250 °C, Ionenquelle ca. 160 °C, Scan-Bereich m/z 35-260, 3 Scans/s

Die Identifizierung von Substanzen mit diesem GC/MS-System erfolgt über Massenspektren und Retentionszeiten (RT) der reinen Substanzen (Reinheiten > 93 %, *Fluka* und *Aldrich*). Dazu werden in der Regel Kalibrationslösungen einzelner Komponenten in n-Hexan (p. a., *Merck*) entweder über einen septumfreien Aufgabekopf (SFK, *Gerstel*) in das KAS injiziert oder, um das Online-TDS G-System nicht umbauen zu müssen, über einen nachträglich installierten zweiten Injektor (Split-Splitlos, HP 19251 A, *Hewlett Packard*) injiziert. Da beim Split-Splitlos-Injektor im Gegensatz zum KAS in einen heißen Injektor injiziert wird, sind die RTs je nach Siedepunkt der Substanzen etwas kürzer. Für Substanzen, die über die Methode der Flüssiginjektion nicht zugänglich sind, da sie in der Zeit der Lösemittelausblendung ("solvent delay") eluieren, wird die Identifizierung mit Hilfe einer Permeationsquelle durchgeführt (s. Abschnitt 3.7.3). Bei Identifizierungsversuchen werden stets Einträge in eine Benutzerbibliothek der Massenspektren vorgenommen. So können bisher die in Tabelle 17.3 im Anhang 17.1.3 gezeigten Verbindungen identifiziert werden. Weiterhin ist dort ein Vergleich der relativen RTs in Form von KOVÁTS-Indizes mit denen der RTX-5-Säule sowie in *ADAMS* (1989) veröffentlichten Indizes gegeben.

Abbildung 3.2 zeigt ein Beispielchromatogramm einer komplexen Kalibrationslösung, wie sie auch zur Optimierung der Trennung verwendet wurde.

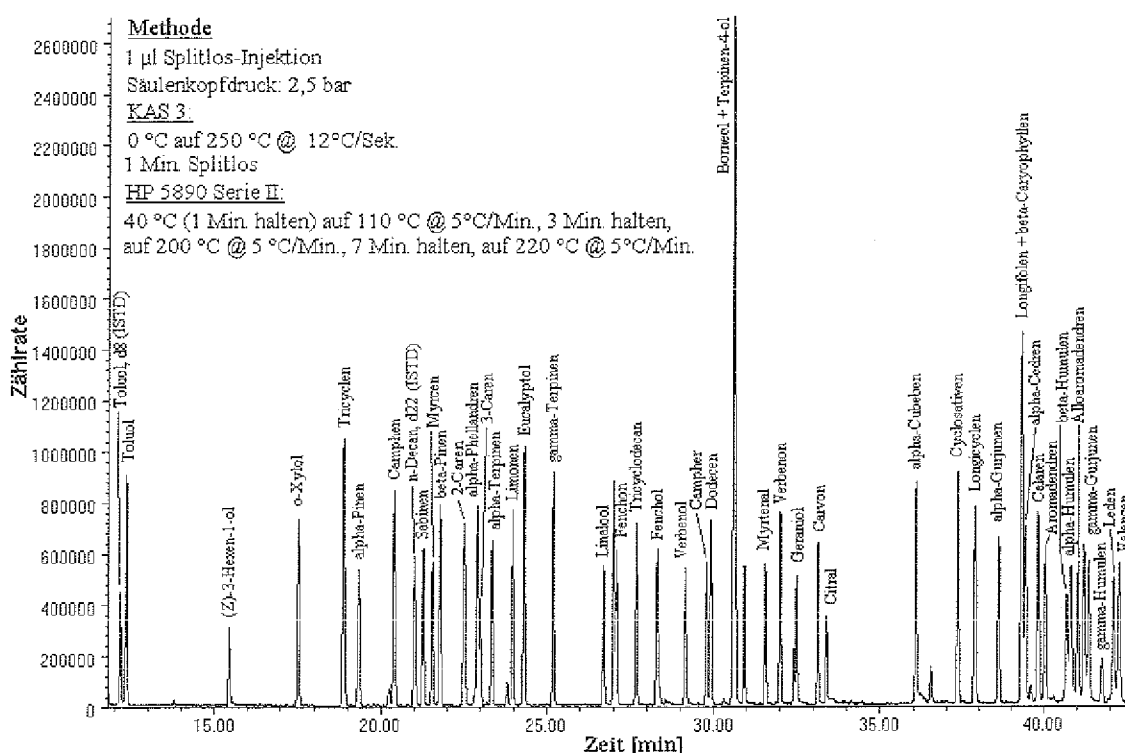


Abbildung 3.2: Chromatogramm einer komplexen Kalibrationslösung, die über den SFK in das KAS 3 injiziert wurde.

Die Quantifizierung der Konzentrationen der Substanzen anhand der erhaltenen Chromatogramme erfolgte durch Integration der Signale einzelner Ionen (Targetionen) auf ihren Massenspuren (Extracted Ion-Modus).

3.7.2 Messungen mit dem Airmotec GC

Der Airmotec HC1010 wurde für die vollautomatische Analyse von Kohlenwasserstoffen (ursprünglich Benzol, Toluol, Xylol; BTX) konzipiert. Gegenüber dem GC/MS-System weist er den Vorteil einer höheren Zeitauflösung auf. Die Zykluszeit des Systems beträgt lediglich 30 Minuten.

Die Probenahme erfolgt bei Raumtemperatur in Glasröhrchen, die mit zwei verschiedenen festen Adsorbentien gepackt sind. Als Adsorbermaterialien dienen dabei Carbotrap, ein graphitisierter Ruß und Carbosieve S III (beide Fa. Supelco), ein Kohlenstoffmolekularsieb, im Volumenverhältnis 3:1. Die Probe strömt zunächst über die Carbotrap-Phase, die zum Sammeln von C₅- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffen geeignet ist (Supelco, 1986) und dann über die Carbosieve S III-Phase. Darauf sollen leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe quantitativ adsorbiert werden, deren Durchbruchvolumen auf dem Carbotrap überschritten wurde. Die Fixierung der Adsorbentien in den Glasröhrchen erfolgt mit silanisierter Glaswolle (Alltech), um das Mitreißen von Adsorbens-Partikeln mit der Probenluft zu verhindern. Sechs dieser Glasröhrchen sind symmetrisch auf einer motorgetriebenen Drehtrommel angeordnet, wodurch ermöglicht wird, daß ein Röhrchen angereichert werden kann, während ein anderes desorbiert wird. Die Adsorption erfolgt mittels einer Membranpumpe die Probenluft über kritische Düsen ansaugt. Der

Fluß über die hier verwendeten Röhrchen beträgt zwischen 85 und 100 mL/min, wodurch sich bei einer Anreicherungszeit von 30 Minuten ein Anreichervolumen von etwa 3 L ergibt. Die Desorption erfolgt mit Wasserstoff als Trägergas bei 300 °C in eine Zwischenfokussierung, wo die desorbierten Substanzen auf einer mikrogepackten Säule bei 40 °C gesammelt werden. Bei der Zwischenfokussierung handelt es sich um eine etwa 18 cm lange Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm, die auf einer Länge von 5 cm mit Carboxen 101 (Supelco) als Adsorbens, das ebenso wie Carbotrap ein graphitisierter Ruß ist, gefüllt ist. Dieses Adsorbentmaterial eignet sich zum Rückhalten aller hochsiedenden Kohlenwasserstoffe (FIGGE ET AL., 1987). Ein scharfes Aufgabeprofil (Peakbreiten auf halber Höhe 3 - 8 Sekunden) wird durch schnelles Aufheizen der Zwischenfokussierung auf 300 °C in ca. einer Sekunde erreicht. Die Trennung der VOCs erfolgt auf einer DB5-Kapillarsäule (J & W Fisons) von 15 m Länge und einem Innendurchmesser von 0,25 mm bei einer Filmdicke von 1 µm. Die Überführung der Probe auf die Kapillarsäule erfolgt bei einer Temperatur des Gradienten-Ofens von 40 °C, der dann mit einer Heizrate von 20 °C pro Minute auf die Endtemperatur von 140 °C geregelt wird. Die Endtemperatur wird für zwei Minuten gehalten und anschließend folgt eine Ausheizphase der Trennsäule für fünf Minuten bei 160 °C. Der Nachweis der getrennten VOCs erfolgt mit einem FID, der bei einer Temperatur von 180 °C betrieben wird. Die gesamte Prozeßsteuerung sowie die Vorverarbeitung und Abspeicherung der Daten für eine mögliche Nachbearbeitung erfolgt über einen Personal Computer, der über eine serielle Schnittstelle mit dem Gaschromatographen verbunden ist. Eine detaillierte Charakterisierung des Gaschromatographen liefert SCHMITZ (1993).

Ein Beispielchromatogramm, das mit dem Airmotec HC1010 an Kiefern erhalten wurde, zeigt Abbildung 3.3.

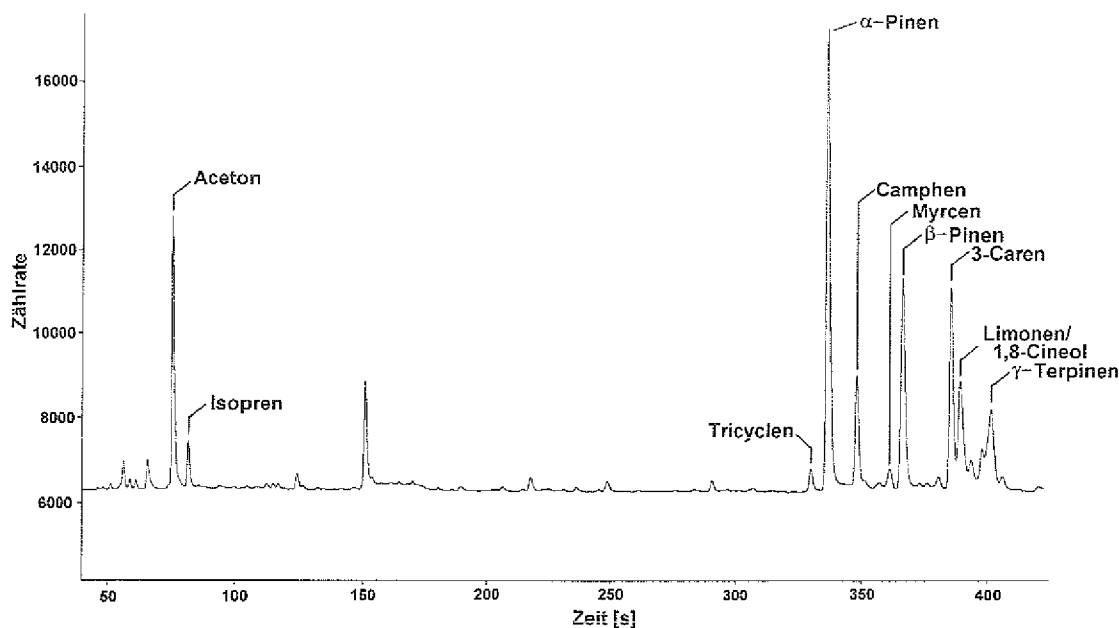


Abbildung 3.3: Mit dem Airmotec-System an Kiefern erhaltenes Chromatogramm. Der nicht beschriftete Peak bei etwa 150 s stammt vom Benzol, das auf dem Airmotec-System ein Memory-Verhalten aufweist und auch in Blindproben enthalten ist.

Die Signalidentifizierung erfolgte bei diesem System einerseits über eine Permeationsquelle und andererseits durch Vergleich über parallele Messungen mit dem bereits beschriebenen GC/MS-System.

Dieses Airmotec-System eignet sich für die zeitlich hochaufgelöste gaschromatographische Messung an Pflanzen mit einem einfachen Emissionsmuster, wie Kiefern, wenn diese keinen Streßbedingungen ausgesetzt werden. Unter Streßbedingungen kann es zu einer so starken Emission unterschiedlichster Substanzen kommen, daß Messungen mit einem GC/MS-System unumgänglich werden.

3.7.3 Kalibration und Quantifizierung

Beide Systeme werden durch Probenahme an Permeationsquellen über die Gasphase kalibriert, wie bereits in anderen Arbeiten beschrieben (HEIDEN, 1995; SCHUH ET AL., 1997). Der Aufbau der Quellen soll hier nur kurz umrissen werden. Zum Aufbau der Permeationsquellen wurden ausschließlich Glas und Teflonbauteile (PTFE oder PFA) verwendet. Dies ist nötig, da speziell die Terpenkomponenten, zu Zersetzungen an Metalloberflächen neigen.

Das äußere Gefäß ist doppelwandig aus Duran-Glas gefertigt und wird mit einem Thermostaten auf 25 °C temperiert. Die Quellen werden außer der des ISTD, die mit vorgereinigter Außenluft betrieben wird, über entsprechende Massenflußregler (MFC, Brooks Instruments) mit Stickstoff (Qualität 5.0) durchströmt. Die Substanzbehälter, die die reinen Substanzen (Fluka und Aldrich, > 93 % Reinheit) enthalten, stehen auf Lochschlitzplatten aus Glas, die von unten mit Stickstoff, der aus einem Glasrohr verwirbelt wird, umspült werden. Am Ausgang der Deckel sind T-Stücke aus Glas angebracht. Diese T-Stücke sind mit jeweils zwei Kapillaren verschraubt, die als Split die-

nen, um die Konzentrationen der Substanzen auf ein Maß, wie es für die Kalibration sinnvoll ist, zu reduzieren. Da die Konzentration der Kohlenwasserstoffe am Ausgang der Fused-Silica-Kapillaren immer noch recht groß ist, münden diese Kapillaren in Mischbehälter aus Glas, die mit je etwa einem Liter Stickstoff (bzw. vorgereinigter Luft) pro Minute durchströmt werden. Diese Verdünnungsflüsse werden ebenfalls über MFCs geregelt. Die resultierenden VOC-Konzentrationen liegen im Sub-ppb-Bereich. Die zu kalibrierenden Substanzen befinden sich einzeln in Glasgefäßen. Die Septen der Deckel der Behälter sind je nach Dampfdruck der VOCs mit verschiedenen großen Lochseisen durchstoßen und die Löcher sind mit Teflonmembranen (*Porafil* PTFE-Membranfilter, Porengröße 0,45 μ , *Macherey-Nagel*) abgedeckt.

Um Wandeffekte in den Leitungen zu den GC-Systemen zu minimieren, kann das Gasgemisch angefeuchtet werden. Dazu wird ein Teilstrom des Verdünnungsgases durch eine mit Milli-Q-Wasser (*Millipore SA*) gefüllte Waschflasche geleitet.

Die Wägungen der Substanzgefäße mit einer Analysenwaage und die Flußmessungen zur Bestimmung der Permeationsraten der einzelnen Permeationsquellen und der angereicherten Massen an den GC-Systemen werden in Abständen von etwa 4 Wochen durchgeführt. Aufgrund der Splits können die Flüsse mit dem Druck außerhalb der Permeationsquellen variieren.

Es stehen vier Permeationsquellen zur Verfügung. Eine Quelle liefert Komponenten vom Isopren über die verschiedenen Aldehyde, Alkohole bis hin zu den Monoterpenen und dem Methylsalicylat. Eine separate Quelle liefert Sesquiterpenkomponenten, da diese Komponenten aufgrund des geringeren Dampfdruckes nur schlecht gleichzeitig mit den obengenannten Komponenten aus ein und derselben Quelle kalibriert werden können. Eine dritte Quelle dient der ständigen Verdampfung eines Internen Standards (ISTD; n-Decan D22) für das GC/MS-System, der während der Experimente in der Regel durch die entsprechende Expositionskammer geleitet wurde oder den Proben vor dem GC zugemischt werden. Da dieses komplexe Substanzgemisch mit dem *Airmotec*-System nur unzureichend getrennt werden kann, wird dieser über eine eigene Permeationsquelle kalibriert, die nahezu ausschließlich Monoterpenkomponenten enthält. Um diese Permeationsquellen zur Kalibration nutzen zu können, ist es nötig, eine gründliche Charakterisierung der Kalibrationsquellen durchzuführen. Die Langzeitstabilität und Linearität der Quellen als Kalibrationsmedium wurde bereits in einer vorangehenden Arbeit mittels des *Airmotec*-GCs untersucht und ist gewährleistet (*HEIDEN*, 1995). Die Stabilität der aus den etwa monatlichen Wägungen über fast ein Jahr erhaltenen Permeationsraten der Permeationsquellen zeigt Tabelle 3.4 zusammen mit den Mittelwerten und den Standardabweichungen der Permeationsraten aller kontinuierlich kalibrierten Substanzen. Die Daten in Tabelle 3.4 zeigen, daß die Reproduzierbarkeit der Permeationsraten der drei Permeationsquellen über die dargestellten 11 Wägungen über den Zeitraum etwa eines Jahres in einem Bereich von 2 % bis 19 % liegen. Für das Hexenylacetat wurde die erste Wägung aufgrund des um einen Faktor 5 bis 6 größeren Wertes von der Berechnung des Mittelwertes und der Reproduzierbarkeit ausgeschlos-

sen. Für den ISTD und die Mono- und Sesquiterpene werden in aller Regel Reproduzierbarkeiten von besser als 10 % gefunden, während die oxygenierten Vertreter häufiger Reproduzierbarkeiten schlechter als 10 % aufweisen. Für die Kalibration der Substanzen ist die Reproduzierbarkeit der aus den Wägungen erhaltenen Permeationsraten von sekundärer Bedeutung. Primär muß eine Stabilität der Permeationsrate zwischen den Wägungen gewährleistet sein, da sich die Kalibrationen auf diese momentane Permeationsrate beziehen. Wie anhand der Daten in Tabelle 3.4 zu erkennen ist, gibt es für einige Substanzen einen deutlichen Trend der Verringerung der Permeationsraten von Wägung zu Wägung. Für diese Substanzen ist eine Mittelwertbildung über den Zeitraum nicht gerechtfertigt. Der Trend läßt sich aber durch eine Exponentialfunktion beschreiben und erlaubt eine Berechnung der Permeationsraten zum Zeitpunkt der Kalibrationen.

Der zeitliche Verlauf der Permeationsraten ausgewählter Substanzen ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

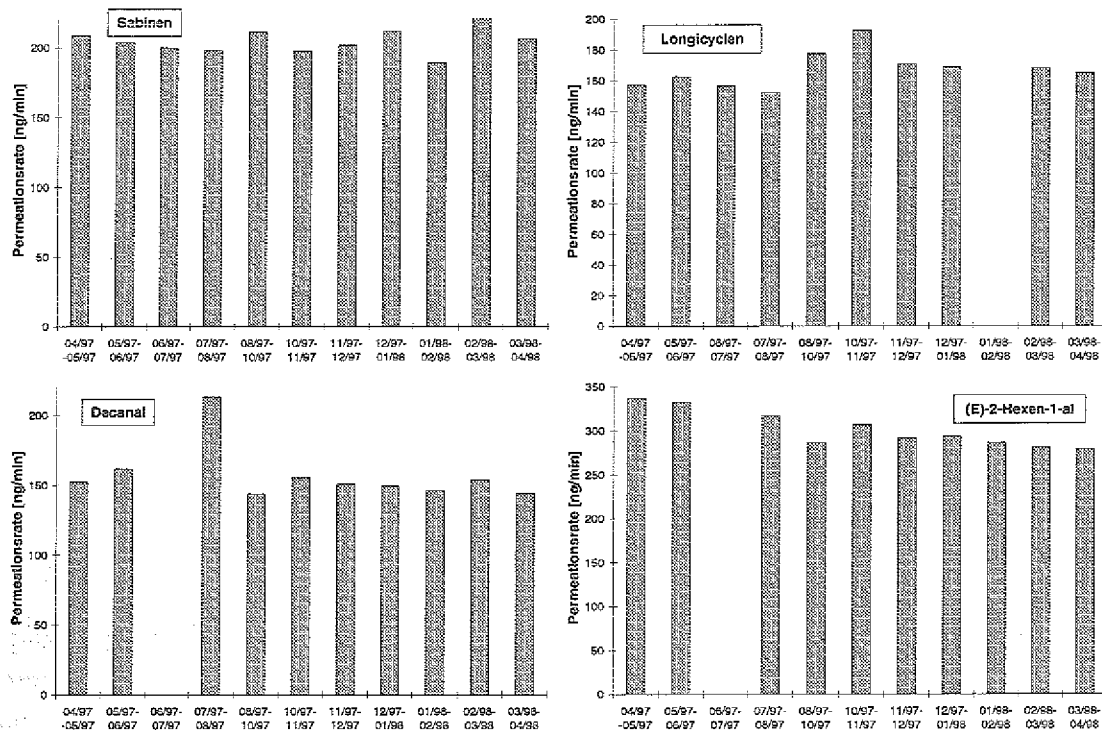


Abbildung 3.4: Permeationsraten ausgewählter Substanzen der Permeationsquellen über einen Zeitraum mehrerer Monate. Dargestellt ist je ein Vertreter der Mono- und Sesquiterpene sowie der Alkanale und ein Alkenal.

Beim Decanal fällt in Abbildung 3.4 eine Ausnahme bei den Permeationsraten auf und beim Hexenal ist ein deutlicher Trend der Abnahme der Permeationsraten von Wägung zu Wägung zu erkennen.

Tabelle 3.4: Permeationsraten [ng/min] der Substanzen der Permeationsquellen über einen Zeitraum etwa eines Jahres. Die Überschriften der Spalten geben den Monat und das Jahr, für den die Permeationsrate gilt, an. Einige Substanzen sind erst im Laufe der Zeit hinzugekommen. Neben den Permeationsraten über die entsprechenden Zeiträume ist auch der Mittelwert und die einfache Standardabweichung sowie die Reproduzierbarkeit der Permeationsraten in % angegeben.

Substanz	04-05/97	05-06/97	06-07/97	07-08/97	08-10/97	10-11/97	11-12/97	12/97-01/98	01-02/98	02-03/98	03-04/98	$\bar{x} \pm \sigma$	%
n-Decan, d22 (ISTD)	1772	1806	1781	1807	1775	1736	1728	1904	1902	1885	2287	1853±157	8,5
Tricyclen	397	386	393	367	351	344	331	324	323	314	309	349±32	9,2
α-Pinen	455	430	420	394	389	423	475	428	438	442	447	431±25	5,8
Sabinen	208	203	200	198	211	197	202	212	189	223	206	203±9	4,5
Myrcen	118	123	108	105	106	103	93	93	86	91	77	100±14	13,8
β-Pinen	344	415	417	390	395	368	378	358	402	407	398	388±24	6,1
α-Phellandren	412	459	448	449	416	389	382	385	384	377	366	410±32	7,7
3-Caren	262	291	280	286	289	349	318	285	279	406	405	314±51	16,2
Limonen	498	485	515	480	471	466	454	455	449	453	436	469±24	5,0
1,8-Cineol	332	340	326	335	335	338	328	333	330	335	320	332±6	1,7
γ-Terpinen	593	588	573	549	543	532	523	518	505	508	487	538±35	6,5
Longicyclen	157	163	156	152	177	192	170	168	---	168	165	167±12	7,0
β-Caryophyllen	92	105	100	101	115	118	97	104	---	99	112	104±8	8,1
Valencen	34	48	37	40	48	51	38	44	---	36	40	42±6	14,0
Methylsalicylat	357	378	---	414	348	390	379	371	379	380	366	376±18	4,8
(Z)-3-Hexenol	966	976	---	997	794	935	902	911	910	897	903	919±56	6,1
(E)-2-Hexenal	337	332	---	317	286	306	292	293	286	281	279	301±21	7,0
(Z)-3-Hexenylacetat	605*	131	---	149	110	140	101	119	107	117	105	120±17	13,9
Hexanal	---	---	---	---	---	---	1326	896	1162	1084	1056	1105±157	14,2
Heptanal	739	586	---	561	513	574	567	551	526	492	460	557±75	13,5
Octanal	622	625	---	572	543	539	518	502	480	470	434	530±63	11,9
Nonanal	319	318	---	280	221	244	207	225	218	209	197	244±46	18,8
Decanal	152	161	---	213	143	155	151	149	146	154	144	157±21	13,1

* = Bei Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung nicht berücksichtigt

Ein Beispielchromatogramm einer Kalibration zeigt Abbildung 3.5.

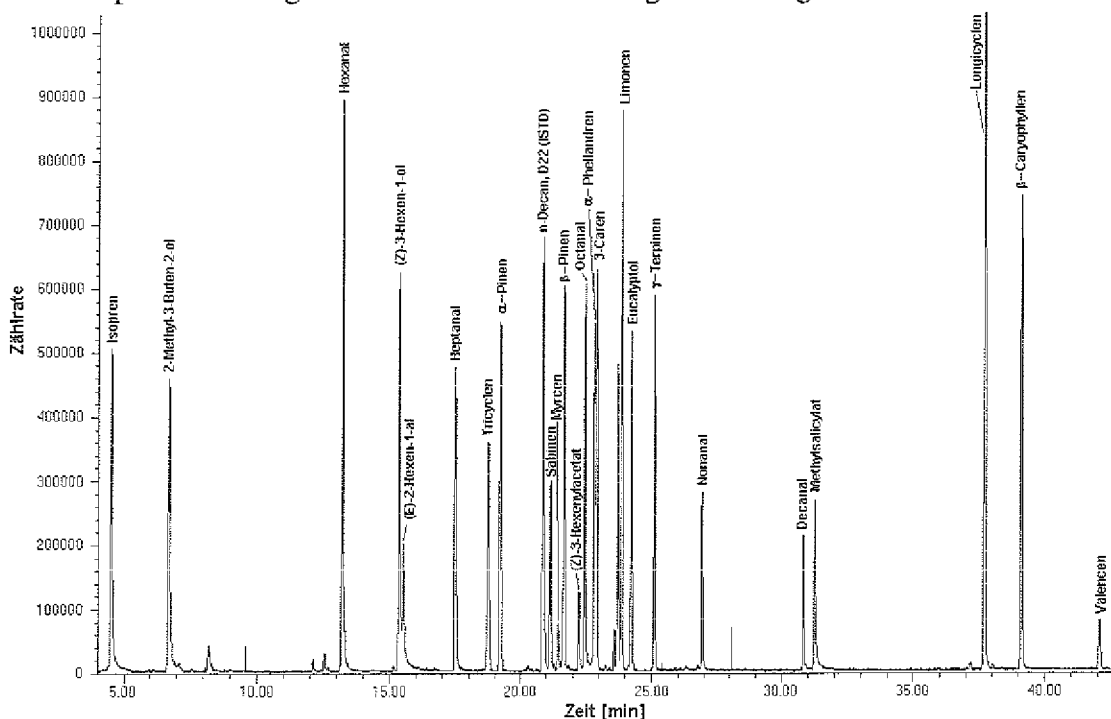


Abbildung 3.5: An den Permeationsquellen mit dem GC/MS aufgenommenes Chromatogramm (TIC = Totalionenstrom).

Die Kalibration erfolgt durch Anreicherung der Substanzen aus den Kalibrationsquellen unter zusätzlicher Verdünnung mit etwa 8 L/min vorgereinigter Luft. Um eine Mehrpunktkalibration über den Konzentrationsbereich der Messungen zu erhalten, wird die Anreicherungszeit zwischen 10 und 40 Minuten variiert, wodurch sich bei Flüssen über das Adsorbens von meist 100 mL/min Anreichervolumina von 1 L bis 4 L ergeben. Wird der ISTD während des Experimentes durch die Expositionskammer gegeben, berechnet sich die angereicherte Menge [g] der Substanz i einer Probe aus der Expositionskammer nach Gleichung 3.1:

$$m_i = \frac{FE_i \cdot P_{ISTD} \cdot S_{ISTD} \cdot t_A \cdot F_A \cdot FE_{ISTD}^K \cdot m_i^K}{FE_{ISTD} \cdot (F_K + F_{S,ISTD} + F_{V,ISTD}) \cdot FE_i^K \cdot m_{ISTD}^K} \quad (3.1)$$

m_i = Angereicherte Menge der Substanz i [g]

FE_i = Flächeneinheiten der Substanz i im Chromatogramm

P_{ISTD} = Permeationsrate des ISTD aus der Permeationsquelle [g/min]

S_{ISTD} = Splitverhältnis des Internen Standards = $F_{S,ISTD}/F_Q$

$F_{S,ISTD}$ = Splitfluß des ISTD, der in die Probe übergeht [L/min]

F_Q = Fluß des N_2 durch die Permeationsquelle [L/min]

t_A = Anreicherungszeit der Probe [min]

F_A = Anreicherungsfluß der Probe [L/min]

FE_{ISTD}^K = Flächeneinheiten des ISTD bei der Kalibration

m_i^K = Angereicherte Menge der Substanz i bei der Kalibration [g] (berechnet über P_i , S_i , t_A und F_A)

P_i = Permeationsrate der Substanz i aus der Permeationsquelle [g/min]

S_i = Splitverhältnis der Permeationsquelle zur Kalibration der Substanz i

FE_{ISTD} = Flächeneinheiten des ISTD im Chromatogramm

F_K = Fluß durch die Kammer [L/min]

$F_{V,ISTD}$ = Fluß mit dem der ISTD verdünnt wird [L/min]

FE_i^K = Flächeneinheiten der Substanz i bei der Kalibration

m_{ISTD}^K = Angereicherte Menge des ISTD bei der Kalibration [g]

Die Reproduzierbarkeiten der Kalibrationen mit den Permeationsquellen liegen für die meisten Substanzen in einem Bereich von besser als 8 %. Für Methylsalicylat und einige Sesquiterpene wurden schlechtere Reproduzierbarkeiten von bis zu etwa 15 % ermittelt. Anhand der Kalibration ergaben sich je nach Massenspur, die für die Auswertung herangezogen wird, Nachweisgrenzen von weniger als einem ppt bis zu etwa 5 ppt.

3.7.4 Semiquantitative Auswertung der Konzentrationen nicht kalibrierter Substanzen

Da es nicht möglich war, alle Substanzen, die im Rahmen der Experimente dieser Arbeit beobachtet wurden, individuell zu kalibrieren, wurde ein Ansatz gewählt, der im weiteren als Pseudo-TIC bezeichnet werden soll. Die zugrunde liegende Idee geht davon aus, daß die Summation der Intensitäten aller Fragmente eines Bibliotheksspektrums im Scan-Bereich des MS (von der untersten detektierten Masse, hier m/z 35, bis zum $M+1$ -Ion) ein Maß für den TIC darstellt. Ist zu einer Komponente kein Bibliothekseintrag vorhanden, wurden die Fragmente des Massenspektrums der Substanz im Chromatogramm verwendet. Stehen mehrere Einträge für eine Substanz zur Verfügung, wurde in der Regel ein Mittelwert gebildet.

Die Empfindlichkeit des Nachweises einer Substanz ist für ein MS einerseits von der Effizienz der Ionisation und andererseits, bei der Auswertung über Targetionen, von der Fragmentierung der Substanz im MS (Zählrate des Fragmentes das zur Integration verwendet wurde = Massenspur), im Verhältnis zur Summe aller Zählraten über alle Fragmente im Scan-Bereich abhängig. Dieses Verhältnis kann anhand von Substanzen, die kalibriert wurden und für die ebenfalls solch ein Verhältnis gebildet wurde, zur Kalibration verwendet werden. Aufgrund der Abhängigkeit von der Ionisationseffizienz sollte die Kalibration wenn möglich über eine strukturell ähnliche Komponente erfolgen, da hier eine ähnliche Ionisationseffizienz angenommen werden kann. Zur Kalibration von LOX-Produkten mit fünf und sechs C-Atomen wurde jeweils ein Mittelwert der Empfindlichkeit des Verhältnisses gegenüber dem des (Z)-3-Hexenols und (E)-2-Hexenals verwendet. In Experimenten in denen Hexanal nicht kalibriert wurde, wurde dessen Konzentration über den Pseudo-TIC ebenfalls über die Komponenten Hexenol und Hexenal bestimmt.

Der Fehler, der bei dieser Methode auftritt, setzt sich neben der bereits angesprochenen Unsicherheit der Ionisationseffizienz aus dem Fehler des Pseudo-TICs gegenüber dem wahren TIC und dem unbekannten Fehler zusammen, der sich daraus ergibt, daß man für die Komponente keine Informationen über die quantitative Ad- und Desorption hat. Der Fehler im Verhältnis des Pseudo-TICs gegenüber dem wahren TIC läßt sich grob abschätzen. Dazu betrachtet man das Verhältnis des Integrals über eine Massenspur zum Integral des TICs und vergleicht dies mit den Verhältnissen, wie sie über die Intensitäten

des Fragmentes aus dem Bibliotheksspektrum zur Summe aller Fragmente im Scan-Bereich erhalten werden. Das Ergebnis dieses Vergleichs für die kalibrierten Substanzen zeigt Tabelle 3.5.

Tabelle 3.5: Vergleich der Verhältnisse der Zählraten des Targetions (T) zur Summe aller Fragmente im Scan-Bereich (TIC) mit der Integration des Peaks des Targetions im Verhältnis zum TIC. Für Substanzen von denen mehrere Bibliothekseinträge existieren wurde ein Mittelwert $\bar{x}$ und die Standardabweichung σ gebildet. BS bezeichnet die Anzahl betrachteter Bibliotheksspektren. z bezeichnet das Verhältnis für die Flächeneinheiten und Δ die Abweichungen der Verhältnisse in %.

Substanz	Intensität T/TIC		Fläche T/TIC	Δ [%]
	BS	$\bar{x} \pm \sigma$	z	
Isopren	2	0,177 $\pm$ 0,007	0,202	-12,4
Hexanal	2	0,143 $\pm$ 0,036	0,141	0,9
(Z)-3-Hexenol	5	0,167 $\pm$ 0,030	0,195	-14,4
(E)-2-Hexenal	1	0,122	0,107	14,3
Heptanal	5	0,066 $\pm$ 0,008	0,068	-3,2
Tricyclen	5	0,248 $\pm$ 0,023	0,246	0,7
α -Pinen	5	0,254 $\pm$ 0,022	0,231	9,9
n-Decan, d22	1	0,219	0,206	6,5
Sabinen	4	0,292 $\pm$ 0,050	0,212	37,6
Myrcen	6	0,188 $\pm$ 0,032	0,164	14,5
β -Pinen	6	0,238 $\pm$ 0,034	0,215	10,7
(Z)-3-Hexenylacetat	3	0,417 $\pm$ 0,012	0,909	-54,1
Octanal	4	0,085 $\pm$ 0,004	0,075	14,5
α -Phellandren	6	0,326 $\pm$ 0,050	---	---
3-Caren	6	0,217 $\pm$ 0,019	---	---
Limonen	6	0,184 $\pm$ 0,032	0,152	20,6
1,8-Cineol	6	0,148 $\pm$ 0,033	0,131	12,5
γ -Terpinen	5	0,229 $\pm$ 0,024	0,195	17,1
Nonanal	6	0,124 $\pm$ 0,005	0,113	9,7
Decanal	2	0,093 $\pm$ 0,002	0,089	3,6
Methylsalicylat	3	0,269 $\pm$ 0,016	0,276	-2,3
Longicyclen	4	0,100 $\pm$ 0,014	0,083	19,5
β -Caryophyllen	6	0,068 $\pm$ 0,004	0,063	7,5
Valencen	4	0,045 $\pm$ 0,006	0,035	30,6

Dieser Vergleich liefert Abweichungen im Bereich von etwa 1 - 54 %. Im Mittel liegt die Abweichung bei 17 %, wobei der Wert für (Z)-3-Hexenylacetat extrem große Abweichungen zeigt. Mit den ansonsten akzeptablen Abweichungen erhält man zumindest die Größenordnung der Konzentrationen nicht kalibrierter Substanzen. Dieser Ansatz wurde einer Integration aller Substanzen im TIC und einer Übertragung der Empfindlichkeit von kalibrierten Substanzen auf nicht kalibrierte Substanzen vorgezogen, da im TIC einige Substanzen nicht voneinander zu trennen sind oder überlagert sein können und die resultierenden Fehlintegrationen zu mindestens ähnlich großen Fehlern führen würden.

3.7.5 Ermittlung der Wandverluste von VOCs in der Expositions-kammer

Die Untersuchung von Wandverlusten in der Expositions-kammer erfolgte durch Beimischung der Substanzen aus einer Permeationsquelle am Kammereingang. Nach einer Wartezeit zum Einstellen eines stationären Zustandes, wurden online Proben am Ein- und Ausgang der Kammer gezogen. Die Differenzen der Flächeneinheiten am Kammerein- und -ausgang erlauben eine Berechnung der Wandverluste individueller Komponenten. In Tabelle 3.6 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt.

Tabelle 3.6: Untersuchung der Wandraten verschiedener biogener Substanzen anhand der Zugabe der Luft einer Kalibrationsquelle und Ermittlung der Flächeneinheiten dieser Substanzen am Kammerein- und -ausgang. Die Flächeneinheiten am Kammereingang wurden zu 100 % gesetzt. Als Fehler sind die Standardabweichungen der Messungen am Kammerein- und -ausgang angegeben.

Substanz	Eingang	Ausgang
Isopren	100 ± 6,5	100,0 ± 7,4
Hexanal	100 ± 0,7	99,4 ± 0,2
(Z)-3-Hexen-1-ol	100 ± 0,2	101,4 ± 1,1
(E)-2-Hexen-1-al	100 ± 0,6	99,6 ± 1,1
Heptanal	100 ± 0,7	99,7 ± 0,4
Tricyclen	100 ± 10,9	96,0 ± 3,1
α-Pinen	100 ± 9,1	102,0 ± 6,2
n-Decan D22 (ISTD)	100 ± 1,6	101,1 ± 0,6
Sabinen	100 ± 7,6	97,2 ± 3,4
β-Pinen	100 ± 4,7	98,0 ± 2,2
Myrcen	100 ± 13,2	100,2 ± 2,4
n-Decan	100 ± 9,4	97,7 ± 3,4
(Z)-3-Hexenylacetat	100 ± 0,6	100,3 ± 1,0
Octanal	100 ± 0,8	99,0 ± 1,1
α-Phellandren	100 ± 15,2	97,4 ± 14,0
3-Caren	100 ± 6,7	95,5 ± 1,7
Limonen	100 ± 17,8	105,4 ± 8,5
Eucalyptol	100 ± 7,1	98,5 ± 4,1
γ-Terpinen	100 ± 12,4	95,6 ± 5,3
Nonanal	100 ± 0,3	101,3 ± 1,4
Decanal	100 ± 0,9	104,4 ± 3,0
Methylsalicylat	100 ± 1,4	104,3 ± 2,3
β-Caryophyllen	100 ± 16,8	94,4 ± 6,5
α-Humulen	100 ± 38,3	120,3 ± 9,4

Im Rahmen der Reproduzierbarkeiten der Messung lassen sich keine Wandverluste der untersuchten Substanzen nachweisen. Für das Sesquiterpen α-Humulen gab es Reproduzierbarkeitsprobleme, aber im Rahmen der Fehlergrenzen scheint es auch hier keine Wandverluste zu geben.

3.7.6 Zerstörung des Ozons vor der Probenahme

Probenverluste bei der Sammlung speziell ungesättigter VOCs durch Reaktionen mit Ozon sind viel diskutiert worden. Während bei kryogener Anreicherung in Abhängigkeit der Beschaffenheit der Probenahmeleitung mit geringeren oder keinen Verlusten gerechnet werden muß (KOPPMANN ET AL., 1995), kann es bei der Sammlung auf Adsorbentien

zu substantiellen Verlusten kommen. Aufgrund der Reaktion, speziell der Terpene, mit Ozon ist eine Zerstörung des Ozons durch sogenannte Scrubber vor der Probenahme unumgänglich (HOFFMANN, 1995; CALOGIROU ET AL., 1996). In der Literatur finden sich zahlreiche Möglichkeiten der O_3 -Zerstörung durch z. B. Kaliumiodid (z. B. HELMIG & GREENBERG, 1994; 1995; LEIBROCK & SLEMR, 1997), $Na_2S_2O_3$ (z. B. PELLIZZARI ET AL., 1984; PELLIZZARI & KROST, 1984; STRÖMVALL & PETERSSON, 1992; GOLDAN ET AL., 1995), die katalytische O_3 -Zerstörung an Metalloberflächen wie Ni-Leitungen (RIEMER ET AL., 1994) oder an MnO_2 -beschichteten Cu-Netzen (HOFFMANN ET AL., 1993; HOFFMANN, 1995; CALOGIROU ET AL., 1996), Polyphenylensulfid (NOXON®; CALOGIROU ET AL., 1997) oder auch durch die Titration mit einem Überschuß an NO (z. B. HOLDREN ET AL., 1979). Die Techniken der Ozonzerstörung sind kürzlich von HELMIG (1997) in einem Übersichtsartikel zusammengestellt wurden.

3.7.6.1 Katalytische O_3 -Zerstörung an Metalloberflächen

Da viele Autoren in der Literatur die Nutzung von O_3 -Scrubbern auf der Basis katalytischer Zerstörung auf Metalloberflächen beschreiben (HOFFMANN ET AL., 1993; HOFFMANN, 1995; CALOGIROU ET AL., 1996), wurde auch hier zunächst mit solch einem Verfahren gearbeitet. Dazu wurde ein kommerzieller Ozonscrubber aus mehreren Lagen MnO_2 -beschichteter Kupfernetze (Typ Z-0284-S, Dasibi Environmental Corp.), wie er zur Nullluftmessung in Ozonmeßgeräten eingesetzt wird, verwendet. Erste Experimente anhand einer Permeationsquelle zeigten keine meßbaren Verluste der untersuchten Substanzen. Allerdings zeigte sich ein starkes Memory-Verhalten des Scrubbers nachdem er großen Konzentrationen (einigen ppbV) der Komponenten etwa bei der Kalibration ausgesetzt war (Abbildung 3.6).

3.7 Bestimmung der VOC-Konzentrationen

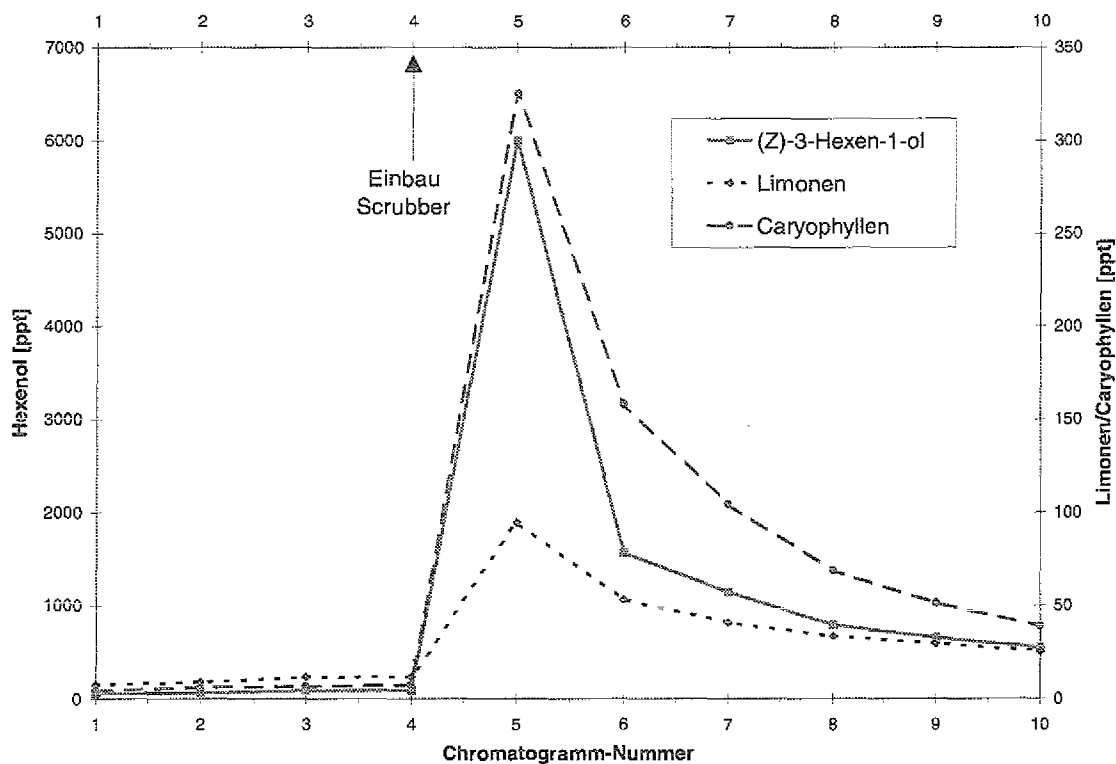


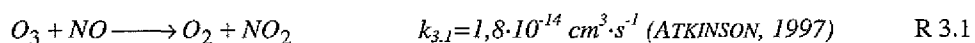
Abbildung 3.6: Auftragung der Mischungsverhältnisse des Hexenols (linke Ordinate) und Limonens und Caryophyllens (rechte Ordinate) gegen die laufende Chromatogramm-Nummer. Nach Chromatogramm 4 wurde ein katalytischer O_3 -Scrubber in die Probenahmeleitung eingesetzt, der zuletzt an einer Permeationsquelle für Isopren, (Z)-3-Hexenol, Limonen und β -Caryophyllen verwendet wurde.

Anhand der Abbildung ist zu sehen, daß die drei dargestellten Substanzen im nächsten Chromatogramm nach Einbau des Scrubbers in großen Mengen detektiert werden, während die Komponenten vor Einbau des Scrubbers nur in geringen Mengen vorhanden waren.

Weitere Experimente mit nur einigen Lagen der MnO_2 beschichteten Cu-Netze in einem PTFE- oder Glasgehäuse brachten keine deutliche Verbesserung.

3.7.6.2 Einsatz von NO zur Ozonzerstörung

Aufgrund der Probleme im Hinblick auf Memory-Effekte bei der Nutzung der katalytischen Ozonzerstörung wurde die Möglichkeit der Titration des Ozons mit NO vor der Probenahme untersucht. Die Ozonzerstörung verläuft entsprechend Reaktion R 3.1.



Bei Einsatz eines entsprechenden Überschusses an NO und ausreichender Verweildauer vor der Probenahme läßt sich Ozon so quantitativ zerstören. Für Ozonexpositionsexperimente, bei denen in dieser Arbeit mit Ozonmischungsverhältnissen von bis zu etwa 150 ppb gearbeitet wurde, wurde NO in einer Konzentration von ca. 1 ppm zugesetzt. Zur Erhöhung der Verweildauer und somit der Reaktionszeit wurde vor der Probenahme ein 10 L-Mischgefäß installiert. Die Lebensdauer τ des Ozons ($\tau_{O_3} = 1/(k_{3.1} \cdot [NO])$) beträgt unter diesen Bedingungen etwa 2 Sekunden. Um den Einfluß des entstehenden

NO₂ auf die Probenahme abzuschätzen, kann man die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten einiger Terpene mit NO₂ betrachten (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten einiger Terpene mit NO₂.

Substanz	$k_{\text{NO}_2} \cdot 10^{20} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$	Temp. [K]	Referenz für k_{NO_2}
Isopren	15,0	298	ATKINSON, 1997
Myrcen	26,0	298	ATKINSON, 1997
α -Phellandren	1300,0	298	ATKINSON, 1997
α -Terpinen	650,0	298	ATKINSON, 1997
β -Phellandren	$\approx 70,0$	298	ATKINSON, 1997
Ocimen ((Z)- + (E)-)	89,0	298	ATKINSON, 1997
β -Caryophyllen	50,0	298	ATKINSON, 1997
α -Humulen	16,0	298	ATKINSON, 1997

Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten überspannen demnach für die Terpene einen Bereich von drei Größenordnungen, wobei α -Phellandren mit $1,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ den größten Geschwindigkeitskoeffizienten aufweist. Der theoretisch mögliche Verlust an α -Phellandren durch die reine Gasphasenreaktion läßt sich folgendermaßen abschätzen:

$$c = c_0 \cdot e^{-k \cdot [\text{NO}_2] \cdot \Delta t} \quad (3.2)$$

c = Konzentration der Substanz nach Reaktion mit NO₂

c_0 = Konzentration der Substanz vor NO-Zugabe ([NO₂] = 0 ppt)

[NO₂] = NO₂-Konzentration

k = Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Substanz in der Reaktion mit NO₂

Δt = Aufenthaltszeit der Substanz in dem Mischgefäß

Bei einer Ozonkonzentration von 150 ppb und einer NO-Konzentration von 1000 ppm ergibt sich bei einer Austauschzeit von 10 Minuten ein etwa 3 %iger Verlust an α -Phellandren, der im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Messungen nicht detektierbar ist.

Um die Ozonzerstörung durch NO und den Einfluß von NO, NO₂ und O₃ auf die gemessenen Substanzen zu untersuchen sowie um neben Gasphasenverlusten auch Substanzverluste durch Reaktionen mit NO₂ auf den Adsorbentien abschätzen zu können, wurden Experimente durchgeführt, in denen das Gasgemisch einer Kalibrationsquelle direkt NO, O₃, NO und O₃ sowie unterschiedlichen NO₂-Konzentrationen ausgesetzt wurde.

Die Substanzen verhalten sich dabei erwartungsgemäß sehr unterschiedlich. In Abbildung 3.7a bis d sind ausgewählte Beispiele für den Einfluß der verschiedenen Substanzen auf die Komponenten der Permeationsquelle dargestellt. Die Anordnung der Balken wurde in Reihenfolge der Versuche gewählt, so daß die Kalibrationen über den gesamten Bereich der Experimente verteilt sind.

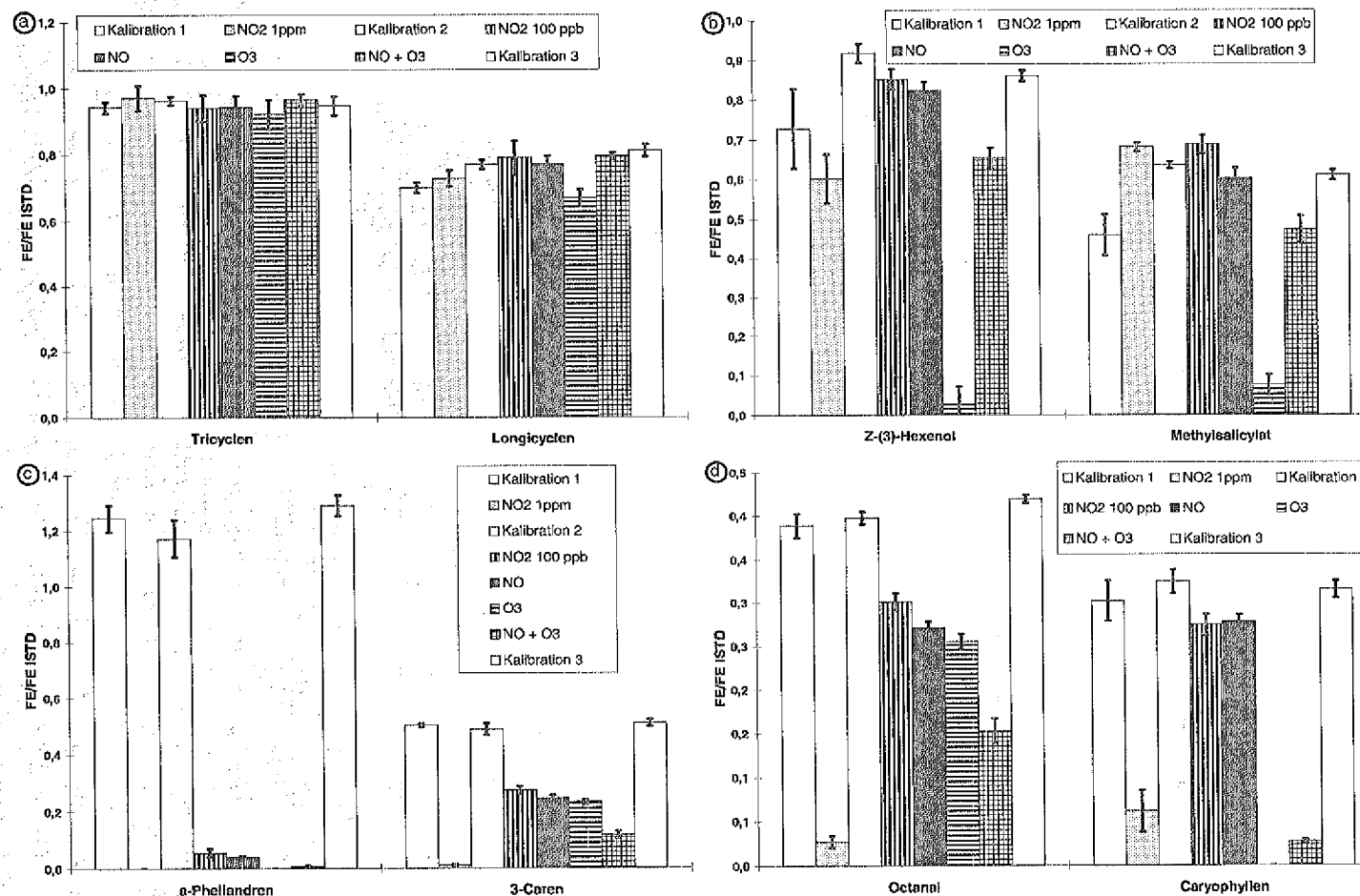


Abbildung 3.7a-d: Ausgewählte Beispiele zum Einfluß verschiedener Substanzen auf die Komponenten der Permeationsquelle. Abbildung a zeigt zwei gesättigte polycyclische Verbindungen (ein Mono- und ein Sesquiterpen), Abbildung b (Z)-3-Hexenol, einen ungesättigten Alkohol und einen aromatischen Ester und die Abbildung c und d zeigen zwei Monoterpene bzw. ein Alkanal und ein Sesquiterpen. Die Ordinate beschreibt das Verhältnis der Flächeneinheiten (FE) bezogen auf die FE des Internen Standards (ISTD, n-Decan, D22). Die Balken geben den Mittelwert aus 4 bis 5 Messungen wieder und die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken eingezeichnet.

Anhand Abbildung 3.7, die für vier Gruppen von Substanzen gebildet wurde, ist der sehr unterschiedliche Einfluß von NO, NO₂ und O₃ auf die verschiedenen Komponenten zu sehen. Die gesättigten cyclischen Verbindungen in Abbildung a zeigen erwartungsgemäß keinen Einfluß der zugesetzten Gase auf die Wiederfindung. In diese Gruppe gehört auch das Eucalyptol (1,8-Cineol), das hier nicht dargestellt wurde. Die Substanzen in Abbildung b zeigen einen erheblichen Verlust mit Ozon und im Falle des Hexenols auch gegenüber großen Konzentrationen an NO₂. Die Substanzen der Abbildung c lassen sich aufgrund der schnellen Abreaktion bei Zusatz dieser Substanzen (NO, NO₂, O₃) nur schlecht messen. Stellvertretend für eine Reihe von Substanzen, die sich bei sehr hohen NO₂-Konzentrationen [> 1 ppm] nicht mehr quantitativ erfassen lassen, stehen Octanal und β -Caryophyllen in Abbildung d. Die Ergebnisse für alle in diesem Experiment untersuchten Substanzen sind in Tabelle 3.8 zusammengestellt.

Tabelle 3.8: Übersicht über den Einfluß verschiedener Substanzen, die im Rahmen der Ozonzerstörung mit NO auftreten, auf die Komponenten einer Permeationsquelle. Angegeben sind der Mittelwert aus drei Messungen an der Permeationsquelle, der zu 100 % gesetzt wurde sowie die Wiederfindung bei Zusatz von 1 ppm NO, 100 ppb O₃, der Kombination aus beidem sowie 100 ppb NO₂ und 1 ppm NO₂.

Substanz	Quelle	NO [1 ppm]	O ₃ [100 ppb]	NO + O ₃ [1 + 0,1 ppm]	NO ₂ [100 ppb]	NO ₂ [1 ppm]
Isopren	100±4,7	94,3±2,3	82,7±2,6	91,4±4,6	89,6±1,4	31,4±6,7
Z-(3)-Hexenol	100±11,8	97,8±2,5	3,4±0,1	77,6±3,2	101,0±3,1	71,4±7,3
(E)-2-Hexen-1-al	100±5,5	89,4±5,2	44,8±1,8	81,0±2,0	92,9±3,9	53,1±2,7
Heptanal	100±4,1	70,3±2,1	67,7±2,5	45,2±4,0	76,6±2,1	8,3±1,6
Tricyclen	100±2,8	99,1±3,7	96,9±4,6	101,6±1,8	98,8±4,2	102,0±4,0
α -Pinen	100±2,4	85,3±2,4	61,0±1,2	77,6±2,1	86,1±4,2	45,5±2,3
Sabinen	100±18,2	108,2±2,3	26,8±1,3	100,4±2,4	104,0±2,0	21,3±1,0
Myrcen	100±4,2	71,9±1,9	0,0±0,0	50,8±2,3	72,8±0,8	11,9±0,6
β -Pinen	100±3,6	79,4±1,6	67,9±2,6	65,9±1,5	79,2±2,5	20,6±0,4
Z-(3)-Hexenylacetat	100±14,8	98,4±2,8	0,0±0,0	81,5±3,6	101,2±4,2	64,6±5,6
Octanal	100±5,0	67,2±1,9	63,4±2,1	38,0±3,5	74,8±2,5	6,8±1,7
α -Phellandren	100±7,3	3,1±0,4	0,0±0,0	0,5±0,2	4,4±1,1	0,0±0,0
3-Caren	100±3,8	48,9±2,0	46,3±1,5	23,3±2,4	54,6±2,8	2,0±0,4
Limonen	100±3,2	76,7±2,6	9,9±0,5	55,1±2,4	80,6±2,8	29,1±1,7
Eucalyptol	100±3,0	99,6±3,8	90,4±4,4	101,0±1,6	99,6±5,1	104,4±4,1
Nonanal	100±11,2	62,9±2,1	79,2±4,2	38,9±4,9	71,4±3,5	7,2±1,7
Decanal	100±30,2	53,4±2,5	139,4±26,0	43,1±7,6	62,3±4,2	7,8±2,6
Methylsalicylat	100±14,5	104,6±4,5	13,3±0,4	82,3±5,9	119,4±4,0	118,2±1,9
Longicyclen	100±6,6	100,8±3,2	87,5±3,4	103,9±1,4	103,3±6,8	95,2±3,1
β -Caryophyllen	100±6,0	88,3±2,5	0,0±0,0	8,7±0,7	87,1±3,9	19,7±7,5
Valencen	100±11,9	79,8±5,7	13,4±2,0	65,8±2,6	102,9±11,7	41,0±4,2

Die Daten in Tabelle 3.8 zeigen, daß auch die Zerstörung des Ozons mit NO kritisch betrachtet werden muß. Der teilweise hohe Verlust der Substanzen durch das zugesetzte NO, läßt sich nicht durch die Bildung von NO₂ erklären. Nach einer Kinetik dritter Ordnung ($2 \text{ NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$, $k = 2,0 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, ATKINSON, 1997) entstehen maximal 2 ppb NO₂. Die weiteren Experimente und auch die Kalibrationen wurden jedoch alle mit dieser Methode der Ozonzerstörung durchgeführt, da die Experimente mit katalytischer O₃-Zerstörung deutlich schlechtere Ergebnisse lieferten.

3.7.7 Fehlerrechnung und Fehlerbetrachtung zu den GC-Messungen

Die Menge einer Substanz i in einer Probe der Expositionskammer wird mit Hilfe von Gleichung 3.1 bestimmt. Die Fehler in der Berechnung der Konzentration können über die Fehlerfortpflanzung nach GAUß bestimmt werden. Unter Zusammenfassung der fehlerbehafteten Größen kann Gleichung 3.1 in Form von Gleichung 3.3 geschrieben.

$$m_i = \frac{Z \cdot m_{ISTD} \cdot m_i^K}{m_{ISTD}^K} \quad (3.3)$$

m_i = angereicherte Menge der Substanz i [g]

$$Z = \frac{FE_i \cdot FE_{ISTD}^K}{FE_{ISTD} \cdot FE_i^K}$$

FE_i = Flächeneinheiten der Substanz i im Chromatogramm

FE_{ISTD}^K = Flächeneinheiten des ISTD bei der Kalibration

FE_{ISTD} = Flächeneinheiten des ISTD im Chromatogramm

FE_i^K = Flächeneinheiten der Substanz i bei der Kalibration

$$m_{ISTD} = \frac{P_{ISTD} \cdot S_{ISTD} \cdot t_A \cdot F_A}{(F_K + F_{S,ISTD} + F_{V,ISTD})}$$

m_{ISTD} = angereicherte Menge des ISTD [g]

P_{ISTD} = Permeationsrate des ISTD aus der Permeationsquelle [g/min]

S_{ISTD} = Splitverhältnis des Internen Standards = $F_{S,ISTD}/F_Q$

$F_{S,ISTD}$ = Splitfluß des ISTD, der in die Probe übergeht [L/min]

F_Q = Fluß, des N_2 durch die Permeationsquelle [L/min]

t_A = Anreicherungszeit der Probe [min]

F_A = Anreicherungsfluß der Probe [L/min]

F_K = Fluß durch die Kammer [L/min]

$F_{V,ISTD}$ = Fluß mit dem der ISTD nach dem Split verdünnt wird [L/min]

m_i^K = angereicherte Menge der Substanz i bei der Kalibration [g]

m_{ISTD}^K = angereicherte Menge des ISTD bei der Kalibration [g]

Der GAUßsche Fehler der angereicherten Menge der Substanz i (Δm_i) berechnet sich nach Gleichung 3.4.

$$\Delta m_i = \sqrt{\left(\frac{m_{ISTD} \cdot m_i^K}{m_{ISTD}^K} \cdot \Delta Z \right)^2 + \left(\frac{Z \cdot m_i^K}{m_{ISTD}^K} \cdot \Delta m_{ISTD} \right)^2 + \left(\frac{Z \cdot m_{ISTD}}{m_{ISTD}^K} \cdot \Delta m_i^K \right)^2 + \left(\frac{Z \cdot m_{ISTD} \cdot m_i^K}{(m_{ISTD}^K)^2} \cdot \Delta m_{ISTD}^K \right)^2} \quad (3.4)$$

Die Fehler der einzelnen fehlerbehafteten Größen lassen sich abschätzen oder berechnen. Die Fehler der Flächeneinheiten der Substanz und des ISTD in den auszuwertenden Chromatogrammen und in den Kalibrationen, die in Z zusammengefaßt sind, lassen sich über die Reproduzierbarkeit aufeinanderfolgender Messungen an den Permeationsquellen (in der Regel kleiner 10 %) abschätzen. ΔZ berechnet sich nach GAUß nach Gleichung 3.5:

$$\Delta Z = \sqrt{\left(\frac{FE_{ISTD}^K}{FE_{ISTD} \cdot FE_i^K} \cdot \Delta FE_i \right)^2 + \left(\frac{FE_i}{FE_{ISTD} \cdot FE_i^K} \cdot \Delta FE_{ISTD}^K \right)^2 + \left(-\frac{FE_i \cdot FE_{ISTD}^K}{(FE_{ISTD} \cdot FE_i^K)^2} \cdot \Delta FE_{ISTD} \right)^2 + \left(-\frac{FE_i \cdot FE_{ISTD}^K}{(FE_{ISTD} \cdot FE_i^K)^2} \cdot \Delta FE_i^K \right)^2} \quad (3.5)$$

Der für ΔZ bestimmte Fehler beträgt etwa 14 %.

Der Fehler in der angereicherten Masse des ISTD in den Proben (Δm_{ISTD}) berechnet sich nach Gleichung 3.6:

$$\Delta m_{ISTD} = \sqrt{\left(\frac{S_{ISTD} \cdot t_A \cdot F_A}{(F_K + F_{S,ISTD} + F_{V,ISTD})} \cdot \Delta P_{ISTD} \right)^2 + \left(\frac{P_{ISTD} \cdot t_A \cdot F_A}{(F_K + F_{S,ISTD} + F_{V,ISTD})} \cdot \Delta S_{ISTD} \right)^2 + \left(\frac{P_{ISTD} \cdot S_{ISTD} \cdot t_A}{(F_K + F_{S,ISTD} + F_{V,ISTD})} \cdot \Delta F_A \right)^2 + \left(-\frac{P_{ISTD} \cdot S_{ISTD} \cdot t_A \cdot F_A}{(F_K + F_{S,ISTD} + F_{V,ISTD})^2} \cdot \Delta F_K \right)^2 + \left(-\frac{P_{ISTD} \cdot S_{ISTD} \cdot t_A \cdot F_A}{(F_K + F_{S,ISTD} + F_{V,ISTD})^2} \cdot \Delta F_{S,ISTD} \right)^2 + \left(-\frac{P_{ISTD} \cdot S_{ISTD} \cdot t_A \cdot F_A}{(F_K + F_{S,ISTD} + F_{V,ISTD})^2} \cdot \Delta F_{V,ISTD} \right)^2} \quad (3.6)$$

Der Fehler in der Permeationsrate des ISTD kann hauptsächlich auf den Fehler in der Wägung ($\Delta = \pm 10 \mu\text{g}$) zurückgeführt werden, da der Fehler in der Zeit von einigen Minuten bei Wägungen im Zeitabstand von Wochen vernachlässigbar ist. Der Fehler ΔP_{ISTD} beträgt dann weniger als 2 %. Der Fehler im Splitverhältnis des ISTD ΔS_{ISTD} läßt sich aus wiederholten Bestimmungen der Splitflüsse über die beiden Kapillaren im Laufe von 11 Messungen der Flüsse über ein Jahr zu etwa 2 % abschätzen. Der Fehler im Anreicherungs-volumen wird allein auf Fehler im Anreicherungsfluß F_A zurückgeführt, da die Anreicherungszeit t_A über einen Personal Computer mit Echtzeitsteuerung geregelt wird. Ein Fehler in t_A von einer Sekunde bei der Ansteuerung des MFC würde selbst bei der kürzesten Anreicherungszeit von 10 Minuten und einem Anreicherungsfluß von 100 mL/min zu einem Fehler von weniger als 1 % führen. Die verbleibenden drei Fehler betreffen allesamt Flüsse, die über MFCs geregelt werden. Entsprechend der Spezifikation der Geräte werden Fehler von 2 % des Endwertes des Regelbereichs angenommen. Der größte zu erwartende Fehler ergibt sich damit für F_K da hier ein MFC verwendet wird, der bis zu 200 L/min ausgelegt ist. Bei einem eingestellten Fluß von 50 L/min ergäbe sich ein Fehler von 8 %. Der nach Gleichung 3.6 berechnete GAUßsche Fehler von Δm_{ISTD} beträgt ca. 15 %.

Die Fehler sowohl der angereicherten Massen der Substanz i als auch des ISTD in den Kalibrationen Δm^K berechnen sich nach Gleichung 3.7. Da die Berechnung sowohl für den ISTD als auch die Substanz i gilt, wird hier auf eine Indizierung verzichtet.

$$\Delta m^K = \sqrt{\left(\frac{S \cdot t_A \cdot F_A}{(F_S + F_V)} \cdot \Delta P\right)^2 + \left(\frac{P \cdot t_A \cdot F_A}{(F_S + F_V)} \cdot \Delta S\right)^2 + \left(\frac{P \cdot S \cdot t_A}{(F_S + F_V)} \cdot \Delta F_A\right)^2 + \left(-\frac{P \cdot S \cdot t_A \cdot F_A}{(F_S + F_V)^2} \cdot \Delta F_S\right)^2 + \left(-\frac{P \cdot S \cdot t_A \cdot F_A}{(F_S + F_V)^2} \cdot \Delta F_V\right)^2} \quad (3.7)$$

Für die hier einzusetzenden Fehler gelten Fehlergrenzen wie sie bereits für Gleichung 3.6 erläutert wurden. Für die Berechnung der angereicherten Masse der Substanz i bedarf es keiner Berücksichtigung von Fehlern im Anreicherungs-volumen, so daß die Differenzierung nach F_A ausbleiben kann, da dieser Fehler bei Verwendung der Methode des Internen Standards über den ISTD berücksichtigt wird und somit herausfällt. Die berechneten GAUßschen Fehler für Δm_{ISTD}^K und Δm_i^K betragen nach Gleichung 3.7 beide etwa 16 %.

Der GAUßsche Fehler von Δm_i beträgt nach Gleichung 3.4 etwa 28 %.

3.7.8 Interkalibrationsexperimente zur VOC-Messung

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurden mehrere vergleichende Messungen mit anderen Arbeitsgruppen an Standards vorgenommen. Die vergleichenden Messungen erfolgten zum einen an einem Prüfgaszylinder der neben 26 anderen, meist anthropogenen Komponenten, Isopren enthielt und zum anderen an einer Permeationsquelle.

3.7.8.1 Ringversuch zur Quantifizierung von Isopren anhand eines Prüfgaszylinders

Ein zertifizierter Prüfgaszylinder, der vom National Physics Laboratory (NPL; Gas Standards Laboratory) bezogen wurde, wurde im Rahmen des BMBF-Projektes Spurenstoffkreisläufe im Rahmen eines Ringversuches vom Referenzlabor, dem Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung (IFU, Garmisch-Partenkirchen), an alle Arbeitsgruppen des Projektes versandt, die VOC-Messungen in diesem Projekt durchführen. Die Teilnehmer des Experimentes (Institut für Atmosphärische Chemie des FZJ (ICG-3); Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS, Dortmund)) bestimmten die Isoprenkonzentration des Prüfgaszylinders jeweils anhand ihrer individuellen Kalibrationsmethoden. Der zertifizierte Gehalt an Isopren sowie die Ergebnisse der anderen Teilnehmer wurden den Teilnehmern erst nach Ablieferung der Konzentrationsangaben genannt. Die Ergebnisse der Messungen, die anonym behandelt wurden, sind in Tabelle 3.9 gegenübergestellt.

Tabelle 3.9: Ergebnisse des Isopren-Ringversuches im Rahmen des BMBF-Schwerpunktprojektes Spurenstoffkreisläufe. Die Ergebnisse wurden vom IFU zusammengestellt bevor die Daten den einzelnen Teilnehmern zugänglich gemacht wurden. Desweiteren wurden die Daten anonym behandelt. Daher sind die Daten der andern Teilnehmer mit Labor I und Labor II bezeichnet. Der Prüfgaszylinder wurde zudem vom IFU vor und während des Ringversuches gemessen. Die Tabelle gibt in Zeile 3 die Abweichungen der gefundenen Mittelwerte der Labore (Zeile 2) vom Istwert des NPL-Standards sowie in Zeile 4 den Bereich der Abweichung im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen (Untergrenze/Obergrenze) an.

	NPL	IFU 1	IFU 2	Diese Arbeit	Labor I	Labor II
Isopren [ppb]	58,9 ± 5,9	53 ± 1,3	51,2 ± 1,23	88,2 ± 9,0	52 ± 15	82,7 ± 17,2
Abweichung [%]	0	- 10	- 13	+ 50	- 12	+ 40
Abweichungsbereich [%]	0	- 12 / - 8	- 15 / - 11	+ 34 / + 65	- 37 / + 13	+ 11 / + 70

Wie anhand der Daten zu sehen ist, treten Abweichungen von bis zu 50 % (diese Arbeit) vom zertifizierten Gehalt des Prüfgaszylinders auf. Auffällig ist, daß zwei Gruppen (Labor II und diese Arbeit) ähnliche Werte von etwas über 80 ppb angeben, während das Referenzlabor (IFU) und Labor I den Istwert leicht unterschätzen. Der Hersteller des Prüfgesetzes räumt einen 10 %igen Fehler der Istkonzentration ein und weist auf eine mögliche Abnahme des Isoprens im Zylinder im Laufe der Zeit hin. Die doch recht großen, außerhalb des erwarteten Bereiches der Differenzen von bis zu 30 %, liegenden Abweichungen lassen sich teils dadurch erklären, daß die Konzentration des Prüfgesetzes weit (> Faktor 100) oberhalb des normalerweise untersuchten Konzentrationsbereiches lag.

3.7.8.2 Quantifizierung von Terpenen und oxygenierten VOCs an einer Permeationsquelle

Die Überprüfung der Übertragbarkeit der Messungen von Terpenoiden und oxygenierten VOCs verschiedener Gruppen im Rahmen des Troposphärenforschungsschwerpunktes (TFS) des BMBFs wurde an einer Permeationsquelle am FZJ durchgeführt. Die Permeationsquelle wurde eigens für dieses Experiment mit 14 Komponenten bestückt. Diese wurden im Vorfeld von den Teilnehmern (DIESE ARBEIT, ICG-3, ISAS, Finnish Meteorological Institute, FMI, Finnland) im Hinblick auf die Messungen an Kiefern im Rahmen des TFS ausgewählt.

Die Proben aller Teilnehmer am Experiment wurden über einen Zeitraum von zwei Tagen parallel an der Permeationsquelle im FZJ gezogen. Die Kalibration zur Auswertung dieser Messungen oblag allen Teilnehmern nach ihren gängigen Techniken. Die Ergebnisse der Messungen dieser Arbeit wurden nach Auswertung den anderen Teilnehmern mitgeteilt, ohne jedoch die Permeationsraten der Permeationsquelle oder auch Daten der anderen Teilnehmer zu kennen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nicht alle Komponenten der Kalibrationsquelle quantifiziert, da für einige Substanzen in der Meßroutine der Experimente an der Expositions-kammer keine Kalibrationen vorliegen. Das Monoterpen Camphen wurde in dieser Arbeit nicht individuell kalibriert. Die Auswertung des Camphens erfolgte über die mittlere Empfindlichkeit anderer Monoterpenkomponenten. Dies ist eine mögliche Fehlerquelle, da die Messungen mit einem GC/MS durchgeführt wurden. Hier ist die Empfindlichkeit zum einen von der Ionisations-effizienz der Substanz und bei der Auswertung über Targetionen zum anderen von der

Fragmentierung abhängig. Die Mischungsverhältnisse der verschiedenen Komponenten der Permeationsquelle wurden in dieser Arbeit anhand der Anreicherung vier verschiedener Anreicherungsvolumina bestimmt. Angegeben ist der Mittelwert der erhaltenen Konzentrationen. Die Fehler, die sich aus den einfachen Standardabweichungen ergeben, liegen für viele Substanzen für diese Arbeit im Bereich von 2 - 10 %. Über die Fehlerrechnung (s. Kapitel 3.7.7) wurde für eine Probe, die an der Expositions-kammer genommen wird, bestimmt, daß Fehler in der Größenordnung von etwa 30 % zu erwarten sind. Die Fehler für die Bestimmung der Konzentrationen von Komponenten einer Permeationsquelle berechnen sich analog und liegen in der gleichen Größenordnung. Über unterschiedliche Kalibrationen lassen sich ebenfalls Fehler abschätzen. Für die Monoterpene ist dieser abgeschätzte Fehler im Rahmen von 20 %, für Methylsalicylat etwa 40 % und für die Sesquiterpene etwa 30 %. Labor I und II geben Mittelwerte mit Standardabweichungen an und Labor III beziffert die einfache Standardabweichung der Meßwerte als 2 - 11 %.

Die Ergebnisse des Experimentes sind zusammen mit der über die Wägung ermittelten Permeationsrate in Tabelle 3.10 zusammengestellt. Die Daten in Tabelle 3.10 zeigen, daß die meisten Gruppen einige Substanzen im Rahmen der erwarteten Fehler quantifizieren können, für andere jedoch mit Fehlern bis zu einem Faktor 8 zu rechnen ist. Drei der oxygenierten VOCs (Nr. 6, 11 und 12) sind nur von jeweils einem Teilnehmer gemessen worden, so daß hier keine Vergleiche zwischen den Teilnehmern, sondern nur gegenüber der Quelle möglich sind. Als Anhaltspunkt der Abweichung der Messungen der einzelnen Gruppen vom Wert der Permeationsquelle ist für jede Gruppe die mittlere Abweichung angegeben. Diese spiegelt wider, was an den Einzelmessungen noch auffälliger ist. In dieser Arbeit wurden für alle Substanzen zu geringe Mischungsverhältnisse ermittelt, während Labor I (bis auf die Sesquiterpene) und Labor III immer oberhalb des Wertes der Quelle liegen. Nur Labor II weist Abweichungen von der Quelle in beide Richtungen auf.

3 Experimenteller Ansatz und Versuchsaufbau

Tabelle 3.10: Ergebnisse der Vergleichsmessungen von Terpenoiden, oxygenierten VOCs und Aromaten im Rahmen des TFS-Projektes. Die Daten aller Teilnehmer wurden im FZJ mit der Permeationsrate der Quelle zusammengestellt und sollen hier anonym behandelt werden (Labor I bis Labor III). Die Permeationsrate der Quelle wurde über einen Zeitraum von 5 Monaten dreimal durch Wägung der einzelnen Probengefäße bestimmt und war im Mittel auf etwa 10 % stabil. Die angegebene Permeationsrate bezieht sich auf den Zeitraum des Experimentes. Für jeden Teilnehmer sind die gefundenen mittleren Konzentrationen in pptV, die Anzahl Messungen N und die Abweichungen [%] von der durch Wägung ermittelten Permeationsrate der Quelle angegeben. Neben den Daten der Quelle ist der Mittelwert der Konzentrationsangaben aller Teilnehmer mit seinen Fehlergrenzen (einfache Standardabweichung) und der prozentualen Abweichung von der Quelle angegeben. Die letzte Zeile der Tabelle gibt die mittlere Abweichung des Mittelwertes aller Gruppen und der einzelnen Gruppen vom Wert der Quelle an.

Nr.	Substanz	Quelle	Alle Gruppen		Diese Arbeit N = 39		Labor I N = 10		Labor II N = 5		Labor III N = 8*	
		[pptV]	[pptV]	[%]	[pptV]	[%]	[pptV]	[%]	[pptV]	[%]	[pptV]	[%]
1	Benzol	1310 ± 35	1855 ± 173	41,6	---	---	1968 ± 384	50,2	1656	26,4	1941	48,1
2	Toluol	621 ± 26	1008 ± 158	62,4	---	---	870 ± 160	40,2	1181	90,3	974	56,9
3	α-Pinen	690 ± 30	907 ± 442	31,5	599 ± 120	-13,2	1111 ± 201	61,0	488	-29,3	1431	107,4
4	Camphen	69,6 ± 11,2	98 ± 45	40,3	46,5 ± 9,3	-33,2	147 ± 41	111,2	76	9,2	121	73,9
5	Sabinen	431 ± 3	449 ± 292	4,2	361 ± 72	-16,2	---	---	211	-51,0	774	79,7
6	6-Methyl-5-Hepten-2-on	221 ± 14	308	39,7	---	---	---	---	---	---	308	39,7
7	β-Pinen	575 ± 43	687 ± 332	19,4	490 ± 98	-14,8	800 ± 185	39,1	357	-37,9	1100	91,2
8	3-Caren	247 ± 18	340 ± 193	37,7	217 ± 43	-12,1	352 ± 61	42,5	183	-25,9	608	146,2
9	Limonen	294 ± 30	315 ± 133	7,0	207 ± 41	-29,6	448 ± 78	52,4	194	-34,0	409	39,2
10	n-Undecan	82,2 ± 8,5	81 ± 65	-1,4	---	---	127 ± 33	54,6	35	-57,4	---	---
11	Methylsalicylat	65,3 ± 8,0	8	-87,8	7,9 ± 5,0	-87,8	---	---	---	---	---	---
12	Bornylacetat	41,6 ± 6,0	59	41,9	---	---	---	---	59	41,9	---	---
13	Longicyclen	30,1 ± 4,8	23 ± 10	-23,5	15,8 ± 4,8	-46,8	30 ± 8	-0,2	---	---	---	---
14	β-Caryophyllen	20,8 ± 5,5	12 ± 6	-43,9	5,6 ± 1,8	-71,1	12 ± 5	-42,3	17	-18,2	---	---
---	Mittlere Abweichung [%]	---	---	12,1	---	-36,1	---	40,9	---	-7,8	---	75,8

* = 3 Proben wurden als Ausreißer verworfen, davon lagen 2 unterhalb und einer oberhalb des Mittelwertes der 8 Proben

Die Quelle, die hier zur Interkalibration verwendet wurde, kann nicht ohne weiteres als fehlerfrei angenommen werden. Die Stabilität dieser Quelle über drei Wägungen ist im Mittel auf etwa 10 % reproduzierbar. Schlechtere Reproduzierbarkeiten wurden für die höhersiedenden und/oder oxygenierten Substanzen gefunden. Weiterhin ist für einige Substanzen ein Trend abnehmender Permeationsraten von Wägung zu Wägung auffällig. Die Auswertung des Experimentes erfolgte über die konkrete Permeationsrate im Zeitraum des Experimentes (16.02-12.03.98). Die Stabilität der Permeationsraten der Komponenten der Permeationsquelle, die zur Interkalibration genutzt wurde, über einen Zeitraum von etwa 1 Monat vor bis 2 Monate nach dem Experiment zeigt Abbildung 3.8.

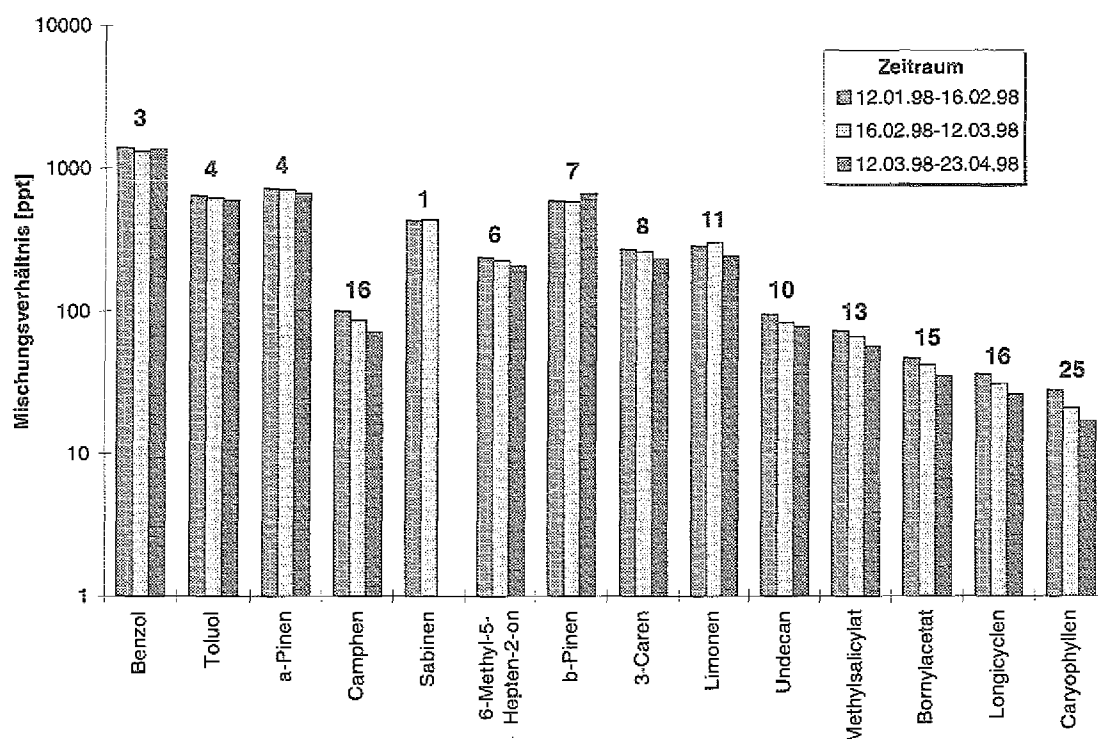


Abbildung 3.8: Stabilität der Permeationsraten der zur Interkalibration verwendeten Permeationsquelle anhand der Mischungsverhältnisse der emittierten Substanzen (logarithmische Skala) über einen Zeitraum von etwa 3 Monaten (4 Wägungen). Die Messungen fielen in den Zeitraum zwischen zweiter und dritter Wägung. Das Probengefäß der Substanz Sabinen war zur letzten Wägung leer und daher existieren nur Permeationsraten über zwei Wägungen. Die Zahlen oberhalb der Balken geben die Reproduzierbarkeiten in % an, die sich auf 3 - 16 % für die Aromaten und Monoterpene und bis auf 25 % für die oxygenierten und höhersiedenden Komponenten belaufen.

Um die Richtigkeit der ermittelten Permeationsraten der einzelnen Verbindungen abzuschätzen, wurde ein Mittelwert über die Ergebnisse aller Teilnehmer gebildet, da angenommen wird, daß die Ergebnisse der Teilnehmer um den "wahren Wert" der Quelle schwanken sollten, wenn keine systematischen Fehler vorliegen. Die Abweichungen dieses Mittelwertes von den Werten der Quelle sind im Bereich von 4 bis 60 % (nur Mittelwerte aus Werten von mindestens 3 Teilnehmern, s. Tabelle 3.10 Spalte 4). Im Rahmen der einfachen Standardabweichungen dieser Mittelwerte und der Fehler der

Permeationsraten der Quelle, können für viele Substanzen Überlappungen gefunden werden.

Um zu überprüfen, ob für die Ergebnisse dieser Arbeit systematische Fehler vorliegen, wurde untersucht, wie sich verschiedene Kalibrationen auswirken. Dazu wurde folgender Ansatz gewählt. An der Quelle zur Interkalibration wurden in dieser Arbeit insgesamt 39 Messungen über vier verschiedene Anreicherungs volumina (je 8 - 11 Proben) vorgenommen. Über die im Nachhinein bekannten Permeationsraten der Substanzen kann den Anreicherungs volumina die jeweilige angereicherte Menge in ng zugeordnet werden. So läßt sich die Empfindlichkeit der Substanzen in Flächeneinheiten (FE) pro ng für die Quelle zur Interkalibration bestimmen und kann mit der Empfindlichkeit, die an der ständig genutzten Permeationsquellen bestimmt wurde, verglichen werden. Diese ständig durchgeführten Kalibrationen wurden immer unter Zumischung von NO durchgeführt, um die dadurch hervorgerufenen Probenverluste (vgl. Abschnitt 3.7.6.2) bei Messungen an der Expositions kammer zu berücksichtigen. Die Messungen an der Quelle zur Interkalibration erfolgten ohne Zusatz von NO, da die Probenahme aller Teilnehmer an einer Meßleitung erfolgte und die anderen Teilnehmer Probleme bei der Probenahme unter Zusatz von NO haben könnten. Aufgrund der bekannten Verluste durch den Zusatz von NO würde eine höhere Empfindlichkeit für die Quelle zur Interkalibration erwartet. Die Empfindlichkeiten, die an dieser Quelle bestimmt wurden, waren allerdings geringer. Der Unterschied in den Empfindlichkeiten, wie er über die verschiedenen Permeationsquellen erhalten wird, ist ein Maß für die Vergleichbarkeit verschiedener Permeationsquellen und die Probenahme der untersuchten Komponenten mit und ohne Zusatz von NO. Die Empfindlichkeiten wie sie an den beiden Quellen erhalten wurden, sind in Tabelle 3.11 gegenübergestellt.

Tabelle 3.11: Vergleich der Empfindlichkeiten wie sie bei Kalibrationen an der üblichen Quelle (Quelle I) zur Kalibration und der Quelle zur Interkalibration (Quelle II) erhalten wurden. In der letzten Spalte ist die prozentuale Abweichung der Quelle II von Quelle I ($\Delta(Q I)$) angegeben.

Substanz	Quelle I [FE/ng]	Quelle II [FE/ng]	$\Delta(Q I)$ [%]
Benzol	---	135190	---
Toluol	---	165518	---
α -Pinen	131540	109132	-17,0
Camphen	114148 *	62587	-45,2
Sabinen	130604	110356	-15,5
6-Methyl-5-Hepten-2-on	---	82417	---
β -Pinen	137584	112029	-18,6
3-Caren	106180	89337	-15,9
Limonen	108099	74884	-30,7
n-Undecan	---	128728	---
Methylsalicylat	84830	4961 ⁺	-94,2
Bornylacetat	---	38217	---
Longicyclen	65055	27272	-58,1
β -Caryophyllen	40284	6982	-82,7

* = Mittelwert der Empfindlichkeiten anderer Monoterpene

⁺ = schlechte Korrelation der Kalibrationsgeraden (starke Streuung der Meßwerte)

Auffällig ist, daß die Empfindlichkeit, die an der Quelle zur Interkalibration bestimmt wurde, immer kleiner als die an der üblicherweise verwendeten Quelle erhaltene ist. Neben den deutlichen Abweichungen für die höhersiedenden Komponenten wie den Sesquiterpenen und dem MeSA ($\geq 60\%$) zeigt sich für das Camphen (45 %) ein deutlicher Unterschied.

Die Abweichungen in Tabelle 3.11 sind genauso groß wie die in Tabelle 3.10 gefundenen. Außer für MeSA und β -Caryophyllen verbleiben Abweichungen, die im Rahmen der Fehlergrenzen der Reproduzierbarkeit liegen. Möglicherweise sind die Probleme beim MeSA und β -Caryophyllen darauf zurückzuführen, daß für die Quelle zur Interkalibration ein PFA-Schlauch als Leitung verwendet wurde, während für die sonst verwendeten Permeationsquellen beheizte Glasrohre genutzt werden. So könnte es im Fall der Quelle zur Interkalibration zur Adsorption höhersiedender Komponenten entlang der Leitungen und somit zu Verlusten kommen. Es ist zu beachten, daß die Permeationsrate der höhersiedenden Substanzen und somit der Konzentrationsbereich der Messungen auch deutlich kleiner als für die Monoterpene ist.

Die in dieser Arbeit im Rahmen der Erwartungen gefundenen Differenzen für die Monoterpene könnten darauf hindeuten, daß ein Vorteil bestand, da die zur Kalibration und Interkalibration verwendeten Quellen nahezu baugleich sind und sich eventuelle Fehler herausmitteln. Ob die Abweichungen von der Verschiedenartigkeit der Quellen oder aus anderen Kalibrationsfehlern herrühren, läßt sich nicht abschließend ermitteln. Eine letztendliche Klärung der Abweichungen für die Messungen dieser Arbeit kann nur durch Nutzung Quellen anderer Bauarten weiter untersucht werden.

3.8 Berechnung der Emissionsraten und physiologischer Größen

Die einseitige Blattfläche, die hier als Bezugsgröße zur Berechnung der Gasflußdichten dient, wird jeweils zu Beginn und Ende eines jeden Versuches bestimmt. Dazu wird der Schattenumriß aller Blätter auf Transparentpapier abgezeichnet und die entsprechenden Papierflächen werden ausgeschnitten und ausgewogen. Über das spezifische Papiergewicht des Transparentpapiers [g/cm^2] läßt sich dann die einseitige Blattfläche [cm^2] ermitteln. Zur Zuordnung der Blattflächen während der Versuchsdauer wird ein linearer Wachstumsverlauf angenommen. Hierzu ist anzumerken, daß die Zunahme der Blattfläche während der vegetativen Phase tatsächlich einer Exponentialfunktion folgt. Die Differenz beider Ansätze für die Berechnung von Flußdichten und Leitwerten über den Versuchszeitraum von zwei bis drei Wochen liegt allerdings nur in der Größenordnung von 7 % (ROCKEL, 1993). Nach Abschluß des jeweiligen Versuches wurden die Blätter der Pflanzen bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Durch Bezug dieses Trockengewichtes auf die Blattfläche erhält man ein pflanzenartsspezifisches Verhältnis von Trockengewicht zu Blattfläche.

Die Berechnung der VOC-Emissionsraten berücksichtigt folgende Prozesse:

$VOC_{Pflanze}$	$\xrightarrow{\Phi_{VOC}}$	VOC_{Luft}	Emission eines VOCs durch die Pflanze
VOC_{Luft}	$\xrightarrow{\Phi_{VOC}^W \cdot A_W}$	VOC_{Wand}	Wandverluste des VOCs
VOC_{Luft}	$\xrightarrow{k_{VOC}}$	Produkte	Reaktionen mit Oxidantien
VOC_{Luft}	$\xrightarrow{J_{VOC}}$	Produkte	Photolyse des VOCs

Dabei sind:

- Φ_{VOC} : die Flußdichte oder Emissionsrate mit der die Substanz pro Flächeneinheit (Blattfläche) und Zeiteinheit emittiert wird
- $\Phi_{VOC}^W \cdot A_W$: die Wandverluste = Flußdichte des VOCs auf die Kammerwände multipliziert mit der Wandfläche
- k_{VOC} : die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des VOCs mit einer Oxidans (OH oder O_3)
- J_{VOC} : Photolysefrequenz des VOCs

Aus der Massenbilanz ergibt sich die folgende Ratengleichung 3.8:

$$V_K \cdot \frac{d[VOC]}{dt} = -F_K \cdot ([VOC]_A - [VOC]_E) + \Phi_{VOC} \cdot A_L - \Phi_{VOC}^W \cdot A_W - V_K \cdot [VOC]_K \cdot k'_{VOC} \cdot [O_x] - V_K \cdot J_{VOC} \cdot [VOC]_K \quad (3.8)$$

- V_K = Volumen der Expositions-kammer [cm^3]
- $d[VOC]/dt$ = zeitliche Konzentrationsänderung des VOCs [$cm^3 \cdot s^{-1}$]
- F_K = Kammerdurchfluß [$cm^3 \cdot s^{-1}$]
- $[VOC]_A$ = Konzentration des VOCs am Kammerausgang [cm^{-3}]
- $[VOC]_E$ = Konzentration des VOCs am Kammereingang [cm^{-3}]
- Φ_{VOC} = Emissionsrate des VOCs durch die Pflanze [$cm^2 \cdot s^{-1}$]
- A_L = Blattfläche der Pflanze (einseitig) [cm^2]
- Φ_{VOC}^W = Flußdichte des VOCs zur Wand [$cm^2 \cdot s^{-1}$]
- A_W = Wandfläche [cm^2]
- $[VOC]_K$ = VOC-Konzentration in der Kammer ohne Gasphasenreaktionen [cm^{-3}]
- k'_{VOC} = Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung der Reaktion des VOCs mit der Oxidans [$cm^3 \cdot s^{-1}$]
- $[O_x]$ = Konzentration der Oxidans (OH, O_3) [cm^{-3}]
- J_{VOC} = Photolysefrequenz des VOCs [s^{-1}]

Im Steady State ergibt sich Gleichung 3.9:

$$\Phi_{VOC} = \frac{F_K}{A_L} \cdot ([VOC]_A - [VOC]_E) + \frac{\Phi_{VOC}^W}{A_L} \cdot A_W + \frac{[VOC]_K}{A_L} \cdot (k'_{VOC} \cdot [O_x] + V_K \cdot J_{VOC}) \quad (3.9)$$

Einzelne Terme in Gleichung 3.9 können entweder berechnet werden oder müssen wie im Fall der Wandverluste oder der Photolyse in der leeren Kammer experimentell bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Wandverluste sowie der Photolyse für einzelne VOCs wurden die Substanzen, die von der Permeationsquelle abgegeben werden, zur Eingangsluft der leeren Kammern hinzugemischt. Die resultierenden Konzentrationen der Substanzen lagen im unteren ppb-Bereich. Es zeigte sich, daß die Konzentrationsdifferenzen der einzelnen VOCs zwischen Kammerein- und Kammerausgang deutlich unterhalb von 10 % der absoluten Konzentrationen lagen und kein systematischer Trend zu kleineren Konzentrationen am Kammerausgang zu finden war (s. Tabelle 3.6). Das gilt auch für die Experimente, die bei maximal erreichbarer Lichtintensität in den Kammern und

zusätzlicher Nutzung einer UV-Lampe in der Kammer durchgeführt wurden (Tabelle 3.12).

Tabelle 3.12: Untersuchung zu Wandreaktionen und zur Photolyse ausgewählter oxygenierter Komponenten in der Expositions-kammer. Die Mittelwerte der Messungen am Eingang der Kammer wurden zu 100 % gesetzt. Die Wiederfindung am Ausgang der Kammer wurde in Dunkelheit (0 Lampen), bei voller Beleuchtung (12 Lampen) und bei voller Beleuchtung und zusätzlich einer UV-Lampe (250 nm) in der Kammer bestimmt. Die Fehler entsprechen den Standardabweichungen aus N Messungen. Zusätzlich ist die Temperatur der Kammer [°C] angegeben.

Substanz	Eingang N=8	Ausgang 0 Lampen; 24,9 °C N=8	Ausgang 12 Lampen; 24,9 °C N=20	Ausgang 12 Lampen + UV; 24,9 °C N=5	Ausgang 12 Lampen + UV; 19,7 °C N=5
Hexanal	100±1,1	99,6±0,3	98,6±0,4	99,4±0,6	99,1±0,5
(Z)-3-Hexenol	100±0,5	101,1±1,1	99,7±0,9	100,9±1,8	102,2±1,2
(E)-2-Hexen-1-al	100±0,8	99,3±1,2	97,1±1,5	96,9±1,9	98,1±2,1
Heptanal	100±0,6	98,8±0,7	97,7±1,6	97,6±2,0	99,9±1,5
(Z)-3-Hexenylacetat	100±1,1	100,0±1,0	99,0±1,5	98,0±2,3	100,8±1,2
Octanal	100±0,8	99,9±1,1	99,3±1,3	100,1±2,4	102,4±1,0
Nonanal	100±0,9	103,2±1,3	102,7±1,8	103,0±2,8	104,9±1,3
Decanal	100±3,3	110,0±2,7	107,0±1,6	112,2±2,5	111,6±1,1
Methylsalicylat	100±6,7	113,0±7,3	100,5±10,5	117,8±9,4	131,8±5,0

Innerhalb der Präzision der Meßergebnisse lassen sich keine Wandverluste oder Verluste durch Photolyse (Tabelle 3.12) feststellen. Zur Berechnung der Flußdichten nach Gleichung 3.9 wurden die Terme, die Wandverluste oder Photolyse berücksichtigen, daher vernachlässigt.

Werden für die Gasphasenreaktionen der VOCs mit Oxidantien Reaktionen pseudo-erster Ordnung angenommen, können die Gasphasenverluste nach Gleichung 3.10 berechnet werden,

$$\Delta[\text{VOC}]_K = [\text{VOC}]_K \cdot \left(e^{-(k_{\text{VOC}}[\text{Ox}]t)} - 1 \right) \quad (3.10)$$

wenn der Geschwindigkeitskoeffizient k_{VOC} (hier pseudo-erster Ordnung [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]) und die Konzentration der Oxidans in der Kammer $[\text{Ox}]$ bekannt sind.

In Fällen, in denen kein Ozon zur Kammerluft hinzu gegeben wurde, konnten auch Gasphasenreaktionen vernachlässigt werden. Einzige Oxidans, die in den Kammern vorliegen kann, ist dann OH.

Aus vielen Smogkammerexperimenten ist bekannt, daß OH in Konzentrationen bis zu 10^6 cm^{-3} vorliegen kann, ohne daß eine der bekannten Quellen für OH zugegeben wurde. Solche Smogkammerexperimente werden allerdings mit deutlich höheren VOC- und NO_x -Konzentrationen durchgeführt als sie während der hier beschriebenen Experimente gemessen wurden. Gleichfalls ist die Aufenthaltszeit der Luft bei solchen Experimenten mit mehreren Stunden deutlich länger als die Aufenthaltszeit der Luft in den Pflanzenkammern (in der Regel 5 bis 30 Minuten). Höhere Aufenthaltszeiten traten nur bei Markierungsexperimenten zur Exposition der Pflanzen mit $^{13}\text{CO}_2$ auf.

Nimmt man einen maximalen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktionen der VOCs mit OH zu $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ und die OH-Konzentrationen zu 10^6 cm^{-3} an, ergeben sich maximale VOC-Verluste, $\frac{\Delta[\text{VOC}]_K}{[\text{VOC}]_K}$, von 17 % bei einer Aufenthaltszeit von 30 Minuten und 3 % bei einer Aufenthaltszeit von 5 Minuten.

Setzt man nun voraus, daß eine unbekannte OH-Quelle wie bei den Smogkammerexperimenten auch in den leeren Pflanzenkammern vorhanden ist, sollten bei der Messung der Wandraten, die bei einer Aufenthaltszeit von ½ Stunde durchgeführt wurden, deutliche Verluste der VOCs zu bemerken sein. Diese wurden nicht festgestellt. Daher wurden auch Gasphasenreaktionen der VOCs mit OH vernachlässigt.

Dann vereinfacht sich Gleichung 3.9 zu:

$$\Phi_{\text{VOC}} = \frac{F_K}{A_L} ([\text{VOC}]_A - [\text{VOC}]_E) \quad (3.11)$$

wobei die einzelnen Größen in folgenden Einheiten genutzt wurden:

F_K : $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$; A_L : $[\text{cm}^2]$; $[\text{VOC}]_A$ und $[\text{VOC}]_E$: $[\text{mol/mol (Luft)}]$;

Φ_{VOC} ergibt sich dann in der Einheit $[\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ anstelle von $[\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$.

Positive Vorzeichen von Φ_{VOC} bedeuten Emission, während Depositionen negative Vorzeichen aufweisen.

Im folgenden werden statt Konzentrationen häufig Mischungsverhältnisse (z. B. in ppb) verwendet. Weiterhin fanden alle Messungen unter Steady State-Bedingungen statt, d. h. nach der Änderung von Variablen wurde immer eine ausreichende Zeit abgewartet bis ein Quasi-Gleichgewicht erreicht wurde.

Analog zu Gleichung 3.11 lassen sich neben den Emissionsraten der einzelnen VOCs ($\Phi(\text{VOC})$) auch die Transpirationsrate: $\Phi(\text{H}_2\text{O})$, die Netto-Photosyntheserate: $\Phi(\text{CO}_2)$ und die Ozonflußdichten: $\Phi(\text{O}_3)$ bestimmen, da hier ebenfalls keine meßbaren Wandverluste auftreten (CZIKI, 1996).

$$\Phi_x = \frac{F_K}{A_L} ([X]_A - [X]_E) \quad (3.12)$$

In allen Fällen wurde vernachlässigt, daß der Massenfluß der Luft aus der Kammer größer ist als der Massenfluß in die Kammer. Dieser Effekt wird durch die Transpiration der Pflanzen verursacht. Der Korrekturterm, der zur Berücksichtigung dieses Effekts von *VON CAEMMERER UND FARQUHAR* (1981) angegeben wird, liegt unter 2 % der Absolutwerte der einzelnen Flußdichten und ist damit deutlich kleiner als die Präzision der Geräte zur Bestimmung der jeweiligen Konzentrationen.

Um konzentrationsunabhängige Größen zu erhalten, werden statt der Flußdichten häufig Leitwerte (g_x) verwendet. Zur Bestimmung der Leitwerte erfolgt eine Normierung der Flußdichten auf die Konzentrationsdifferenz (Δx) zwischen den Orten, zwischen denen der Fluß stattfindet.

$$g_x = \frac{\Phi_x}{[x] - [x]_{Ort}} = \frac{\Phi_x}{\Delta_x} \quad (3.13)$$

$[x] - [x]_{Ort}$ ist hier die Konzentrationsdifferenz der einzelnen Stoffe zwischen Gasphase und Pflanze. Besondere Bedeutung hat der Leitwert für Wasserdampf (g_{H_2O}). Da die meisten Pflanzen Wasser zu mehr als 95 % über die Stomata abgeben, ist dieser Leitwert ein Maß für die stomatäre Öffnungsweite.

Die Konzentrationsdifferenz zwischen Blattober- und Unterseite wird wie folgt erhalten: Der Partialdruck des Wassers im substomatären Hohlraum wird aus der Blattober- und Unterseitentemperatur über die CLAUSIUS CLAPEYRONsche Gleichung berechnet. Da der substomatäre Hohlraum von einem Wasserfilm umgeben ist, kann hier in Näherung der Sättigungsdampfdruck bei vorhandener Blattober- und Unterseitentemperatur angesetzt werden (w_s). Der Partialdruck und damit das Mischungsverhältnis des Wasserdampfes in der Gasphase (w_A) ist eine Meßgröße und g_{H_2O} läßt sich nach folgender Gleichung bestimmen.

$$g_{H_2O} = \frac{\Phi_{H_2O}}{w_s - w_A} \quad (3.14)$$

g_{H_2O} = Leitwert für Wasserdampf [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

w_s = Mischungsverhältnis des Wasserdampfes im substomatären Hohlraum

w_A = Mischungsverhältnis des Wasserdampfes am Kammerausgang

Für Substanzen, die von der Pflanze aufgenommen und metabolisch verarbeitet werden, wird die Konzentration der Substanz im Pflanzeninneren zu: $[x]_{Ort} = 0$ gesetzt. Δ_x ist damit identisch zur Konzentration in der Gasphase. Damit gilt für den Leitwert der Substanz X:

$$g_x = \frac{\Phi_x}{[x]_A} \quad (3.15)$$

Die stomatären Leitwerte für die Substanz X (g_{sx}) werden aus g_{H_2O} berechnet. Da es sich beim Eindringen der einzelnen Substanzen durch die Stomata um einen reinen Diffusionsprozeß handelt, muß lediglich das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten als Korrekturfaktor in die Gleichung 3.14 eingesetzt werden:

$$g_{sx} = g_{H_2O} \cdot \frac{D_x}{D_{H_2O}} \approx g_{H_2O} \cdot \sqrt{\frac{M_{H_2O}}{M_x}} \quad (3.16)$$

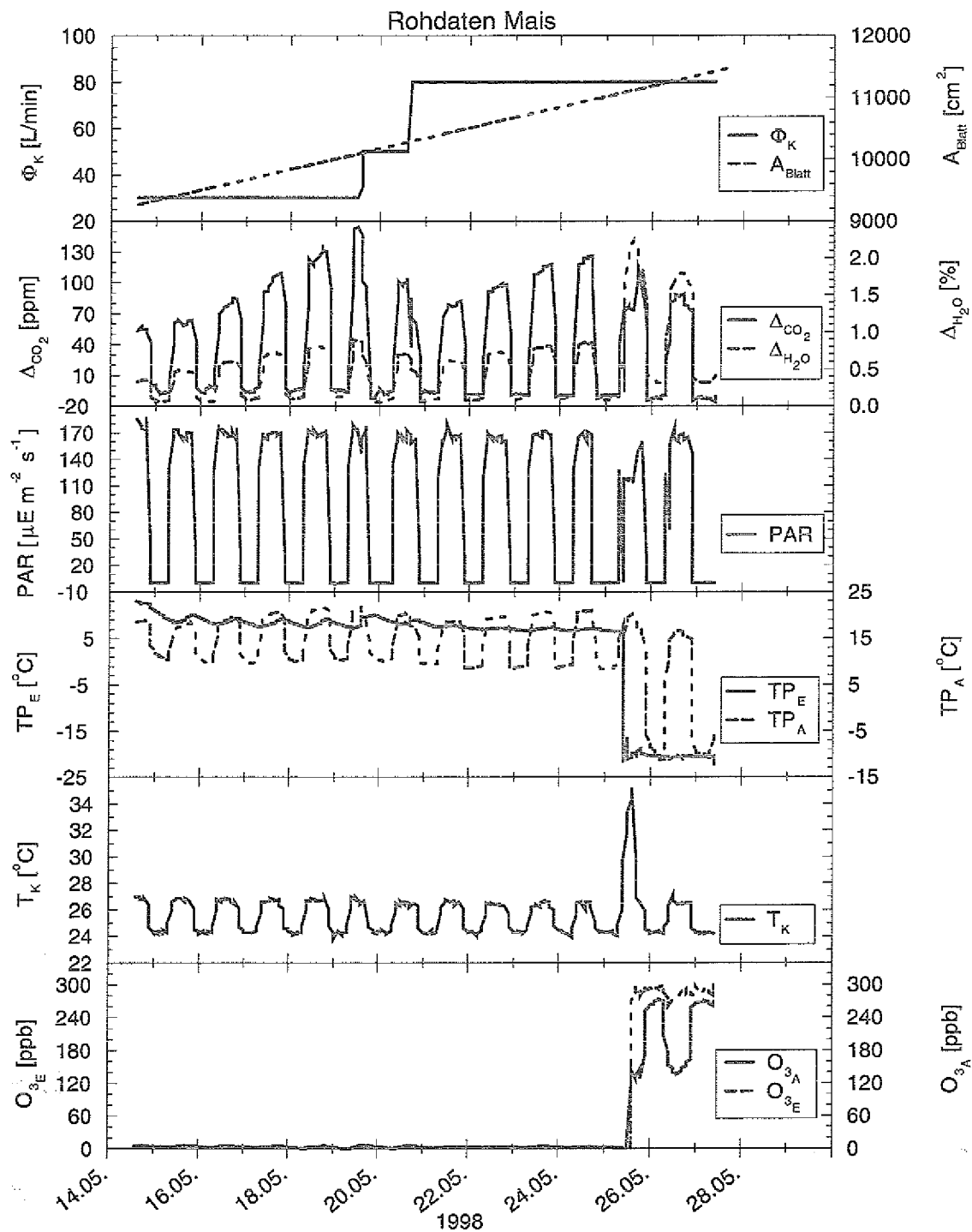
g_{sx} = Substanzspezifischer stomatärer Leitwert der Substanz X [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

D_x = Diffusionskoeffizient der Substanz X in Luft

D_{H_2O} = Diffusionskoeffizient des Wassers in Luft ($0,25 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Ist der Diffusionskoeffizient der Substanz X nicht bekannt, kann das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten durch die Wurzel des reziproken Verhältnisses der molaren Massen (M_{H_2O} = Molare Masse des Wassers, M_x = Molare Masse der Substanz X) angenähert werden (z. B. NEUBERT ET AL., 1993).

Die folgende Abbildung 3.9 stellt eine typische Graphik dar, die sich aus Rohdaten, die an der Expositionskammer an Mais gemessen wurden, ergibt.



4 Übersicht über den Ergebnis- und Diskussionsteil

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurden Raps, Tabak, Sonnenblume, Kiefer sowie in Einzelexperimenten Fichte, Mais, Weizen, Ackerbohne und Tomate auf ihre Emissionen untersucht. Die kurzen Einzelexperimente an Mais, Weizen, Ackerbohne und Tomate dienten einer Übersicht zu Emissionen der Produkte des LOX-Zweiges, da festgestellt wurde, daß plötzliches Abschalten aller Lampen bei einigen Pflanzenspezies zu einer Induktion der Emission der VOCs des LOX-Zweiges führte, wie es auch nach mechanischen Verletzung gefunden wird. Für die übrigen Pflanzenspezies wurde neben Versuchen zur Abhängigkeit der Emissionsraten von PAR und Temperatur das Hauptaugenmerk auf Versuche zur Abhängigkeit von Streßfaktoren (Stressoren) wie Ozonexposition, mechanischer Verletzung und auch des Befalls mit Herbivoren oder Bakterien gelegt. Dabei wurden nicht an jeder Spezies Experimente zu allen Stressoren durchgeführt. Die Daten, die im Rahmen eines Feldexperimentes an einer Fichte erhalten wurden, können etwa nicht zu allen biosynthetischen Zweigen betrachtet werden, da es sich nicht um Messungen unter definierten Bedingungen handelt und somit aus diesen Daten kaum Schlüsse über zeitliche Verläufe u. ä. zu ziehen sind.

Die Ergebnisse der Licht-Temperatur-Versuche, die innerhalb unserer Arbeitsgruppe zur Entwicklung eines Algorithmus führten, mit dem sich die Abhängigkeiten von Temperatur und PAR beschreiben lassen (SCHUH ET AL., 1997), sollen nach Möglichkeit erweitert werden, um auch Streßeffekte beschreiben zu können.

Die folgende Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die im Verlauf der experimentellen Arbeiten durchgeführten Versuche.

4 Übersicht über den Ergebnis- und Diskussionsteil

Tabelle 4.1: Übersicht über die Pflanzenspezies und Art der Versuche im Rahmen der experimentellen Arbeiten. K bezeichnet die verwendete Expositionskammer, W die Wurzelumgebung (B = Boden, NL = Nährlösung), N die Anzahl Pflanzen, A_{Blatt} die Blattfläche und T_K und T_{Blatt} die Temperaturen der Expositionskammer und der Blätter. Weiterhin findet sich der Bereich der verwendeten PAR und gegebenenfalls der Ozonkonzentrationen. Für die Experimente, die innerhalb einer Pflanzenspezies bzw. eines Kultivars mit laufenden Nummern versehen sind, gilt folgender Schlüssel: B = Bakterienbefall-, H- Herbivorenbefall-, L = Licht/Temperatur-, LA = Licht aus-, O = Ozonexpositions-, P = Pilzbefall-, N= Nährstoffmangel-, T = Temperatur-, V = Verletzungs-, ^{13}C = Markierungsexperimente.

Spezies	Versuch	K	W	N	$A_{\text{Blatt}} [\text{cm}^2] \cdot 10^{-3}$	$T_K [^\circ\text{C}]$	$T_{\text{Blatt}} [^\circ\text{C}]$	PAR [$\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	O ₃ [ppb]	Experiment	Bemerkung
Raps	R1-N	2	NL	1	0,34-1,84	22,1-25,2	---	0 + 820	---	Nährstoffmangel	Notblüte
	R2-L	2	NL	1	0,34-3,68	21,6-24,9	---	0 - 1093	---	Licht-Temperatur	---
	R3-L	3	NL	4	3,53-17,45	13,8-43,9	12,5-39,2	0 - 528	---	Licht-Temperatur	Blüte
	R3-O	3	NL	4	17,45-18,30	22,0-25,7	18,7-24,3	0 + 528	103	8 h O ₃ -Exposition	Blüte
	R3-V	3	NL	4	18,30-18,94	21,9-25,6	18,2-24,2	0 + 528	---	Verletzung	Blüte
	R4-L	3	NL	4	4,41-13,85	5,3-35,3	7,8-34,3	0 - 528	---	Licht-Temperatur	Blüte
	R4-O	3	NL	4	13,85-15,25	29,6-34,0	26,1-34,2	0 + 528	103	6 h O ₃ -Exposition	Blüte
	R4-OII	3	NL	4	15,25-17,72	28,7-44,5	25,6-37,3	0 + 528	110-232	80 h O ₃ -Exposition	Blüte
	R5-L	3	NL	6	14,95-21,35	18,6-36,6	16,3-29,9	0 - 430	---	Licht-Temperatur	---
	R5-O	3	NL	4	7,80-9,83	17,8-34,4	14,7-28,3	0 + 430	38-185	55 h O ₃ -Exposition	---
	R5-T	3	NL	4	12,10-13,40	22,0-50,1	22,4-36,9	0 + 430	---	Temperatur	---
Tabak Bel B	R5-OII	3	NL	4	14,23-15,52	18,8-20,9	15,5-20,5	0 + 330	160-241	34 h O ₃ -Exposition	---
	TB1-O	3	B	6	13,74-19,09	21,6-24,3	---	0 + 485	125	5 h O ₃ -Exposition	---
	TB1-V	3	B	6	20,03	24,1	---	0 + 485	---	Verletzung	---
	TB2-O	3	B	4	11,54-13,94	23,6-24,8	---	0 + 485	170	5 h O ₃ -Exposition	---
	TB2-V	3	B	4	14,05	24,8	---	0 + 485	---	Verletzung	---
Tabak Bel W3	TB3-LA	1	B	6	Q	Q	---	0 + 485	---	Licht aus	---
	TW1-O	3	B	6	13,18-14,62	21,8-24,8	---	0 + 485	120	5 h O ₃ -Exposition	---
	TW1-V	3	B	6	14,65	24,9	---	0 + 485	---	Verletzung	---
	TW2-O	3	B	4	9,42-10,09	23,7-25,1	---	0 + 485	175	5 h O ₃ -Exposition	---
	TW2-V	3	B	3	8,00	25,0	---	0 + 485	---	Verletzung	---
	TW3-P	3	B	4	5,52-10,53	15,9-24,5	---	0 + 485	---	Pilzbefall	8,5·10 ⁷ Sporen <i>B. cinnerea</i>
	TW3-O	3	B	4	10,55-13,04	21,2-34,8	---	0 + 485	150-235	11,5 h O ₃ -Exposition	---
	TW4-B	1	B	4	7,47-7,65	24,0-26,7	---	0 + 485	---	Bakterienbefall	2,1·10 ⁹ cfu <i>P. syringae</i>
	TW5	1	B	3	3,48-3,57	24,2-26,8	---	0 + 485	---	Kontrollversuch	---
Sonnenblume	TW6-B	1	B	3	4,94-5,44	24,1-38,0	---	0 + 485	---	Bakterienbefall	1,8·10 ⁹ cfu <i>P. syringae</i>
	TW7-LA	3	B	4	Q	Q	---	0 + 485	---	Licht aus	---
	SB1- ^{13}C	3	NL	1	5,3	22,9-23,4	---	485	40	8,5 h $^{13}\text{CO}_2$ - und O ₃ -Exposition	---
	SB1-O	3	NL	1	5,3-7,9	19,2-23,5	---	0 + 485	25-100	110 h O ₃ -Exposition	---
	SB1-N	3	NL	1	7,5-15,5	19,3-23,6	---	0 + 485	---	Nitratmangel	Notblüte
	SB1-LA	3	NL	1	11,7	23,1	---	485 auf 0	---	Licht aus	Notblüte

4 Übersicht über den Ergebnis- und Diskussionsteil

Spezies	Versuch	K	W	N	A _{Blatt} [cm ² ·10 ⁻³]	T _K [°C]	T _{Blatt} [°C]	PAR [μE·m ⁻² ·s ⁻¹]	O ₃ [ppb]	Experiment	Bemerkung
	SB1-V	3	NL	1	12,4	23,3	---	485	---	Blatt abschneiden	Notblüte
	SB2-LA	3	B	1	Q	Q	---	0 + 485	---	Licht aus	---
Kiefer	K1-O	1	B	4	5,66	10,0-31,4	18,0-24,5	0-360	16-115	19 d O ₃ -Exposition/Licht-Temperatur	---
	K2-O	1	B	4	5,66	14,1-21,2	12,4-20,9	0 + 180	5-235	26 d O ₃ -Exposition/Herbivorenbefall	Wolläuse
	K2-H	1	B	4	5,66	19,8-39,0	17,4-37,0	0 - 360	---	Herbivorenbefall	Wolläuse
	K3- ¹³ C	1	B	4	5,66	19,1-19,3	19,9-20,2	300	---	6 ¼ h ¹³ CO ₂ -Exposition	Pathogenbefall
	K4-LA	1	B	4	Q	Q	---	300 auf 0	---	Licht aus	---
Fichte	F1	---	B	1	36,9 g DW*	7,6-11,2#	---	0-671 W·m ⁻² \$	51-82#	Tagesgang	Feldmessung (Enclosure)
Weizen	W-LA	2	B	10	Q	Q	---	800 auf 0	---	Licht aus	---
	W2-LA	2	B	10	Q	Q	---	800 auf 0	---	Licht aus	---
Mais	M-LA	1	B	7	10,97	26,5	---	300 auf 0	---	Licht aus	---
	M-O	1	B	7	11,11-11,76	24,2-35,2	---	300	130-270	25 h O ₃ -Exposition	---
Ackerbohne	AB-LA	3	NL	3	Q	Q	---	430 auf 0	---	Licht aus	---
Tomate	TO-LA	1	B	6	Q	25,4	---	300 auf 0	---	Licht aus	---
	TO-V	1	B	6	Q	25,1-25,7	---	300	---	Verletzung (Schmirkeln, Blatt ab)	---
	TO-O	1	B	6	Q	23,4-25,8	---	300	120-170	24 h O ₃ -Exposition	---

Q = Qualitatives Experiment; Blattfläche nicht, Temperatur nur teilweise bestimmt

* = Trockengewicht [g] des untersuchten Zweiges

\$ = Globalstrahlung [W·m⁻²]

= Außenluft

4.1 Vergleich der Emissionen verschiedener Pflanzenspezies

Die Art und Menge der Emissionen einer Pflanzenspezies ist unter streßfreien Bedingungen artspezifisch. Unter streßfreien Bedingungen werden in der Regel hauptsächlich terpenoide VOCs emittiert. Raps, Tabak, Mais, Weizen, Tomaten und Ackerbohnen emittieren unter streßfreien Bedingungen nur geringe Mengen an VOCs, während Sonnenblumen, Fichten und Kiefern deutlich größere Mengen an VOCs an die Atmosphäre abgeben. Generell kann man häufig eine Differenzierung in isoprenemittierende und monoterpenemittierende Spezies vornehmen. So emittieren einige Laubbäume wie Eichen und Pappeln nahezu ausschließlich Isopren, während andere Pflanzen nur Monoterpene emittieren (z. B. KAHL, 1997).

Die Emissionen oxygenierter VOCs werden erst unter Streßbedingungen bedeutsam. Die unterschiedlichen Biosynthesewege werden dabei durch verschiedene Streßinflüsse induziert. Dies kann zudem speziesspezifisch sein. Oxygenierte VOCs des LOX-Zweiges werden nach Verwundung, schlagartigem Abschalten der Beleuchtung und Herbivorenbefall emittiert und können auch nach Ozonexposition emittiert werden, wenn es zu einer HR kommt. Die Emission des MeSAs, einem Produkt des Shikimatweges, wird bei einigen Pflanzenspezies nach Ozonexposition induziert. Die oxygenierten VOCs, wie z. B. die Alkanale, deren Herkunft unklar ist, werden besonders deutlich bei Ozonexposition der Pflanzen emittiert.

Die folgende Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die durch die verschiedenen Pflanzen emittierten Substanzen. Aufgrund der großen Anzahl emittierter Substanzen, speziell unter Streßbedingungen, gibt die Tabelle nur einen Ausschnitt ohne den Anspruch der Vollständigkeit zu haben.

Tabelle 4.2: Übersicht über die unter verschiedenen Bedingungen durch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pflanzenspezies emittierten VOCs. Die Kürzel in der Kopfzeile bezeichnen die Spezies und die Kürzel in der Tabelle bezeichnen unter welchen Bedingungen die Emissionen der Substanzen durch die Pflanzen detektiert wurden: Kopfzeile (Spezies): R = Raps, TW = Tabak Bel W3, TB = Tabak Bel B, K = Kiefer, SB = Sonnenblume, M = Mais, W = Weizen, TO = Tomate, AB = Ackerbohne, P = Pappel; Tabelle (Bedingungen): SF = vermeintlich streßfreie Bedingungen, SF? = unter vermeintlich streßfreien Bedingungen vorhanden, obwohl sonst nur unter Streß gesehen, O = Ozonexposition, V = Verletzung, H = Herbivorenbefall, B = Bakterienbefall, P = Pathogenbefall, L = Licht aus und N = Nährstoffmangel. Das Symbol § bezeichnet eine einzelne Probe; hier ist keine Aussage über Streß möglich. Bei Komponenten die nicht positiv identifiziert sind, ist hinter dem Substanznamen ein Sternchen gesetzt oder eine Wahrscheinlichkeitsangabe für die Übereinstimmung mit der Substanz aus der Spektrenbibliothek (NIST, 1992) angegeben. Die Substanzen sind innerhalb der Substanzklassen entsprechend ihrer Retentionszeit geordnet.

Substanz	R	TW	TB	K	SB	M	W	TO	AB	P
Alkene										
1,3-Pentadien 96 %		O, B			L				L	
1,4-Pentadien 95 %		O, B			L				L	
Cyclopenten 80 %				P					SF	
1-Hexen 94 %				P						
2-Methyl-1,3-Pentadien 97 %				P						
1-Hepten				P	SF					
1-Octen		O, B		P	SF					

4.1 Vergleich der Emissionen verschiedener Pflanzenspezies

Substanz	R	TW	TB	K	SB	M	W	TO	AB	P
1-Nonen				P						
(Z)-2,2-Dimethyl-3-Hexen 78 %		O, B							L	
1-Undecen				P						
1,3,8 p-Menthatrien 93 %				SF?, P	SF, N					
1-Dodecen										§
1-Tetradecen 99 %										§
1-Hexadecen 99 %										§
Aromaten										
Toluol		O		SF, P	SF	SF, O		SF, V		§
2,4-Dimethyl-Phenol 80 %				P						
Butylbenzol 59 %				P						
o-Cymol		SF?		P				V		
m-Cymol				P		O				
p-Cymol		SF?			SF	O		SF, V		§
4-Methyl-Phenol 95 %				P						§
Terpene										
Isopren	SF			SF	SF					
α-Thujen *	SF			SF	SF					
Tricyclen				SF	SF					
α-Pinen	SF			SF	SF			SF, V		
Camphen				SF	SF					§
Sabinen	SF			SF	SF					§
Myrcen	SF			SF		O				§
β-Pinen	SF			SF	SF					§
α-Phellandren	SF				SF					
3-Caren				SF	SF					
α-Terpinen	SF				SF					
Unbekanntes Monoterpen								V		
Limonen	SF	SF	SF	SF	SF	O		SF, V		§
β-Phellandren *	SF			SF	SF	O		V		
(Z)-Linalooloxid 78 %				P						
γ-Terpinen	SF			SF	SF					
Terpinolen	SF			SF						
Linalool				P, SF?						
BOVOC *					SF					
(Z)-Limonen-1,2-Epoxid				P						
β-Element *	SF?	O, B	O, B							
α-Cubeben 96 %				P, SF?	SF					
α-Copaen *						L				
Sesquiterpen						SF, L				
Cyclosativen						O				
Isocaryophyllen								V		
(E)-Caryophyllen		SF	SF	P	SF			V		§
Aromadendren		O, B	O, B	P						
α-Humulon				P	SF			V		
α-Farnesen 72 %				P						§
α-Muurolen *		O, B	O, B	P						
Valencen		O, B	O, B							
unbekanntes Sesquiterpen				P						
unbekanntes Sesquiterpen				P						
unbekanntes Sesquiterpen				P						
Alkohole										
Cyclopentanol 58 %									L	
1-Penten-3-ol 47 %		O, B				L	L		L	
(E)-2-Penten-1-ol 87 %						L	L		L	
(Z)-2-Penten-1-ol 86 %		O, B				L	L		L	
(E)-3-Hexen-1-ol		V, O, B	V			L	L		L	
(Z)-3-Hexen-1-ol	V	V, O, B	V	H, P	L	L	L	V, O	L	§
(E)-2-Hexen-1-ol		V, O, B	V			L	L	V		
1-Hexanol		V, O, B	V	P		L		V	L	
2-Ethyl-1-Hexanol 72 %					O					

4 Übersicht über den Ergebnis- und Diskussionsteil

Substanz	R	TW	TB	K	SB	M	W	TO	AB	P
Benzylalkohol 94 %				P		O				
Terpincol 80 %					SF					§
(E)-Pinocarveol 94 %				P						
(+)-Terpinen-4-ol					SF					
unbek.Sesquiterpenalkohol								V		
Aldehyde										
Butanal 72 %		O	O		L				L	
3-Methyl-Butanal 93 %						L			L	
2-Butenal 94 %						L	L		L	
Pentanal		O, B		P	SF?	SF?				
2-Pentenal-Isomer I 93 %		O, B				L	L		L	
2-Pentenal-Isomer II 93 %		O, B		P						
(Z)-3-Hexenal 81 %		O						V, O	L	
Hexanal	O	O, B	O	O, P	SF?, O	SF, L	L	SF, V, O	L	§
(E)-2-Hexen-1-al	V	V, O, B		P		L	L	SF?, V, O	L	§
Heptanal	O	O	O	O, H	O		L			§
Hexadienal-Isomer 96 %		V, O, B	V	P	V, L	L	L		L	
(E,E)-2,4-Hexadienal		V, O, B	V	P	V, L	L	L		L	
Benzaldehyd						O				
(E)-2-Heptenal		O, B		P		L				
Octanal	O	O	O	O	SF?, O				L	§
(E,E)-2,4-Heptadienal		O, B				L				
Salicylaldehyd				P		O				
Nonanal	O	O	O	O	O	O, L	L		L	§
Decanal	O	O	O	O	SF?	O			L	§
(1R)-(-)-Myrtenal				P, SF?						
Ketone										
Aceton		SF		SF	SF				SF	
3-Buten-2-on 59 %		SF		P,					SF	
2-Butanon *		SF		SF	SF	SF		SF	SF	
3-Methyl-2-Butanon 72 %					O					
1-Penten-3-on 59 %		O, B				L	L		L	
2-Pentanon 59 %				P	SF					
2,3-Pentandion 72 %						L				
3-Penten-2-on 90 %									L	
3-Hexen-2-on 64 %							L			
unbekanntes Keton					O			O	L	§
3-Heptanon 87 %					O					
2-Heptanon		B		P						
Cyclohexanon 90 %				P						
6-Methyl-2-Heptanon 87 %				P	SF	L				§
6-Methyl-5-Hepten-2-on								SF		§
5-Methyl-3-Heptanon										§
Acetophenon	O	O	O	O		O				
Campher				SF						
Verbenon				P						
2-Undecanon				P						
Ether										
1,8-Cineol	SF			SF	SF					§
Säuren										
Ameisensäure						SF, L	SF, L			
Essigsäure 86 %						SF, L	SF, L			
Hexansäure						SF	SF			
Benzoessäure 94 %						SF, L, O				
Ester										
Ethylacetat 72 %		O, B		P						
Essigsäurepentylester-Isom. 59 %				P						
2-Buten-1-ol-3-Methylacetat 72 %				P						
Hexenylacetat-Isomer						L	L		L	
(Z)-3-Hexenylacetat	V	V, O, B	V	P		L	L		L	§
(E)-2-Hexenylacetat						L	L			

4.1 Vergleich der Emissionen verschiedener Pflanzenspezies

Substanz	R	TW	TB	K	SB	M	W	TO	AB	P
Essigsäure-Hexylester		O, B		P						
Benzoessäure-Methylester 90 %		O, B		P		L, O				§
Methylsalicylat		O, B	O, B	H, P	SF?	L	O	SF?		§
(-) Bornylacetat				P, SF						
Butansäure-3-Hexenylester 53 %		O, B								
Benzoessäure-Ethylester 83 %				H, P						
Hexenylbenzoat-Isomer I		B								
Hexenylbenzoat-Isomer II		B								
Furane										
2-Methylfuran 93 %				P		L	SF		SF	
2-Ethylfuran 87 %		O, B				L	L		L	
5-Ethyl-2(5H)-Furanon 80 %						L	L			
2-Pentyl-Furan 83 %							L			

Die Tabelle zeigt, daß Komponenten verschiedenster Substanzklassen durch Pflanzen emittiert werden und gibt Hinweise auf die Veränderungen der Emissionsmuster unter dem Einfluß von Streßfaktoren.

Emissionsraten biogener VOCs werden in der Literatur, neben den in dieser Arbeit verwendeten auf die Blattfläche bezogenen Einheiten [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$], häufig bezogen auf das Frisch- [$\mu\text{g}\cdot\text{g}(\text{FW})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$] oder Trockengewicht [$\mu\text{g}\cdot\text{g}(\text{DW})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$] der Blätter angegeben. Für einige Spezies wurde daher auch hier das Trockengewicht bestimmt, das dem Frischgewicht vorgezogen wird. Eine Übersicht über das spezifische Trockengewicht [mg/cm^2], das zur Umrechnung von [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] auf [$\mu\text{g}\cdot\text{g}(\text{DW})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$] benötigt wird, gibt Tabelle 4.3.

Tabelle 4.3: Spezifische Blattgewichte [mg/cm^2] einiger Spezies zur Umrechnung der Flußdichten von Blattfläche bezogenen Größen [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] auf Trockengewicht bezogene Größen [$\mu\text{g}\cdot\text{g}(\text{DW})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$].

Spezies	spezifisches Trockengewicht [mg/cm^2]
Raps	$3,46 \pm 0,92$
Tabak (cv. Bel W3)	$2,11 \pm 0,21$
Sonnenblume	$3,70 \pm 0,85$
Weizen (cv. Heaven)	$2,59 \pm 0,11$
Mais	$2,54 \pm 0,10$
Tomate (cv. Roma)	$3,93 \pm 0,28$

Abbildung 4.1 zeigt einen Überblick über die in dieser Arbeit untersuchten Biosyntheseweige und die Komponenten deren Herkunft keinem Biosyntheseweig eindeutig zugeordnet werden kann.

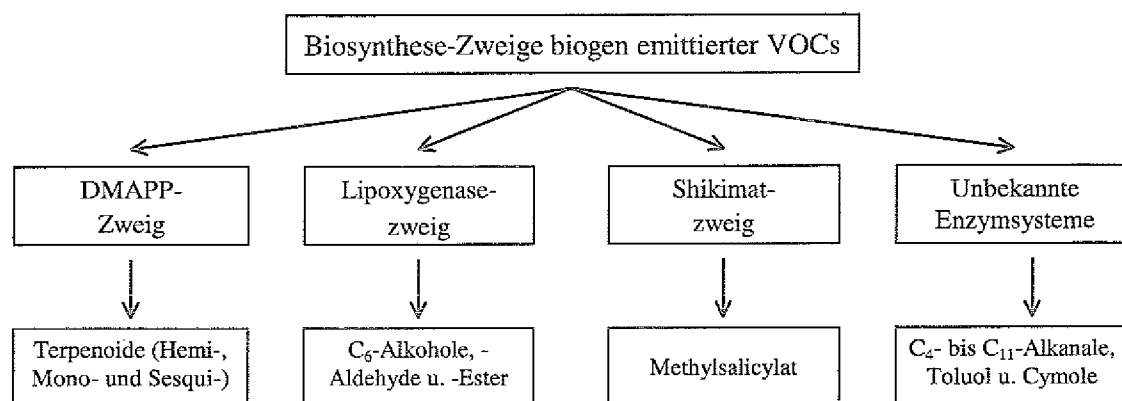


Abbildung 4.1: Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Substanzklassen biogener Emissionen nach ihren Biosynthesezweigen.

Die Zweige werden im folgenden in Reihenfolge der Abbildung 4.1 abgehandelt.

5 Ergebnisse zu den Terpenen

Dieser Abschnitt, der die Emission terpenoider VOCs durch die untersuchten Pflanzenspezies beschreibt, untergliedert sich in Experimente unter streßfreien Bedingungen, die sich mit dem Einfluß von PAR und Temperatur beschäftigen und Experimente zum Einfluß verschiedener Streßfaktoren (Stressoren), wie der Ozonexposition, der Verwundung bzw. des schlagartigen Abschaltens der Beleuchtung und dem Herbivoren- und Pathogenbefall auf die Emissionen.

5.1 Experimente unter streßfreien Bedingungen

1.1.1 Experimente zum Einfluß von PAR und Temperatur

5.1.1.1 Experimente an Raps

Aus den experimentell ermittelten Emissionsraten (Gleichung 3.11) der Terpene, erhält man durch lineare Regression aus der Auftragung der logarithmierten Emissionsraten ($\ln \Phi_{\text{VOC}}$) gegen die inverse absolute Temperatur ($1/T$) die Temperaturabhängigkeiten der Emissionsraten individueller VOCs, die man desweiteren für einzelne PAR differenziert betrachten kann (Abbildung 5.1).

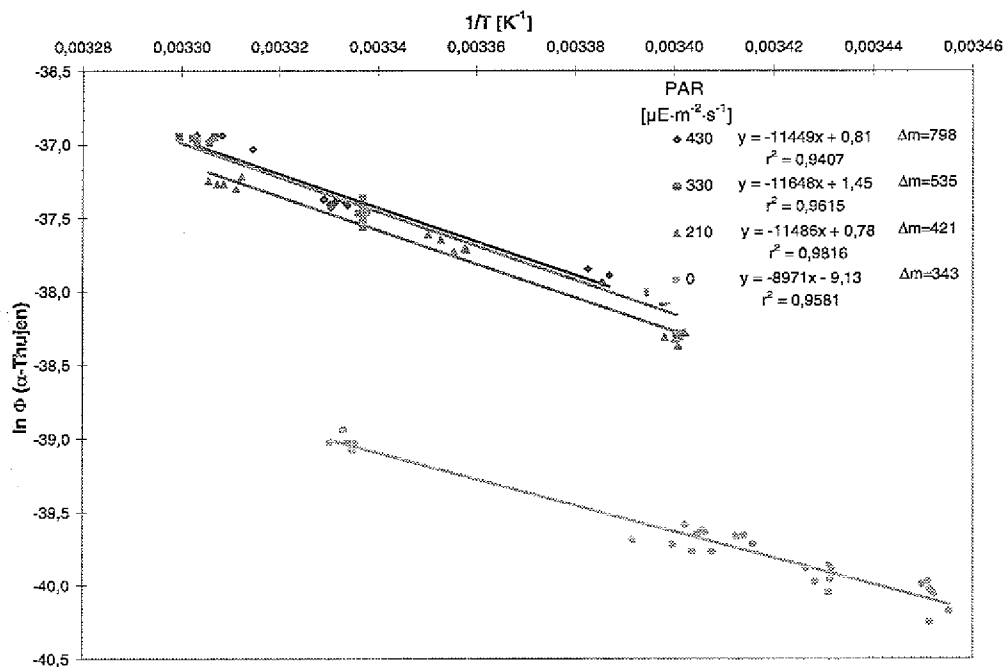


Abbildung 5.1: Experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten eines Monoterpens durch Auftragung der Logarithmen der Flußdichten gegen die inverse Blatttemperatur [K^{-1}] am Beispiel des α -Thujens aus Experiment R5-L. Für verschiedene PAR (430, 330, 210 und $0 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) erhaltene Regressionsgeraden, die Fehler der Steigungen (Δm) und die Bestimmtheitsmaße (r^2) sind in der Abbildung dargestellt.

Tabelle 5.1 stellt die Temperaturkoeffizienten, wie sie im Rahmen des Experimentes R5-L für verschiedene Lichtintensitäten experimentell ermittelt wurden, zusammen.

Tabelle 5.1: Übersicht über die experimentell ermittelten Temperaturkoeffizienten (c_T/R [K]·10⁻³) aus den Experimenten an Rapspflanzen am Beispiel des Experimentes R5-L. Desweiteren finden sich Informationen über die PAR [$\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$], die Anzahl der Wertepaare (N) und die Bestimmtheitsmaße r^2 .

PAR; N	0; 29		210; 16		330; 21		430; 15	
Substanz	[K]·10 ⁻³	r^2	[K]·10 ⁻³	r^2	[K]·10 ⁻³	r^2	[K]·10 ⁻³	r^2
α -Thujen	9,0 ± 0,3	0,96	11,5 ± 0,4	0,98	11,6 ± 0,5	0,96	11,4 ± 0,8	0,94
α -Pinen	6,5 ± 0,7	0,75	8,4 ± 0,5	0,96	9,4 ± 0,7	0,90	9,4 ± 0,9	0,90
Sabinen	9,5 ± 0,5	0,93	9,7 ± 0,3	0,99	10,6 ± 0,5	0,96	10,1 ± 0,9	0,90
Myrcen	7,3 ± 0,4	0,91	9,1 ± 0,4	0,97	11,0 ± 0,5	0,96	10,8 ± 0,8	0,93
β -Pinen	9,4 ± 1,0	0,77	8,2 ± 0,5	0,96	11,9 ± 0,5	0,97	9,3 ± 1,1	0,84
Limonen	10,1 ± 0,6	0,92	9,8 ± 0,4	0,98	11,3 ± 0,5	0,97	9,9 ± 1,1	0,86
1,8-Cineol	15,9 ± 2,6	0,58	9,4 ± 0,8	0,91	9,5 ± 0,6	0,94	7,9 ± 0,8	0,88
γ -Terpinen	10,8 ± 1,0	0,81	10,6 ± 0,8	0,93	12,2 ± 0,9	0,91	14,7 ± 2,2	0,78
β -Elemen	12,0 ± 1,2	0,78	18,9 ± 2,8	0,76	26,2 ± 1,9	0,91	18,1 ± 5,1	0,49

Auffällig ist, daß die Temperaturkoeffizienten individueller VOCs unter Beleuchtung im Rahmen der Fehlergrenzen nicht von der PAR abhängig sind. Die Temperaturabhängigkeiten aller Monoterpene und des 1,8-Cineols sind mehr oder weniger gleich groß sind. Die zum Teil geringeren Bestimmtheitsmaße (r^2) der Daten für die Temperaturabhängigkeiten in der Nacht (PAR = 0 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) resultieren aus den Unsicherheiten dieser Daten, da die Emissionen dieser Komponenten bei Nacht sehr klein sind. Desweiteren deuten die Daten darauf hin, daß das Sesquiterpen β -Elemen gegenüber den Monoterpenen eine größere Temperaturabhängigkeit aufweist. Die Daten für das β -Elemen sind aber weniger belastbar, da auch hier die Emissionsraten sehr klein sind. Diese Komponente konnte nur bei höheren Temperaturen ($T > 25^\circ\text{C}$) deutlich detektiert werden und ihre Emission scheint auch durch andere, unbekannte Faktoren beeinflusst zu werden.

Neben der Abhängigkeit der Emissionen der Terpene von der Temperatur wurde auch eine Abhängigkeit von der PAR gefunden. Dieser Einfluß auf die Emissionsraten ist am Beispiel des Myrcens in Abbildung 5.2 für drei verschiedene Temperaturen dargestellt.

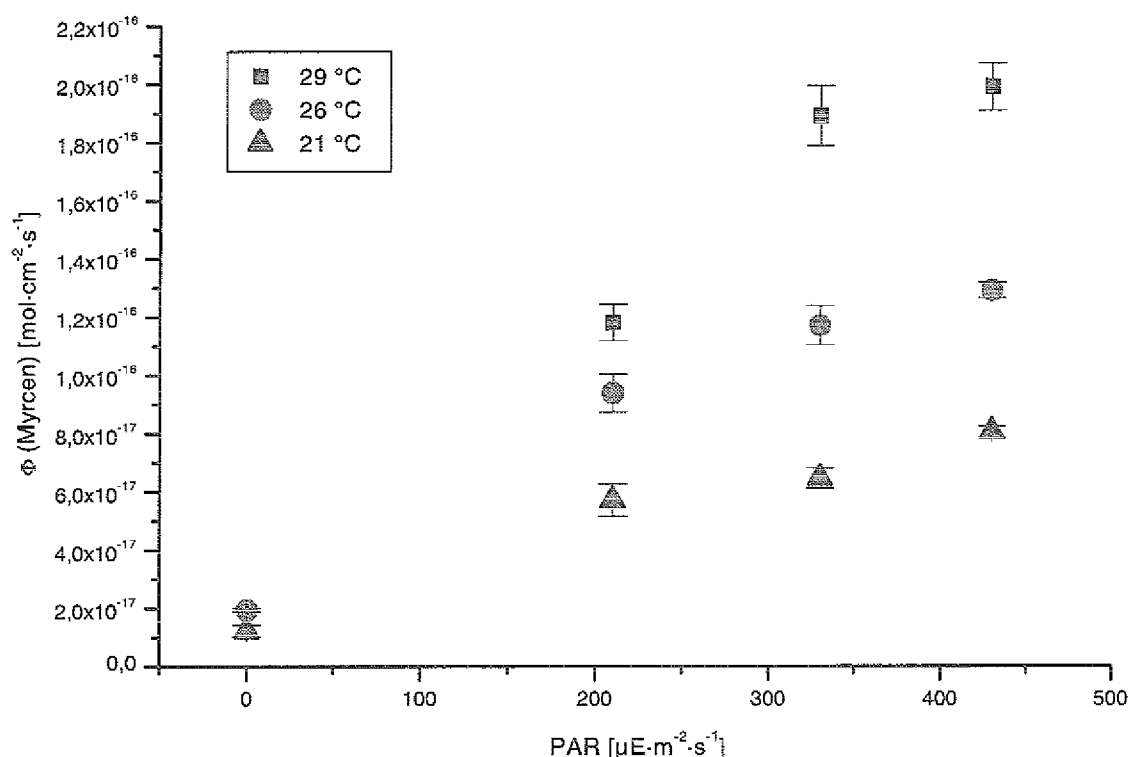


Abbildung 5.2: Darstellung der Emissionsraten des Myrcens in Abhängigkeit der PAR. Es sind Meßpunkte an Rapspflanzen (Experiment R5-L) für drei verschiedene Temperaturen (29 °C, 26 °C und 21 °C) dargestellt. Die Emissionsraten wurden mittels der experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeiten für die drei dargestellten Temperaturen temperaturkorrigiert. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der korrigierten Meßwerte.

Die Abbildung zeigt die Emissionsraten des Myrcens für drei Temperaturen und außer für die höchste Temperatur, bei der es keine Werte im Dunkeln gibt, für jeweils vier PAR-Werte. Für die beiden höheren Temperaturen scheinen die Emissionsraten bei Lichtintensitäten von mehr als $300 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ erste Anzeichen einer Lichtsättigung zu zeigen.

Die Emissionsraten der Terpene (Isopren und die Monoterpene) wiesen in allen Experimenten an Rapspflanzen sowohl in linearen als auch in doppelt-logarithmischen Auftragungen untereinander lineare Abhängigkeiten mit hohen Bestimmtheitsmaßen auf. Dies ist beispielhaft in Abbildung 5.3 anhand der Daten aus Experiment R5-L gezeigt.

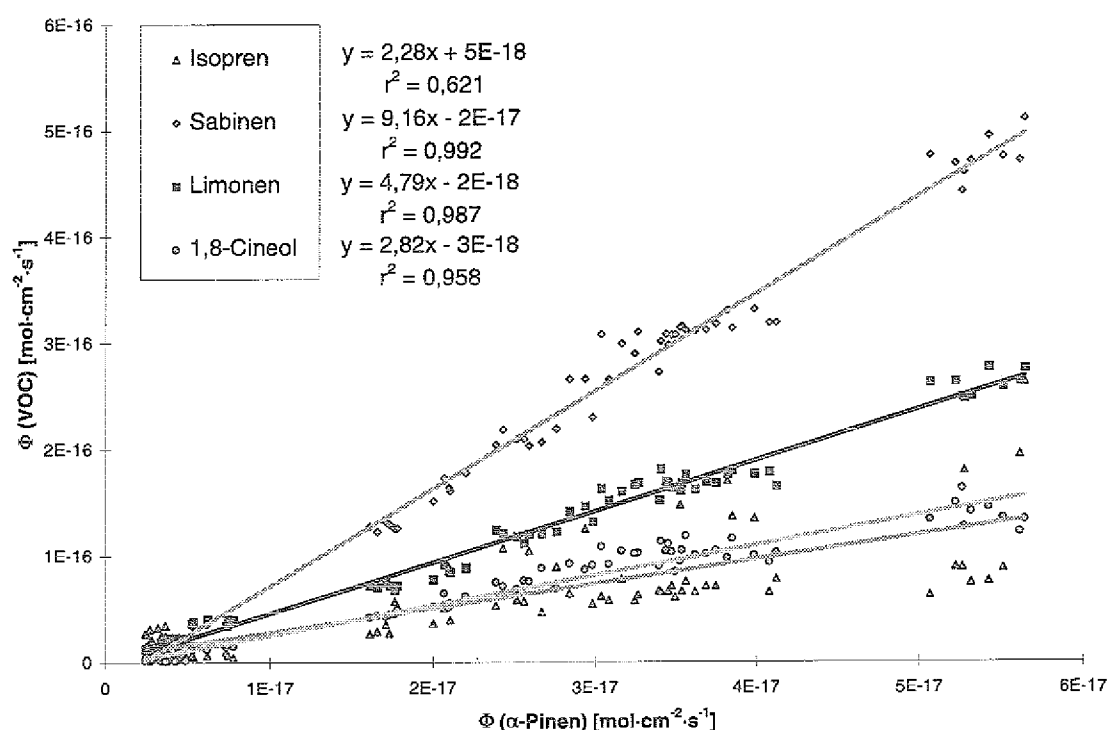


Abbildung 5.3: Lineare Auftragung der Flußdichten einiger Terpene gegen die des α -Pinens. Es sind Datenpunkte aller untersuchten PAR und Temperaturen dargestellt. Neben der Legende ist zu jeder Substanz die Regressionsgleichung und das Bestimmtheitsmaß angegeben.

Die Daten der Korrelationen der Emissionsraten der Terpene aller Experimente zur PAR- und Temperaturabhängigkeit an Rapspflanzen sind ausführlich im Anhang (Kapitel 17.1.4) dokumentiert. Auch bei Betrachtung der Daten nur für die Nächte allein finden sich stets gute Korrelationen für die Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens, das als Referenz gewählt wurde. Auch diese Daten sind im Anhang in Kapitel 17.1.4 zusammengestellt.

Für Rapspflanzen läßt sich weiterhin zeigen, daß die Emission der Monoterpene auch mit der CO_2 -Aufnahme korreliert ist, wenn die Temperatur konstant ist. Die Korrelation der Limonenemission und der CO_2 -Aufnahme mit der α -Pinenemission bei einer konstanten Temperatur von etwa 21 °C zeigt Abbildung 5.4.

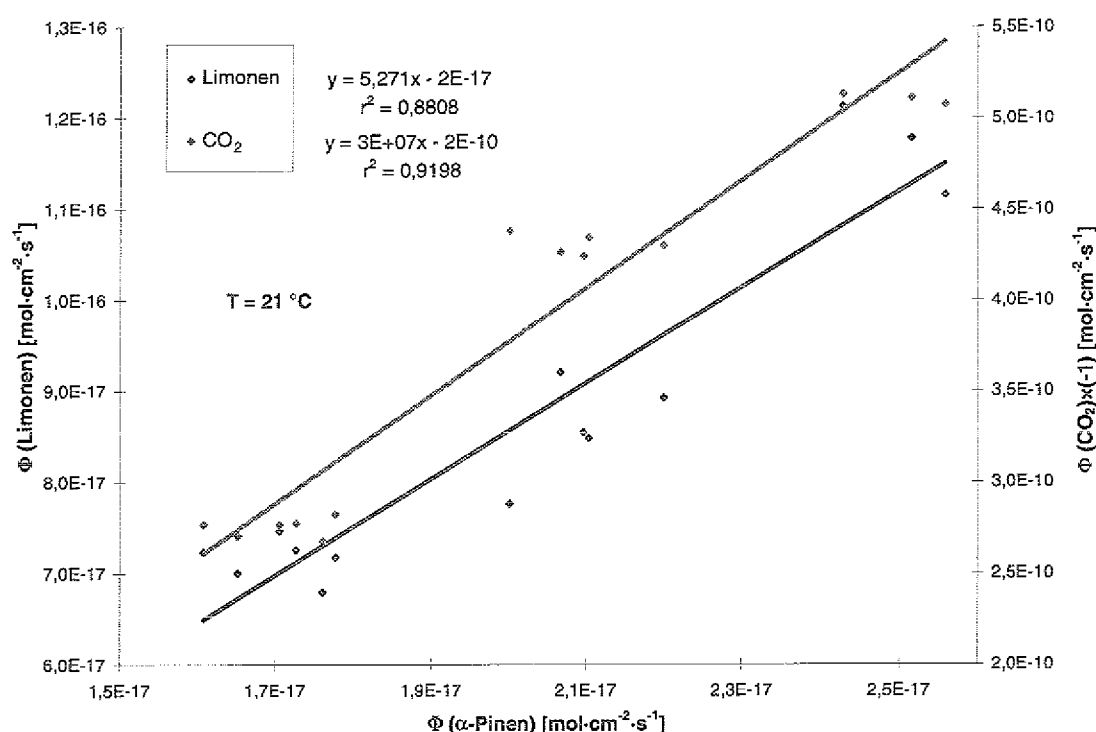


Abbildung 5.4: Auftragung der Emissionsrate des Limonens (linke Ordinate) und der CO_2 -Flußdichten (rechte Ordinate) gegen die Emissionsrate des α -Pinens für eine konstante Temperatur von ca. 21 °C in Experiment R5-L. Die CO_2 -Flußdichte, die während der Beleuchtungsphase negativ ist, wurde hier mit (-1) multipliziert.

Die mittlere Temperaturabhängigkeit der Nachtwerte der Experimente R3-L, R4-L und R5-L wurde unter Berücksichtigung der Anzahl Pflanzen pro Experiment gebildet. Diese Temperaturkoeffizienten, die sich aus den Auftragungen $\ln \Phi(\text{VOC})$ gegen die inverse Blattemperatur erhalten lassen, stellen im Sinne der CLAPEYRONschen Gleichung den Quotienten einer Enthalpie und der Allgemeinen Gaskonstante R dar (Gleichung 5.1). Die Enthalpie wird als Emissionsenthalpie (ΔH_E) bezeichnet (SCHUH ET AL., 1996).

$$\ln \Phi(\text{VOC}) = \ln \Phi(\text{VOC})_{T_s} - \frac{\Delta H_E}{R \cdot T} \quad (5.1)$$

T_s = Standardtemperatur

Die mittlere ΔH_E in der Nacht ist in Tabelle 5.2 den Verdampfungsenthalpien ΔH_V einzelner Terpene, die aus Dampfdrücken (LIDE, 1992) berechnet wurden, gegenübergestellt.

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der mittleren nächtlichen Emissionsenthalpien (ΔH_E ; Experimente R3-L, R4-L und R5-L) verschiedener Terpene und der, aus in der Literatur tabellarisierten Dampfdrücken (LIDE, 1992), berechneten Verdampfungsenthalpien (ΔH_V). N bezeichnet die Anzahl Werte (Pflanzen), die zur Bestimmung des Mittelwertes von ΔH_E verwendet wurden.

Substanz	N	ΔH_E [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_V [kJ·mol ⁻¹]
Isopren	4	31,8	30,7
α -Thujen	14	81,5 $\pm$ 9,3	---
α -Pinen	14	61,9 $\pm$ 7,4	42,2
Sabinen	14	87,1 $\pm$ 13,8	---
Myrcen	14	70,4 $\pm$ 18,2	46,4
β -Pinen	14	70,3 $\pm$ 8,6	44,0
α -Phellandren	4	64,9	48,9
α -Terpinen	8	61,5 $\pm$ 19,6	---
Limonen	14	78,5 $\pm$ 8,4	45,2
β -Phellandren	14	96,1 $\pm$ 33,2	---
1,8-Cineol	14	76,7 $\pm$ 11,8	46,2
γ -Terpinen	14	89,1 $\pm$ 11,8	---
Terpinolen	8	50,3 $\pm$ 19,1	52,5

Die mittleren ΔH_E der Komponenten in der Nacht sind damit außerhalb der Fehlergrenzen um einen Faktor 1,5 bis 2 höher als die entsprechenden aus den Dampfdrücken berechneten ΔH_V . Ausnahmen sind nur Isopren und Terpinolen.

Daß die Nachtemissionen aus Raps bei gleicher Temperatur nur maximal etwa 10 % der Tagemissionen einzelner Substanzen ausmachen, ist ein Hinweis darauf, daß die Emissionen, wenn überhaupt, nur zu einem geringen Teil aus Pools herrühren. Daher lassen sich die Emissionen der von Raps detektierten Monoterpene und Terpenoide in guter Näherung mit dem zweiten Summanden des Algorithmus nach SCHUH ET AL. (1997) beschreiben (Abbildung 5.5).

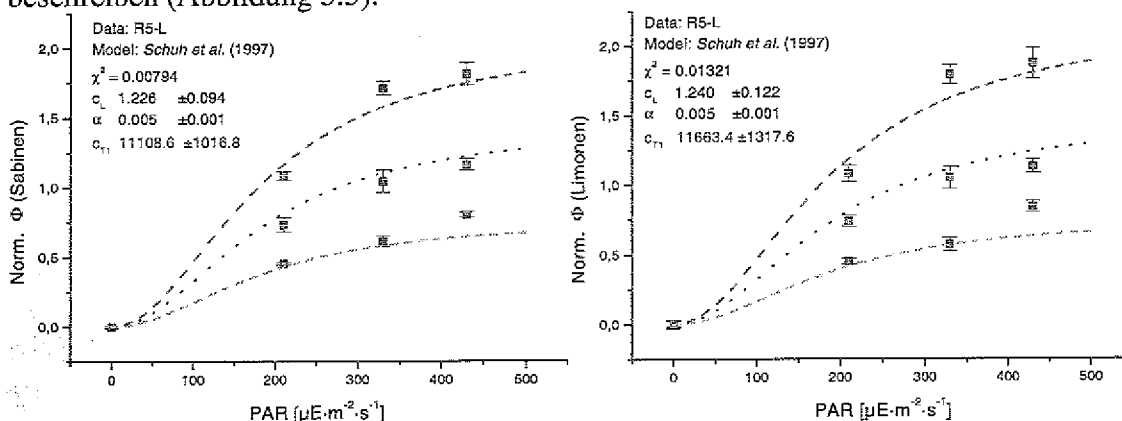


Abbildung 5.5: Anpassungen der Sabinen- und Limonenemissionsraten bei drei verschiedenen Temperaturen für R5-L. Die Emissionsraten wurden auf die Standardemissionsrate aus der Biosynthese bei 25 °C und 430 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ normiert und gegen die Lichtintensität aufgetragen. Die eingezeichneten Anpassungen beziehen sich auf Temperaturen von 29 °C, 26 °C und 21 °C (von oben nach unten).

Die Abweichungen der Datenpunkte von den Anpassungen, speziell bei 330 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und 29 °C sowie 430 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und 21 °C, ergeben sich dadurch, daß bei der Versuchsdurchführung für verschiedene PAR nicht immer die exakt gleiche Blattemperatur eingestellt werden konnte.

Tabelle 5.3: Standardemissionsraten $\Phi_{\text{VOC}}^{\text{B.S.}}$ [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] und nach dem Algorithmus von SCHUH ET AL. (1997) modellierte Lichtintensitäts- ($c_L \propto [\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\mu\text{E}]$) und Temperaturabhängigkeiten (c_T/R) [K] für die drei Experimente an Raps. Zur Vergleichbarkeit wurden alle Daten auf $360 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und 25°C normiert.

Raps Substanz	R3-L				R4-L				R5-L			
	$\Phi^{\text{B.S.}}\cdot 10^{17} *$	c_L	$\alpha\cdot 10^4$	c_T/R [K] $\cdot 10^{-3}$	$\Phi^{\text{B.S.}}\cdot 10^{17} *$	c_L	$\alpha\cdot 10^4$	c_T/R [K] $\cdot 10^{-3}$	$\Phi^{\text{B.S.}}\cdot 10^{17} *$	c_L	$\alpha\cdot 10^4$	c_T/R [K] $\cdot 10^{-3}$
α -Thujen	31,3	$1,13\pm 0,04$	71 ± 5	$13,0\pm 0,46$	25,1	$1,82\pm 0,06$	32 ± 3	$15,3\pm 0,38$	4,55	$1,12\pm 0,03$	76 ± 6	$13,4\pm 0,49$
α -Pinen	20,6	$1,07\pm 0,03$	74 ± 6	$12,5\pm 0,45$	17,1	$1,77\pm 0,06$	32 ± 3	$14,7\pm 0,37$	3,03	$1,17\pm 0,05$	63 ± 6	$11,2\pm 0,62$
Sabinen	28,9	$2,09\pm 0,12$	31 ± 3	$15,4\pm 0,44$	33,7	$2,08\pm 0,10$	27 ± 1	$15,6\pm 0,37$	25,8	$1,22\pm 0,04$	58 ± 4	$11,5\pm 0,49$
Myrcen	42,6	$1,24\pm 0,05$	53 ± 3	$14,0\pm 0,40$	29,9	$1,69\pm 0,06$	35 ± 3	$17,6\pm 0,41$	10,3	$1,29\pm 0,05$	53 ± 4	$12,2\pm 0,54$
β -Pinen	9,87	$1,19\pm 0,04$	60 ± 6	$12,6\pm 0,47$	8,52	$2,00\pm 0,08$	28 ± 1	$14,4\pm 0,33$	1,54	$1,21\pm 0,05$	57 ± 5	$12,2\pm 0,69$
α -Phellandren	4,90	$0,95\pm 0,04$	100 ± 15	$11,7\pm 0,74$	3,26	---	---	---	---	---	---	---
α -Terpinen	16,3	$1,06\pm 0,04$	74 ± 7	$13,1\pm 0,59$	8,93	$1,94\pm 0,09$	29 ± 3	$15,2\pm 0,42$	---	---	---	---
Limonen	93,3	$1,11\pm 0,03$	68 ± 5	$12,1\pm 0,43$	76,4	$1,76\pm 0,06$	33 ± 3	$14,4\pm 0,33$	13,9	$1,21\pm 0,05$	58 ± 5	$12,2\pm 0,60$
β -Phellandren	17,4	$1,11\pm 0,04$	64 ± 5	$13,5\pm 0,49$	12,1	$1,87\pm 0,08$	30 ± 3	$15,4\pm 0,38$	---	---	---	---
1,8-Cineol	70,6	$1,21\pm 0,04$	55 ± 4	$10,8\pm 0,44$	61,5	$1,81\pm 0,08$	30 ± 3	$12,4\pm 0,35$	8,52	$1,11\pm 0,04$	77 ± 8	$8,6\pm 0,54$
γ -Terpinen	35,8	$1,01\pm 0,04$	80 ± 10	$12,2\pm 0,60$	19,3	$1,86\pm 0,08$	30 ± 3	$15,0\pm 0,40$	1,13	$1,79\pm 0,53$	22 ± 6	$33,6\pm 3,13$
Terpinolen	7,75	$1,12\pm 0,05$	63 ± 7	$13,2\pm 0,58$	4,39	$1,86\pm 0,09$	30 ± 3	$16,1\pm 0,48$	---	---	---	---
β -Elemen	---	---	---	---	---	---	---	---	4,76	---	---	---

* = Die hier gegebenen Standardemissionsraten gelten für 25°C und $360 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Die Parameter des Algorithmus, die die Temperatur- und PAR-Abhängigkeit beschreiben, sind zusammen mit den erhaltenen Standardemissionsraten ($\Phi_{VOC}^{B,S}$) in Tabelle 5.3 dargestellt. Die Daten aller Experimente wurden hier auf $360 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ und $25^\circ C$ normiert.

Den Daten in Tabelle 5.3, läßt sich entnehmen, daß neben den Temperaturabhängigkeiten (vgl. auch Tabelle 5.1) auch die Lichtintensitätsabhängigkeiten aller untersuchten Terpene innerhalb eines Experimentes im Rahmen der Fehler ähnlich groß sind. Somit lassen sich alle Substanzen innerhalb eines Experimentes mit gleichen Werten für c_L , α und c_{TI} beschreiben. Unterschiede zeigen sich für verschiedene Experimente. Die Licht- und Temperaturabhängigkeiten der Experimente R3-L und R4-L unterscheiden sich, wurden aber beide an blühendem Raps bestimmt. Für Experiment R4-L sind die Werte für c_L höher und gleichzeitig für α kleiner. Die Parameter c_L und α sind aber nicht unabhängig voneinander. Die Lichtintensitätsabhängigkeiten (α) aus den Experimenten R3-L und R5-L sind hingegen in Rahmen der Fehlergrenzen ähnlich. Die Daten für γ -Terpinen und β -Elemen erlaubten für Experiment R5-L aufgrund der geringen Emissionsraten und der damit verbundenen hohen Unsicherheiten keine sinnvolle Modellierung.

5.1.1.1 Variabilität der Emissionsraten von Terpenoiden durch Rapspflanzen

Die absoluten Flußdichten, der durch Rapspflanzen emittierten Terpene für, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten, Versuche zur Temperatur- und PAR-Abhängigkeit sind in Abbildung 5.6 gegenübergestellt.

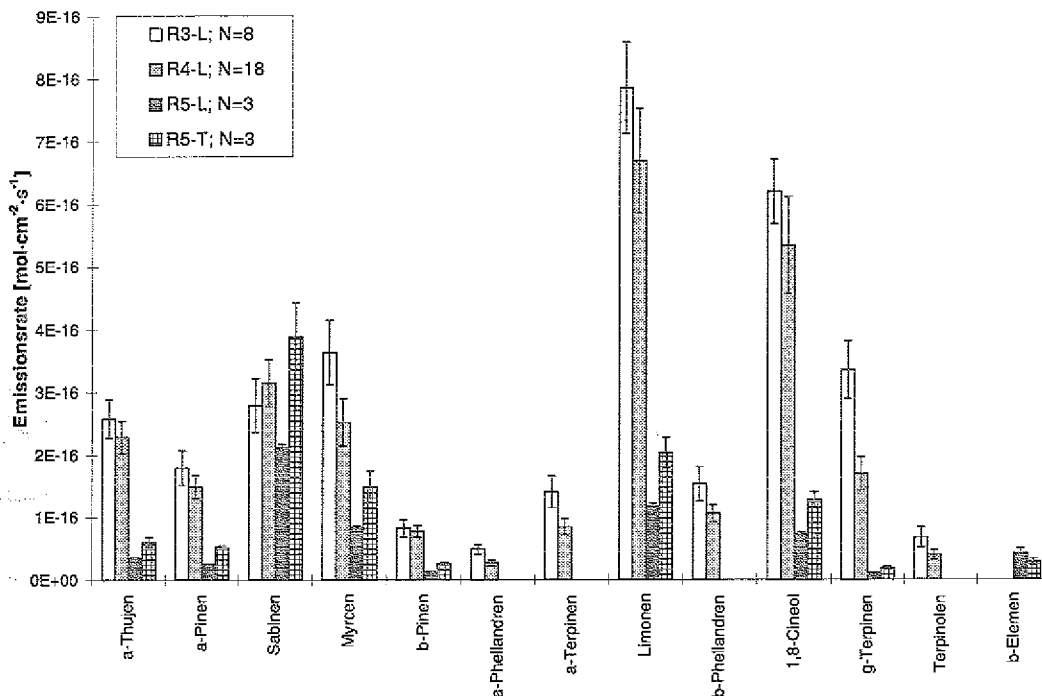


Abbildung 5.6: Vergleich der absoluten Emissionsraten der durch Raps emittierten Terpene bei $430 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ und $22 \pm 0,5^\circ C$ anhand von vier Experimenten an Rapspflanzen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Emissionsraten an.

Auffällig sind anhand Abbildung 5.6 vor allem die für viele Komponenten größeren Flußdichten der Monoterpene (bis zu mehr als eine Größenordnung im Falle des γ -Terpinens) in den ersten beiden Experimenten (R3-L und R4-L). Die Erhöhung der Emissionsraten kann darauf zurückgeführt werden, daß die Pflanzen der ersten beiden Experimente schon zu Beginn der Versuche zu blühen begannen. Ein Einfluß der Blüte auf die Emissionsraten konnte bereits von anderen Autoren gezeigt werden (WINER ET AL., 1992; KÖNIG ET AL., 1995).

Einige Substanzen (α -Phellandren, α -Terpinen, β -Phellandren und Terpinolen) werden in Experiment R5 gar nicht detektiert, während das β -Elemen nur in diesem Experiment detektiert werden konnte. Da das Experiment R5 mit NO, das jeder Probe zugemischt wird, durchgeführt wurde, kann das fehlen einiger Substanzen auf den Verlust durch die Reaktion mit NO zurückgeführt werden.

Die Variabilitäten der in dieser Arbeit ermittelten mittleren absoluten Emissionsraten liegen zwischen etwa 20 und mehr als 1000 %. Trotzdem wurde eine Mittelwertbildung über die mittleren absoluten Emissionsraten unter Berücksichtigung der Anzahl Pflanzen pro Experiment (vgl. Tabelle 4.1) durchgeführt, um mittlere Emissionsraten der einzelnen Komponenten zu erhalten. Dabei wurde nicht berücksichtigt, ob die Pflanzen blühten oder nicht. Eine Übersicht über statistische Parameter zur Variabilität der Emissionsraten für die verschiedenen Terpene gibt Tabelle 5.4.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung statistischer Parameter zur Variabilität der Monoterpenemissionsraten im Rahmen der vier Experimente zur Lichtintensitäts- und Temperaturabhängigkeit an Raps. E_{Min} und E_{Max} sind die minimale und maximale mittlere Emissionsrate bei $430 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ und $22 \pm 0,5 ^\circ C$ aus den Einzelversuchen, $\bar{E}$ der Mittelwert und σ die Standardabweichung. Alle Werte sind in Einheiten von $mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$.

Substanz	$E_{Min} \cdot 10^{17}$	$E_{Max} \cdot 10^{17}$	E_{Max}/E_{Min}	$\bar{E} \cdot 10^{17}$	$\sigma \cdot 10^{17}$
α -Thujen	3,49	25,8	7,4	13,3	10,2
α -Pinen	2,50	17,9	7,2	9,28	6,72
Sabinen	21,3	38,9	1,8	28,9	6,79
Myrcen	8,38	36,4	4,3	19,8	11,1
β -Pinen	1,31	8,22	6,3	4,56	3,19
α -Phellandren	2,65	4,89	1,8	3,77	1,20
α -Terpinen	8,44	14,0	1,7	11,2	2,99
Limonen	11,7	78,6	6,7	40,7	29,9
β -Phellandren	10,6	15,3	1,4	12,9	2,50
Eucalyptol	7,19	62,0	8,6	30,9	25,0
γ -Terpinen	1,00	33,5	33,7	11,9	13,5
Terpinolen	3,94	6,73	1,7	5,33	1,49
β -Elemen	2,80	4,23	1,5	3,66	0,74

Um zu untersuchen, ob sich auch das Muster der emittierten Komponenten (Fingerprint) deutlich ändert, wurden die Emissionsraten aller Experimente auf die Emissionsrate des α -Pinsens im Experiment R3-L normiert. Abbildung 5.7 zeigt die so erhaltenen normierten Emissionsraten aller Licht-Temperatur-Experimente an Rapspflanzen.

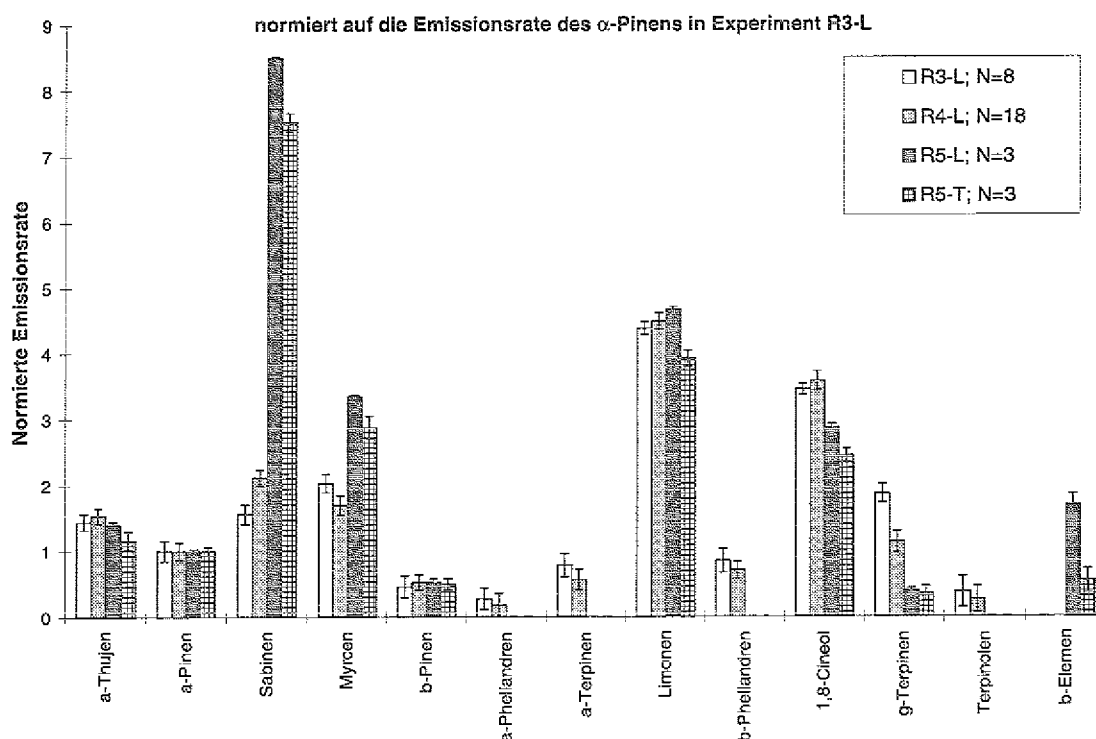


Abbildung 5.7: Vergleich der Emissionsraten, der von Raps emittierten Terpene nach Normierung auf die Emissionsrate des α -Pinens aus Versuch R3-L.

Durch diese Normierung wird deutlich, daß sich die relative Zusammensetzung der Emissionen aus Raps durch die Blüte nicht dramatisch verändert. Große Unterschiede zeigen sich abgesehen von den nicht detektierbaren Komponenten nur für Sabinen, Myrcen, γ -Terpinen und β -Elemen.

5.1.1.2 Experimente an Tabak, Mais, Weizen, Ackerbohne, Tomate, Fichte, Sonnenblume und Kiefer

Aufgrund der sehr geringen Emissionen von Terpenen unter streßfreien Bedingungen wurden an Tabak (Bel W3 und Bel B), Mais, Weizen, Ackerbohne und Tomate keine Experimente zur Abhängigkeit der Emissionen von der Temperatur und PAR durchgeführt. Die Fichte wurde in einem Feldexperiment nur über einen Zeitraum von 20 Stunden beprobt und daher ist eine Untersuchung der Einflüsse von Temperatur und PAR hier nicht möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Experimente zur Abhängigkeit der Emissionen von Terpenoiden durch Sonnenblumen von der Temperatur und PAR durchgeführt. Ausführliche Experimente hierzu und zur Beschreibung durch einen Algorithmus sind bereits am FZJ durchgeführt worden (SCHUH ET AL., 1996; 1997).

Erste Ergebnisse der Untersuchung von Kiefern zeigten, daß diese starke Monoterpenemittenten sind. Die Experimente zeigten, daß die Emissionen von Monoterpenen aus Kiefern schon bei sehr geringen PAR ($< 300 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ein Sättigungsverhalten zeigen (SHAO, 1998).

5.2 Experimente unter dem Einfluß von Streßfaktoren

Dieser Abschnitt unterteilt sich in Experimente zur Exposition der Pflanzen mit Ozon, zur Verwundung und zum Herbivoren- und Pathogenbefall.

5.2.1 Experimente zur Ozonexposition

5.2.1.1 Experimente zur Ozonexposition an Raps

In einem Experiment wurden Rapspflanzen einem Ozonmischungsverhältnis von über 120 ppb ausgesetzt. Dabei kam es nach einigen Stunden zu einer Erniedrigung der Monoterpenemissionen um etwa einen Faktor 3 - 5 (Abbildung 5.8).

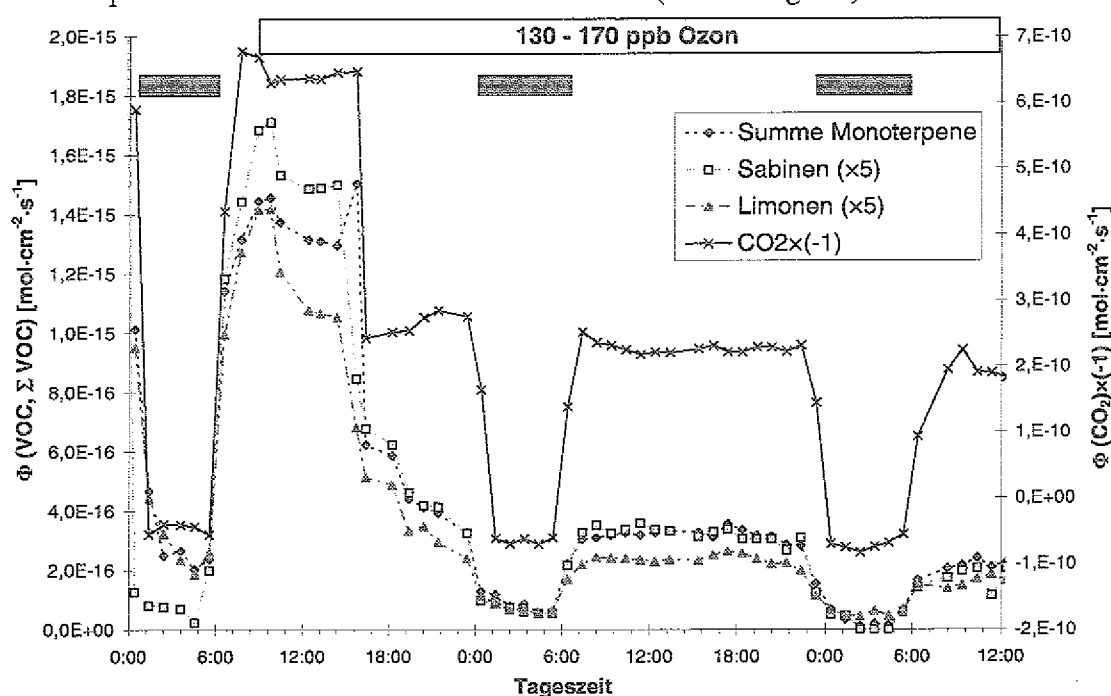


Abbildung 5.8: Einfluß der Exposition mit 130 ppb O_3 (Zugabezeitraum durch den Balken in der Abbildung wiedergegeben) auf die Flußdichten des Sabinens (Quadrate, gestrichelte Linie), Limonens (Dreiecke, gestrichelte Linie), der Summe der Monoterpene (Rauten, gestrichelte Linie) und des CO_2 (Kreuze, durchgezogene Linie) im Experiment R4-OII. Die CO_2 -Flußdichten, die während der Beleuchtungsphase negativ sind, wurden hier mit (-1) multipliziert. Die schwarzen Balken in der Abbildung symbolisieren die Dauer der Nächte.

Etwa gleichzeitig mit dieser Erniedrigung der Monoterpenflußdichten, reduziert sich die Netto-Photosyntheserate auf etwa 50 % des Wertes während der ersten 6 Stunden unter O_3 -Exposition.

5.2.1.2 Experimente zur Ozonexposition an Tabak

Beide Tabakvarietäten emittieren im Vergleich zu Kiefern, Sonnenblumen und Raps ohne Streß nur sehr geringe Mengen an VOCs. Dabei sind die Emissionsraten des Limonens und des Sesquiterpens β -Caryophyllen von etwa $1 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und $6 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (für Bel W3) dominierend. Die Emissionen dieser Komponenten durch die Varietät Bel B sind um etwa 2/3 geringer.

Die Exposition von Tabakpflanzen der Varietäten Bel W3 und Bel B mit Ozon wurde zur Vergleichbarkeit der Experimente mit Ergebnissen der GSF-München bezüglich der Ethylenemission durch einen Puls von etwa 150 ppb O_3 über einen Zeitraum von 5 Stunden durchgeführt. Die Lichtintensität auf mittlerer Sproßhöhe lag bei $485 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$. Tabakpflanzen beider Varietäten reagieren auf die Ozonexposition u. a. durch die Emission von Sesquiterpen-Phytoalexinen. Die folgende Abbildung 5.9 zeigt zwei Chromatogramme des Experimentes TW2-O von Proben, die vor und nach O_3 -Exposition am Ausgang der Expositions-kammer erhalten wurden.

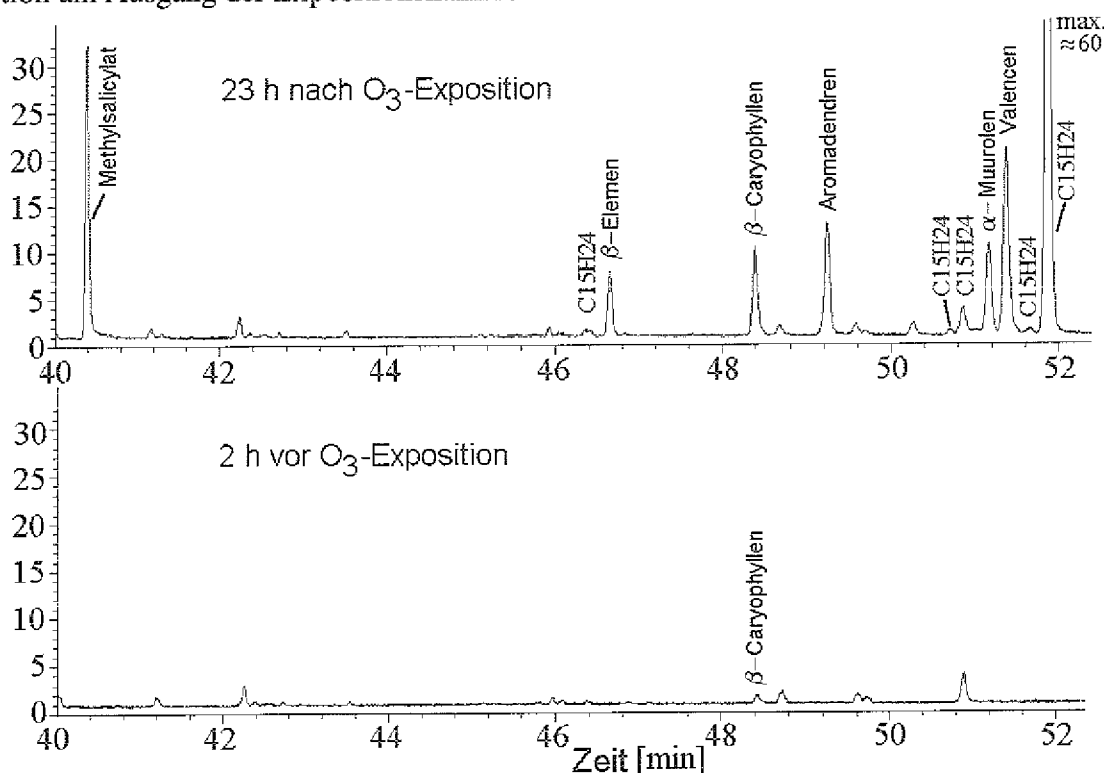


Abbildung 5.9: Chromatogramme (TIC) zweier Proben die 2 Stunden (unterer Teil) vor und 23 Stunden (oberer Teil) nach Exposition von Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 (Experiment TW2-O) an der Expositions-kammer erhalten wurden. Neben den identifizierten und vorläufig identifizierten Sesquiterpenen sind im TIC noch fünf unidentifizierte Sesquiterpene ($C_{15}H_{24}$) zu sehen.

Tabak Bel B emittiert diese Komponenten in geringeren Mengen und mit einem anderen zeitlichen Verlauf (Abbildung 5.10 am Beispiel des Valencens). In drei unabhängigen Experimenten zur Ozonexposition an Tabak der Varietät Bel W3 wurden sehr ähnliche zeitliche Verläufe erhalten. Die Emission der Sesquiterpenkomponenten beider Varietäten beginnt bereits während der Ozonexposition nach etwa 3 Stunden und erreicht ein Maximum nach ca. 6 Stunden. Während die Emission im Falle des Bel B innerhalb von 6 Stunden unter die Nachweisgrenze absinkt, erniedrigt sich die Emission beim Bel W3 nur kurzzeitig (bis 8 Stunden nach Beginn der Exposition) und steigt dann die Nacht hindurch an, bevor sich die Emissionsrate mit einsetzender Dämmerung (19 Stunden nach Beginn der O_3 -Exposition) um mehr als eine Größenordnung vervielfacht und nach ca. 28 Stunden ihr Maximum erreicht. Die absoluten Emissionsraten des Valencens in

den Experimenten TW2-O und TB2-O unterscheiden sich in den Maxima um etwa einen Faktor 40 (unterschiedliche Skalierung in Abbildung 5.10).

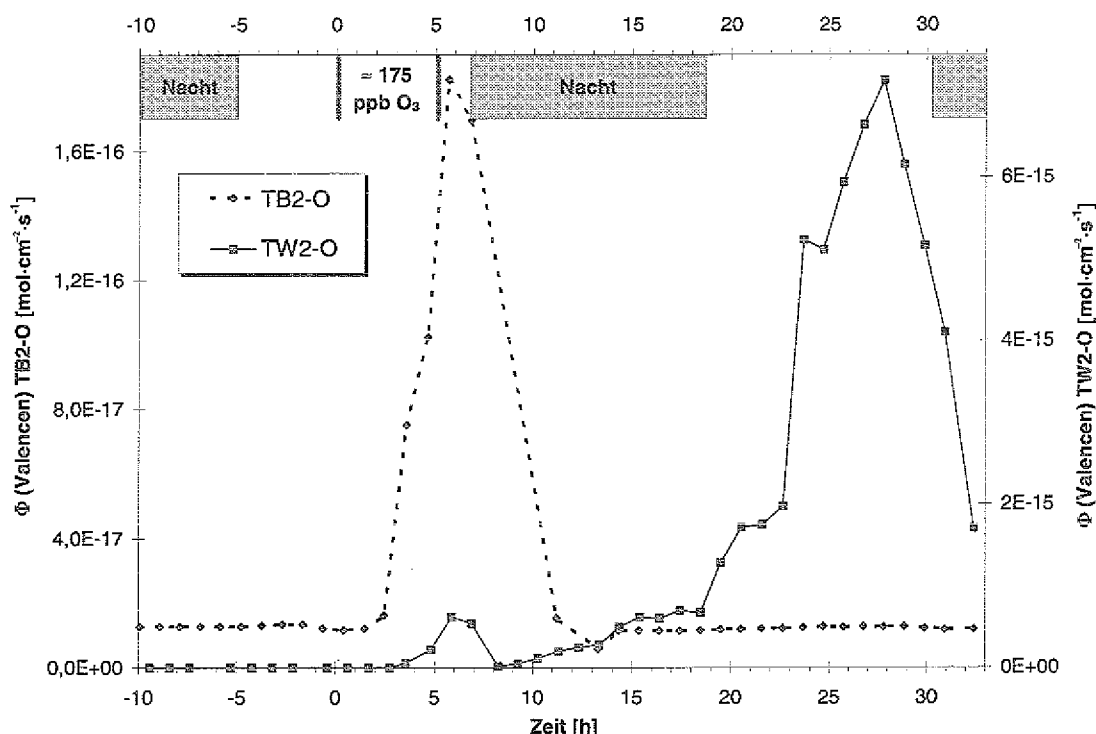


Abbildung 5.10: Emissionsraten des Sesquiterpens Valencen von Bel B (Experiment TB2-O, linke Ordinate) und Bel W3 (Experiment TW2-O, rechte Ordinate) vor, während und nach der Ozonexposition. Die Abszisse ist auf den Beginn der Exposition mit etwa 175 ppb O_3 zum Zeitpunkt $t = 0$ h skaliert.

Bei Bel W3 wurde die größte Emissionsrate für ein nicht identifiziertes Sesquiterpen, für Bel B für α -Muurolen gefunden. Die Gesamtemission der VOCs (Summe der Emissionsraten der Terpene und oxygenierter Verbindungen in mol(C)) als Reaktion auf die Ozonexposition erhöhte sich von kurz vor der Ozonexposition (Referenzzeitpunkt) auf etwa 24 Stunden nach der Exposition für die Varietät Bel W3 (Experiment TW2-O) um etwa einen Faktor 55 und für die Varietät Bel B (TB2-O) auf etwa 7 Stunden nach der Exposition um etwa einen Faktor 2. Die Emissionen der Terpene sind für Bel B nach 24 Stunden bereits wieder auf ihr ursprüngliches Emissionsniveau zurückgekehrt.

Bei den Monoterpenkomponenten konnte keinerlei Veränderung durch die Ozonexposition detektiert werden. Die Emissionsraten einzelner Mono- und Sesquiterpenkomponenten kurz vor und einige Stunden nach Ozonexposition durch Bel W3 und Bel B faßt Tabelle 5.5 zusammen. Für Bel W3 wurde ein Zeitpunkt von 24 Stunden (nicht das Maximum) nach Ozonexposition gewählt, für Bel B hingegen von etwa 7 Stunden nach Beginn der Ozonexposition, da die Erhöhung der Emissionsraten hier nur einige Stunden anhielt.

Tabelle 5.5: Emissionsraten einiger Terpene kurz vor und etwa 24 Stunden bzw. 7 Stunden nach Exposition von Tabak Bel W3 (Experiment TW2-O) und Tabak Bel B (Experiment TB2-O) mit etwa 170 ppb O₃.

Tabakkultivar Substanz	Bel W3		Bel B	
	Φ_{VOC} 2 h vor O ₃ [10 ⁻¹⁶ mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	Φ_{VOC} 24 h nach O ₃ [10 ⁻¹⁶ mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	Φ_{VOC} 1 h vor O ₃ [10 ⁻¹⁶ mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	Φ_{VOC} ≈ 7 h nach O ₃ [10 ⁻¹⁶ mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]
Limonen	0,5	0,4	0,8	0,8
β-Element *	< 0,2	5,2	< 0,2	< 0,2
β-Caryophyllen	0,8	7,8	1,5	2,0
Aromadendren	< 0,2	10,6	< 0,2	1,5
α-Muurolen *	< 0,2	21,1	< 0,2	21,3
Valencen	< 0,2	19,6	< 0,2	1,7
C ₁₅ H ₂₄ +	< 0,2	61,6	< 0,2	0,8

* = nicht positiv identifiziert

+ = nicht identifiziert

Die zeitlichen Verläufe der Experimente TW1-O, TW2-O und TW3-O (6, 4 und 4 Pflanzen) zeigt Abbildung 5.11 anhand der induzierten Emissionen des Aromadendrens aus Bel W3.

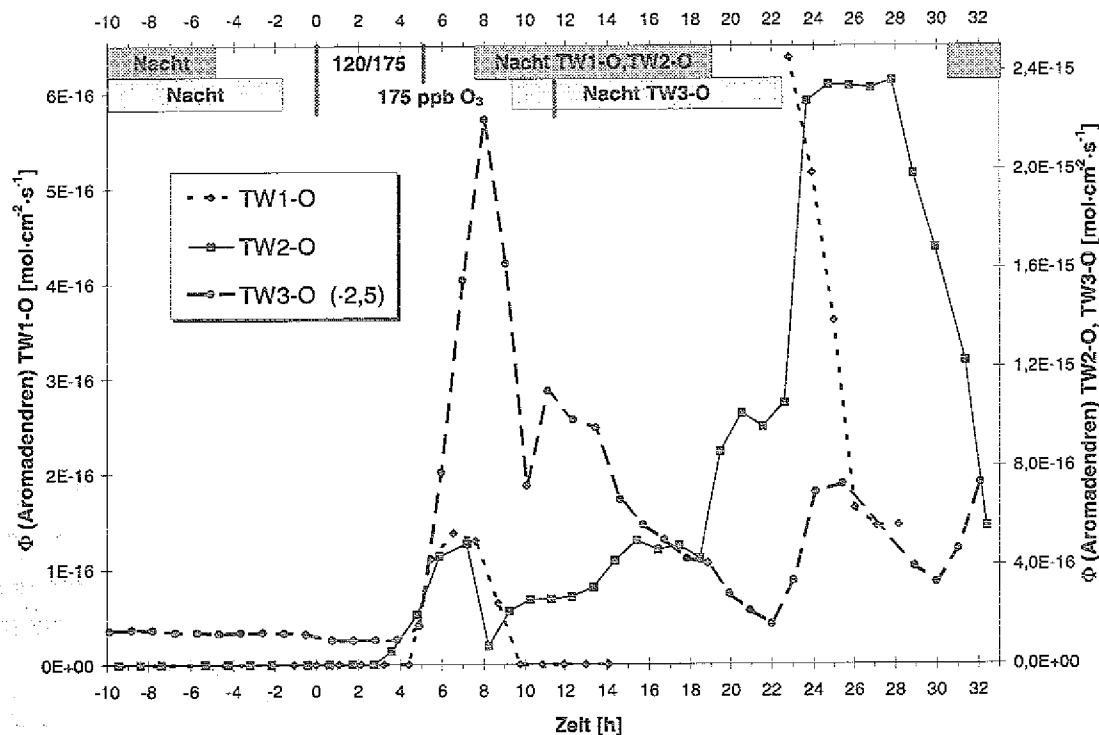


Abbildung 5.11: Vergleich der zeitlichen Verläufe dreier Tabakkampagnen (TW1-O, TW2-O und TW3-O) anhand der Emissionsraten des Sesquiterpens Aromadendren. In Experiment TW1-O wurde mit 120 ppb O₃ und in Experiment TW2-O und TW3-O mit etwa 175 ppb O₃ exponiert. Die Dauer der Exposition ist durch die Balken eingezeichnet (Beginn zum Zeitpunkt $t = 0$, Ende bei $t = 5$ bzw. 11,5 (TW3-O)). Die Kästen symbolisieren die Dauer der Nächte. Die Emissionsrate des Aromadendrens in Experiment TW3-O wurde mit einem Faktor (-2,5) skaliert.

Die Abbildung zeigt, einen sehr ähnlichen zeitlichen Verlauf der Emissionsraten für das erste Maximum, das bereits während der Ozonexposition auftritt. Das zweite Maximum tritt im Experiment TW1-O, das mit 120 ppb O₃ durchgeführt wurde, einige Stunden eher auf und ist im Experiment TW3-O geringer ausgeprägt als in den beiden anderen

Experimenten. Der genaue Zeitpunkt des Maximums ist für Experiment TW1-O nicht bestimmbar, da in diesem Experiment keine Proben während der Nacht und unmittelbar nach Einschalten der Beleuchtung gezogen wurden. Auffällig ist die in Experiment TW1-O um etwa einen Faktor 4 höhere Emissionsrate des ersten Maximums als in den Experimenten TW2-O und TW3-O (Skalierung mit einem Faktor (-2,5)).

5.2.1.3 Experimente zur Ozonexposition an Mais und Weizen

In einem Einzelexperiment wurden sieben Maispflanzen mit Ozon exponiert. Das Ozonmischungsverhältnis am Ausgang der Expositions-kammer lag bei etwa 150 ppb während der Tagstunden und stieg während der Nachtstunden aufgrund der verminderten Aufnahme von Ozon durch die Pflanzen auf etwa 250 ppb. Während der Ozonexposition des ersten Tages war die Temperatur der Expositions-kammer nicht stabil, da es zu einem Ausfall der Kühlung kam. Daher ist für einige Substanzen (Myrcen, Limonen und β -Phellandren) nicht eindeutig zu beschreiben, ob das Auftreten der geringen Emissionen durch die Exposition mit Ozon induziert wurde, oder ob die Emissionen durch höhere Temperaturen deutlicher wurden. Die Emissionen zweier Terpenkomponenten hingegen werden eindeutig durch die Ozonexposition induziert. Dies sind ein nicht identifiziertes Mono- und ein Sesquiterpen, das vorläufig als Cyclosativen identifiziert wurde. Da die Emissionen der drei Monoterpene einen sehr ähnlichen zeitlichen Verlauf wie die des induzierten Sesquiterpens aufweisen, ist anzunehmen, daß die Emission dieser Monoterpene auch durch den Streß induziert wird. Abbildung 5.12 zeigt den zeitlichen Verlauf der Emissionen des nicht positiv identifizierten Sesquiterpens und die des β -Pinens zusammen mit der Temperatur der Expositions-kammer.

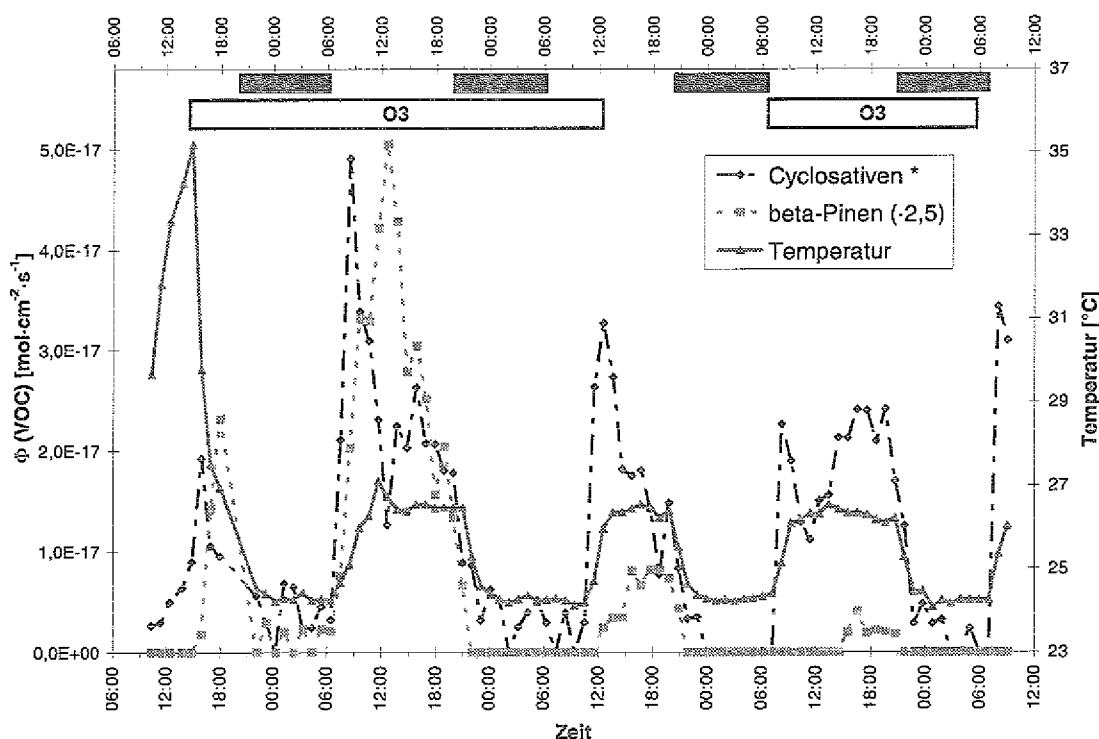


Abbildung 5.12: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Emissionsraten eines nicht positiv identifizierten Sesquiterpens (Rauten, gestrichpunktete Linie) und des β -Pinens (Quadrate, gestrichelte Linie) sowie der Temperatur der Expositionskammer (Dreiecke, durchgezogene Linie) in einem Experiment an Mais (M-O). Die Emissionsrate des β -Pinens wurde mit einem Faktor (-2,5) skaliert. Die Bestimmung der Emissionsrate des Sesquiterpens erfolgte unter der Annahme, daß die Substanz ähnlich empfindlich nachgewiesen wird wie Longicyclen.

Sechs Tomatenpflanzen der Varietät Roma wurden in einem Einzelexperiment für etwa 24 Stunden mit O₃ in Mischungsverhältnissen von etwa 120/170 ppb (Tag/Nacht) exponiert. Den zeitlichen Verlauf der Emissionsarten des Limonens und α -Pinens zeigt Abbildung 5.13 zusammen mit der Ozonkonzentration in der Kammer und der Temperatur der Expositionskammer.

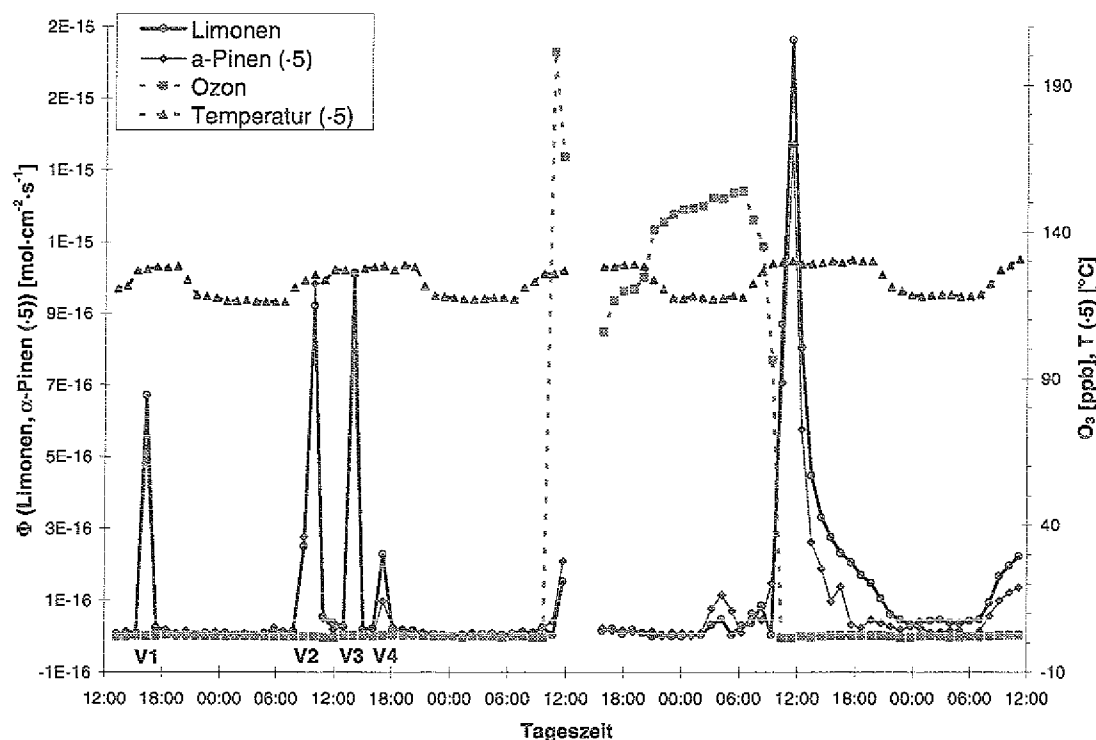


Abbildung 5.13: Zeitlicher Verlauf der Emissionsraten des Limonens und α -Pinens (beide linke Achse, durchgezogene Linien) sowie der Ozonkonzentration am Ausgang der Expositions-kammer und der Temperatur der Expositions-kammer (beide rechte Achse, gestrichelte Linien) in einem Experiment an Tomate. Die Emissionsrate des α -Pinens und die Temperatur wurden jeweils mit einem Faktor ($\cdot 5$) multipliziert. (Die Angaben V1 bis V4 beziehen sich auf Zeitpunkte zu denen Verletzungen durchgeführt wurden).

Die Abbildung zeigt am Beispiel der Emissionen des Limonens und α -Pinens, daß es zu stark erhöhten Emissionen einiger Monoterpene, die ansonsten nur unter dem Einfluß der Verletzung deutlich detektierbar waren, am Morgen nach Beginn der O_3 -Exposition kam. Diese Emissionen klangen im Laufe des Tages stark ab und waren am darauffolgenden Tag noch einmal schwach zu sehen. In Analogie zu den Experimenten zur O_3 -Exposition an Tabak Bel W3 kam es auch bei den Tomatenpflanzen bereits wenige Stunden nach Beginn der Ozonexposition zu erhöhten Emissionen, die zum Abend hin wieder abklangen (in der Abbildung fehlt ein Teil der Daten aufgrund eines Ausfalls der Datenaufzeichnung).

Weizen und Ackerbohnen wurden nicht auf den Einfluß der Ozonexposition auf Terpenemissionen hin untersucht.

5.2.2 Experimente zur Verwundung

Experimente zur Verwundung durch das Abschneiden einzelner Blätter oder das Schmirgeln der Blattoberflächen wurden an Raps, Tabak und Tomate durchgeführt.

5.2.2.1 Experimente zur Verwundung an Raps und Tabak

Die Verletzung von Rapspflanzen durch Abschneiden von Blättern oder durch Reiben der Blätter mit Schmirgelpapier hatte keinen merklichen Einfluß auf die Emissionsraten

der Monoterpene. Raps verhält sich damit anders als Sonnenblumen, die bei Verletzung eine um etwa einen Faktor 50 erhöhte Emission von Terpenen zeigen. Diese Erhöhung der Terpenemissionen als Folge einer Verletzung wie auch einer Ozonexposition wurde bereits von SCHUH ET AL. (1996) beschrieben.

Die Verwundung von Tabakpflanzen beider Varietäten (Bel W3 und Bel B) durch das Abschneiden von Blättern oder das Schmirgeln von Blättern mit Schmirgelpapier zeigte ebenso wie bei Raps keinerlei Einfluß auf die Emissionen der Terpene und terpenoiden VOCs.

5.2.2.2 Experimente zur Verwundung an Tomaten

Tomatenpflanzen wurden im Rahmen des Experimentes TO-V auf verschiedene Weise verletzt. Der zeitliche Verlauf der Emissionsraten des Limonens und α -Pinens nach der Verletzung der Tomatenpflanzen ist in Abbildung 5.13 (V1 und V2 = Schmirgeln von Blattoberflächen, V3 = Streichen über die Drüsenhaare am Stengel und V4 = Durchschneiden von 2 Blättern) gezeigt. Bei allen untersuchten Verletzungsarten kam es spontan zu Erhöhungen der Emissionen einiger Terpene (α -Pinen, Limonen, β -Phellandren, einem nicht identifizierten Monoterpen, Isocaryophyllen und einem unbekannten oxygenierten Sesquiterpen). Diese Terpene wurden vor der Ausübung der verschiedenen Verletzungen nicht detektiert, d. h. die Emissionen waren unterhalb der Nachweisgrenze. Diese erhöhten Emissionen waren sehr transient und bereits nach ein bis zwei Chromatogrammen (etwa 1 bis 2 Stunden) wieder abgeklungen. Ob es sich um induzierte Emissionen oder um Emissionen aus Pools (möglicherweise in den Drüsenhaaren) handelt, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden.

5.2.3 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall

Experimente zum Herbivoren- oder Pathogenbefall wurden im Rahmen dieser Arbeit an Tabak und Kiefern durchgeführt.

5.2.3.1 Experimente zum Pathogenbefall an Tabak

Die Infiltration von Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 mit Bakterien (*Pseudomonas syringae* pv. *syringae*) führte qualitativ zu dem gleichen Ergebnis wie die Experimente zur Ozonexposition. Die Emissionsraten der Monoterpene blieben unbeeinflusst. Die Sesquiterpenemissionen zeigten mit einer ähnlichen zeitlichen Verzögerung wie die Experimente zur Ozonexposition von etwa 3 Stunden ein erstes Maximum und nach etwa 20 Stunden ein weiteres Maximum der Emissionen. Insbesondere dieses zweite Maximum war deutlich schwächer ausgeprägt als nach einer Ozonexposition. Es wurden die gleichen Sesquiterpenkomponenten wie im Anschluß an die O₃-Expositionen emittiert. Ein Kontrollexperiment zur Infiltration der Blätter mit einer MgCl₂-Lösung, in der sonst die Bakterien enthalten sind, zeigte nur eine geringe Induktion der Terpenemissionen im Anschluß an die Infiltration durch die Tabakpflanzen. Den Ver-

lauf der Emissionen des α -Muurolen im Anschluß an die Infiltrationen mit Bakterien oder der $MgCl_2$ -Lösung im Kontrollexperiment zeigt Abbildung 5.14.

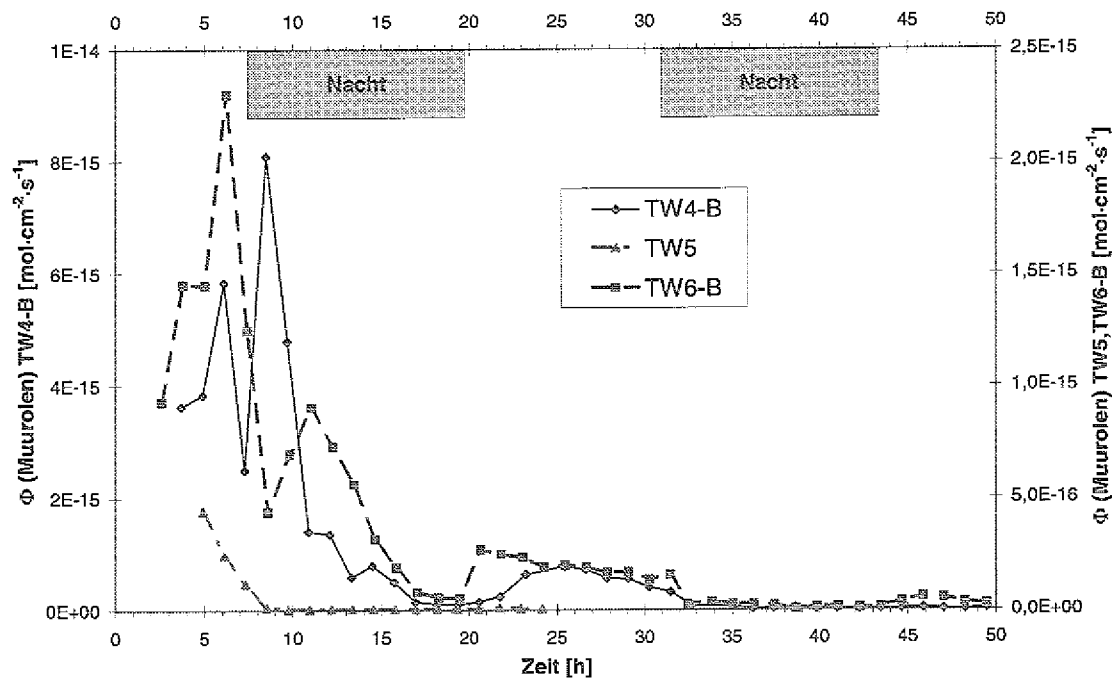


Abbildung 5.14: Verlauf der Emissionen des Sesquiterpens α -Muurolen (nicht positiv identifiziert) im Anschluß an die Infiltration mit Bakterien (Experiment TW4-B und TW6-B) bzw. der $MgCl_2$ -Lösung im Kontrollexperiment (TW5).

5.2.3.2 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall an Kiefern

Das Experiment K2-H umfaßt Messungen an vier mit Wolläusen befallenen Kiefern. Die Terpenemissionen verändern sich durch diesen Herbivorenbefall nicht signifikant.

Kurz vor dem Experiment zur Exposition von vier Kiefern mit $^{13}CO_2$ (K3- ^{13}C) kam es zu einer überhöhten Emission von Produkten verschiedener Biosyntheseweige. Die Symptome äußerten sich in der Art, daß über ein Wochenende jeweils die Spitze vieler Nadeln der neuen Austriebe an allen vier Kiefern gelb wurde. Bezogen auf die gesamte Blattfläche betrug die Blattfläche der zur Hälfte gelb gewordenen Nadeln etwa 2 bis 3 %. Da neben stark erhöhten Emissionen der Terpene, die auf eine Beschädigung der Zellwände und ein "leer laufen" der Pools schließen lassen, auch VOCs, die über den LOX- und Shikimatweg synthetisiert werden, detektiert wurden, handelt es sich sehr wahrscheinlich um einen Befall mit einem Pathogen, das hier nicht identifiziert wurde. Zur Überprüfung, ob es sich bei den Emissionen um *de novo* synthetisierte Substanzen handelt, wurde die vorgereinigte Luft, die ansonsten zum Durchströmen der Expositionskammern verwendet wurde, bei einem Kammerfluß von 25 L/min, entsprechend einer Austauschzeit der Luft in der Kammer von etwa 60 Minuten, gegen synthetische Luft ausgetauscht. Das CO_2 -Mischungsverhältnis wurde mit $^{13}CO_2$ für ca. 7 Stunden auf etwa 360 ppm eingestellt.

Die Markierung der Terpene war im Vergleich zu einem Experiment an einer Sonnenblume (SB1- ^{13}C) nur sehr gering. Eine deutliche Markierung von etwa 50 % wurde nur für Isopren und Aceton, dessen Biosyntheseweg unklar ist, gefunden. Die Markierung der übrigen Komponenten war geringer als 5 % (SHAO, 1998).

5.2.4 Experimente zum Nährstoffmangel

Experimente zum Einfluß des Nährstoffmangels wurden durch Veränderungen der Nitratkonzentration in der Nährlösung an zwei der untersuchten landwirtschaftlichen Pflanzenspezies durchgeführt. Dies sind Raps und Sonnenblume. Das Experiment an Sonnenblume wurde kombiniert mit einer $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition durchgeführt und wird in einem späteren Kapitel gesondert betrachtet.

5.2.4.1 Experiment zum Nährstoffmangel an Raps

Wie bereits von SCHUH ET AL. (1996) am Beispiel der Sonnenblume gezeigt, kann die Versorgung der Pflanze mit Nährstoffen über die Wurzel einen großen Einfluß auf die Emissionsraten terpenoider VOCs haben. Ein Experiment an einer einzelnen Raps-pflanze (Experiment R1-N) zeigte ebenfalls erhöhte Emissionsraten terpenoider VOCs. Abbildung 5.15 zeigt die Emissionsraten des α -Thujens über einen Zeitraum von fast zwei Wochen.

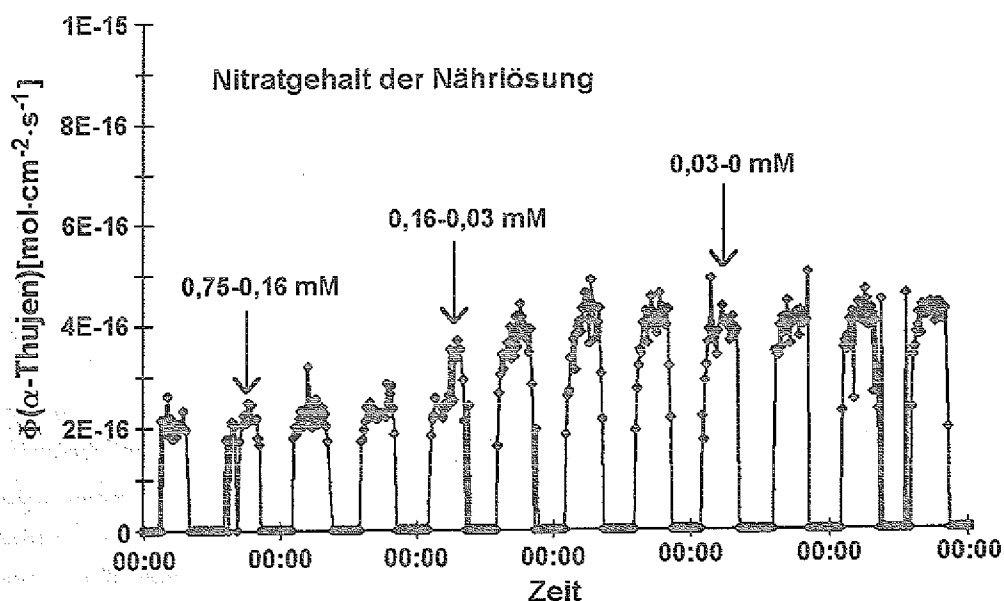


Abbildung 5.15: Einfluß der Reduzierung des Nitratgehaltes auf die Emissionsraten des α -Thujens in Experiment R1-N. Dargestellt ist der Verlauf der Emissionsraten über mehrere Tage.

Am dritten Tag nach der ersten Reduktion der Nitratkonzentration kommt es, wie am Beispiel des α -Thujens gezeigt wird, innerhalb weniger Stunden zu einer Erhöhung der Emissionsraten um nahezu einen Faktor 2. Danach ist ein Plateau der Emissionsraten erreicht, daß für die Dauer des Experimentes anhält.

6 Diskussion der Ergebnisse zu den Terpenen

6.1 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

6.1.1 Raps

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Rapspflanzen der Varietät Bronowski zeigten zwar deutlich geringere Emissionen als sie etwa durch Sonnenblumen erfolgen, jedoch waren die Emissionen der Terpenoide in allen Fällen signifikant (vgl. Tabelle 5.4). WEDEL (1997) beschreibt hingegen, daß in seinen Messungen an vollreifem Raps keine signifikanten Emissionen von VOCs (Obergrenze $10 \text{ ng}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) gefunden wurden. Dies ist um so verwunderlicher als in der vorliegenden Arbeit eine deutliche Erhöhung der Emissionsraten terpenoider VOCs bis auf weit mehr als $10 \text{ ng}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ durch die Blüte gefunden wurde. Die Varietät, die WEDEL (1997) für seine Messungen verwendete, ist nicht bekannt. Eine starke Variation der Emissionen mit der Varietät wäre eine Möglichkeit der Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse. KÖNIG ET AL. (1995) beschreiben Emissionen von Raps sowohl im vegetativen Wachstumsstadium als auch während der Blüte. Die Emissionsraten liegen zwischen etwa 6 und maximal $39,9 \text{ ng}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (bzw. als Gesamtemissionsrate aller Komponenten $0,2$ und $0,32 \mu\text{g}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ für nicht blühenden und blühenden Raps). Die in dieser Arbeit an nicht blühendem und blühendem Raps durchgeführten Messungen führen zu Emissionsraten im Bereich von 1 bis $100 \text{ ng}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ und decken sich damit in etwa mit den von König beschriebenen Werten.

Die Änderung der Emissionsraten durch Blüten wurden bereits von verschiedenen Autoren beschrieben (AREY ET AL., 1991; WINER ET AL., 1992; KÖNIG ET AL., 1995). WINER ET AL. (1992) diskutieren die Erhöhung der Emissionen an blühenden Orangen um mehr als eine Größenordnung aus Arbeiten von AREY ET AL. (1991). KÖNIG ET AL. (1995) fanden anhand von Enclosure-Messungen für Raps eine 2-fach höhere Gesamtemission blühender Pflanzen, wobei einzelne Komponenten wie das β -Pinen sogar in 4- bis 5-fach größerer Menge emittiert wurden. Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit den in dieser Arbeit erhaltenen Daten, die auch einen deutlichen Einfluß der Blüte auf die absoluten Emissionsraten zeigen. KAHL (1997) beschreibt für Lavendel (*Lavendula angustifolia*) analog zu den hier an Raps erhaltenen Ergebnissen eine deutliche Änderung der Verhältnisse der emittierten Komponenten zueinander. KÖNIG ET AL. (1995) nennen Limonen gefolgt von Sabinen als in größten Mengen emittierte Terpene durch Raps und Sabinen gefolgt von Limonen im Fall der Blüte. In dieser Arbeit wurde ein genau entgegengesetztes Verhältnis der Emissionen dieser beiden Komponenten durch Raps (R5-L) und blühenden Raps (R3-L und R4-L) gefunden (vgl. Tabelle 5.3). Bei blühendem Raps ist Sabinen nach den hier erzielten Ergebnissen auch nicht ein-

deutig die in zweitgrößten Mengen emittierte Substanz. In größeren oder ähnlich großen Mengen werden Myrcen, γ -Terpinen und das oxygenierte Terpen 1,8-Cineol emittiert. Solche Unterschiede in den Verhältnissen der Emissionen können sortenspezifisch sein, d. h. durch unterschiedliche Kultivare begründet sein. Darüber hinaus wurden selbst unter scheinbar gleichen Bedingungen Variabilitäten der Emissionsraten von bis zu einer Größenordnung an Sonnenblumen gefunden (SCHUH ET AL., 1997). Ähnliche Ergebnisse erhielten auch TINGEY ET AL. (1980), die zeigten, daß die absoluten Emissionsraten bei einer konstanten Temperatur bei Kiefern (*Pinus elliottii*) für verschiedene Individuen einer Population um einen Faktor 10 variieren können. CORCHNOY ET AL. (1992) beschreiben Variabilitäten der Emissionsraten von Kiefern (*Pinus canariensis*) von einem Faktor 5.

6.1.2 Tabak

Messungen zur Emission von VOCs nur durch Blüten von Tabak bzw. verschiedenen *Nicotiana*-Spezies zeigten, daß Caryophyllen bei allen untersuchten Tabakvarietäten (KY 14, TI 1068, TI 1112, TI 1406) und bei *N. sylvestris* eine der meist emittierten oder die mit Abstand in größten Mischungsverhältnissen emittierte Komponente ist (LOUGHRIN ET AL., 1990a; 1990b). Das Monoterpen Limonen wird in diesen Arbeiten an keiner der untersuchten Tabakvarietäten gefunden, wohl aber an einer anderen *Nicotiana*-Spezies (*N. suaveolens*). Die starke Emission durch Blüten (Gesamtemission von VOCs 600 bis 900 ppb aus 50 g Blüten über 20 h) wird von den Autoren als etwa 30 bis 100-fach höher eingeschätzt als die durch Blätter. Das Emissionsmuster der Blätter kann sich zudem von dem der Blüten unterscheiden. Die in diesen Arbeiten durchgeführten Messungen lassen sich quantitativ aufgrund der verschiedenen Kultivare nur schlecht mit denen in der Literatur vergleichen. Qualitativ ist die Übereinstimmung mit den genannten Varietäten jedoch gegeben, da auch bei den hier durchgeführten Messungen unter streßfreien Bedingungen Caryophyllen die dominante Komponente der Emissionen beider Varietäten war. Quantitative Angaben zur Emission von Tabakpflanzen beschreiben LAMB ET AL. (1993). Die Gesamtemissionsrate bei 30 °C wird von diesen Autoren zu $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ angegeben. Der Anteil der Terpene an dieser Gesamtemission liegt bei 20 %, wobei die Hälfte auf α -Pinen entfällt. Im Rahmen der Messungen der vorliegenden Arbeit wurde keine signifikante Emission von α -Pinen durch Tabak gefunden. Einziges emittiertes Monoterpen war Limonen. LAMB ET AL. (1993) machen keine Angabe zum verwendeten Kultivar, der einen Einfluß auf die Zusammensetzung der emittierten VOCs haben kann.

Ergebnisse zum Einfluß der Ozonexposition auf Terpenemissionen von Tabak sind in der Literatur nicht beschrieben.

RICKAUER ET AL. (1997) untersuchten die Phytoalexinproduktion anhand eines Sesquiterpen-Cyclase Gens (5-Epi-Aristolochien-Synthase, EAS). Dieses wurde durch einen Pathogen-Elicitor schnell induziert und erreichte nach etwa 4 Stunden ein Maximum bevor die Induktion nach 12 bis 24 Stunden wieder abgeklungen war. ZOOK ET AL.

(1996) transformierten Tabak (*Nicotiana tabacum* cv. Petite Havana) mit einer pilzlichen Sesquiterpen-Synthase und fanden eine Induktion der Synthase 3 bis 9 h nach Elicitor-Einwirkung, die aber über die Dauer des Experimentes (ca. 24 h) anstieg. Das von RICKAUER ET AL. (1997) beschriebene EAS-Gen ließ sich nicht durch MeJA, sondern nur durch den Elicitor induzieren. Ebenso berichten CHOI ET AL. (1994), daß Phytoalexine nur durch einen Elicitor und nicht durch MeJA induziert werden. Die Zeitintervalle bis zur Induktion der Sesquiterpen-Cyclasen stehen in Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gefundenen Induktionszeiten nach dem Einwirken von Stressoren (Ozonexposition, s. Abbildung 5.10; Pathogenbefall, s. Abbildung 5.14).

6.1.3 Mais, Weizen, Ackerbohne und Tomate

Alle diese landwirtschaftlichen Spezies mit Ausnahme der Tomate emittieren vergleichsweise sehr geringe Mengen an Terpenen. Dieses Ergebnis deckt sich mit Arbeiten anderer Autoren. THOMPSON ET AL. (1974) extrahierten das essentielle Öl aus Mais (cv. Dixie 55) und beschreiben an Terpenen nur einige oxygenierte Vertreter (β -Ionon, Nerolidol und β -Bisabolol) mit Anteilen von insgesamt etwa 34 % in diesem Extrakt. Die Gesamtemissionsrate von Mais bei 30 °C wird von LAMB ET AL. (1993) mit $1,1 \mu\text{g}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ angegeben. Der Anteil der Monoterpene liegt nach jener Arbeit bei 20 %. WEDEL (1997) untersuchte die Emissionen von Mais sowohl während des vegetativen Wachstums als auch während der Reifung und fand in keiner der analysierten Proben Terpenoide auch nur in Spuren (Obergrenze $10 \text{ ng}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Er beschreibt weiterhin für verschiedene Getreidearten (Roggen, Gerste und Weizen), die teils in verschiedenen vegetativen Stadien untersucht wurden, daß durch diese Spezies ebenfalls keine bedeutenden Emissionen von Terpenoiden erfolgen. Die Emissionsobergrenze gibt WEDEL (1997) hier zu etwa $15 \text{ ng}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ an. Auch andere Arbeiten beziffern die Emissionen durch Weizen als sehr gering (in Summe $41 \text{ ng}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) oder unterhalb der Nachweisgrenze (WINER ET AL. 1992; LAMB ET AL., 1993; KÖNIG ET AL., 1995; PUXBAUM, 1997). BUTTERY ET AL. (1985) untersuchten die integrale Emission ganzer Weizenpflanzen über 24 Stunden durch Anreicherung der VOCs auf Tenax (Anreicherungsfluß 1 L/min) und fanden eine VOC-Konzentration von insgesamt "10 bis 50 ppb der Blätter (und Stengel)". Der Anteil der Terpenoiden beläuft sich in dieser Arbeit auf etwa 40 %. Ein Vergleich mit Emissionsraten dieser Arbeit ist aufgrund der unkonventionellen Einheiten nicht einfach möglich. WINER ET AL. (1992) beschreiben die Emission von 2-Caren und β -Phellandren durch Tomaten, die auch an der hier untersuchten Varietät beobachtet wurden. Die Gesamtemission an VOCs durch zwei Varietäten von Tomate geben WINER ET AL. (1992) mit 28 bis $36 \mu\text{g}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ an, wobei 27 bzw. $34 \mu\text{g}\cdot\text{g(DW)}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ auf die Monoterpene entfallen.

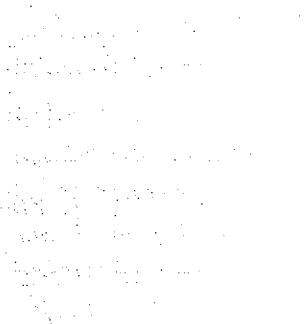
6.2 Vergleich der Beschreibung der Temperatur- und Lichtintensitätsabhängigkeit der Monoterpenemissionsraten aus Raps für verschiedene Experimente

Für die drei mit dem GC/MS an Rapspflanzen durchgeführten Experimente (R3-L, R4-L und R5-L) unterscheiden sich die Absolutwerte der Emissionsraten deutlich (vgl. Abbildung 5.6). Die unterschiedlichen Vegetationsstadien, in denen sich die Pflanzen während der einzelnen Experimente befanden (R3-L und R4-L befanden sich in Blüte), könnten die Ursache dafür sein. Eine weitere Möglichkeit sind unterschiedliche Bedingungen, unter denen die Pflanzen gehalten wurden. Dazu können auch bisher nicht kontrollierte Größen wie z. B. die Konzentration von Mikronährelementen, etc. gehören.

Trotz dieser Unterschiede in den absoluten Emissionsraten liefern die Anpassungen an den Algorithmus von *SCHUH ET AL.* (1997) für die beiden Experimente R3-L und R5-L im Rahmen der Fehlergrenzen die gleichen numerischen Werte für die Parameter in Gleichung 2.4. Nur die für den Versuch R4-L erhaltenen Daten zeigen einen deutlichen Unterschied gegenüber denen aus R3-L und R5-L. Insbesondere unterscheiden sich die Werte, die für c_L und α erhalten wurden.

Da die Pflanzen sowohl im Versuch R4-L als auch im Versuch R3-L blühten, stellt sich die Frage, ob eine Beschreibung der Temperatur- und Lichtintensitätsabhängigkeit der Monoterpenemissionen eine Funktion anderer, bisher nicht kontrollierter Größen ist, oder ob die gefundenen Unterschiede auch mit Fehlern der experimentellen Daten erklärt werden können.

Abbildung 6.1 zeigt die für den Versuch R4-L erhaltenen Mittelwerte der auf 25 °C und 352 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ normierten Emissionsraten von Limonen aus Raps. Die Nachtemissionen wurden hier abgezogen. Gleichzeitig sind Simulationen mit den Werten für α und c_L gezeigt, die aus den Anpassungen über den zweiten Summanden aus Gleichung 2.4 an die Daten aus den Versuchen R3-L, R4-L und R5-L erhalten wurden (s. Tabelle 5.3).



6.2 Vergleich der Beschreibung der Temperatur- und Lichtintensitätsabhängigkeit der Monoterpenemissionsraten aus Raps für verschiedene Experimente

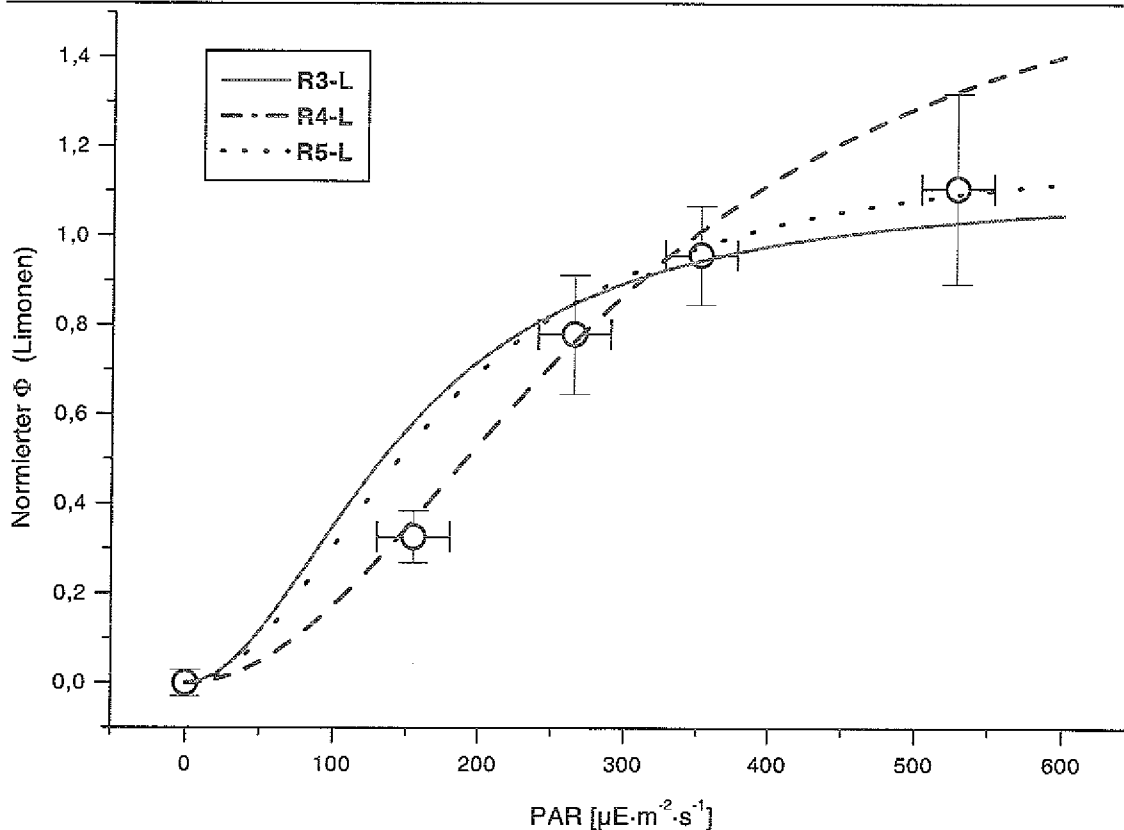


Abbildung 6.1: Mit den Parametern der Anpassungen der Experimente R3-L, R4-L und R5-L (s. Tabelle 5.3) durchgeführte Simulation der Verläufe der normierten Emissionsrate des Limonens. Die Datenpunkte sind die Meßwerte aus Experiment R4-L.

Anhand Abbildung 6.1 ist zu erkennen, daß die unterschiedlichen Werte für c_L und α , die für Experiment R4-L erhalten wurden, hauptsächlich aus den Daten resultieren, die bei einer Lichtintensität von $170 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt wurden. Da es sich bei diesem Datenpunkt um einen Mittelwert aus $N = 36$ Messungen handelt, ist ein grober Fehler bei den Messungen der Emissionsraten eher unwahrscheinlich. Möglich sind hier Fehler bei der Bestimmung der Lichtintensität oder bei der Bestimmung der Blattertemperatur. Diese Fehlermöglichkeiten sind bei den Anpassungen der Daten an Gleichung 2.4 nicht berücksichtigt.

Die Messung der Lichtintensität erfolgt auf halber Höhe der Pflanzen (mid canopy height) in der Mitte der Kammern. Dabei bleibt unberücksichtigt, welcher Anteil der Blätter durch andere Blätter beschattet ist. Der so gemessene Wert ist daher nur ein grober Anhaltspunkt, der sich zudem mit der Zeit ändern kann. Durch das Wachsen junger Blätter ändert sich der Anteil der Beschattung darunter liegender Blätter. Gleichzeitig wird die "mid canopy height" mit dem Wachstum der Pflanze nach oben verschoben. Die Beleuchtung an diesem Punkt ist eine Funktion des Abstandes von den Lampen und ändert sich demnach erheblich mit der Höhe. Bezüglich der mittleren Lichtintensität, der die Pflanzen ausgesetzt sind, bestehen zwei, von der Zeit abhängige Fehlermöglichkeiten. Der so resultierende Fehler bei der Bestimmung der Lichtintensität ist nur grob abzuschätzen.

In den Expositionskammern wird die Lichtintensität durch An- oder Ausschalten einzelner Lampen variiert. Damit ändert sich gleichzeitig der Anteil der Beschattung. Das hat auch einen Einfluß auf die Temperatur der einzelnen Blätter. Abhängig davon, ob die Thermoelemente, die zur Bestimmung der Blattemperatur genutzt werden, an einem Blatt befestigt sind, bei dem sich die Beschattung ändert, kann auch bei der Bestimmung der mittleren Blattemperatur ein Fehler auftreten. Auch dieser Fehler kann nur grob abgeschätzt werden.

Der Gesamtfehler, der sich für c_L und α aus Fehlern bei den experimentellen Daten zusammensetzt, wird hier über Sensitivitätsstudien abgeschätzt. Da sich nur die Werte für c_L und α bei den Anpassungen an die Daten der drei einzelnen Experimente deutlich unterscheiden, werden hier (s. auch Abbildung 6.1) die temperaturnormierten Mittelwerte bei den einzelnen Lichtintensitäten für Experiment R4-L betrachtet. Der Fehler, der sich bei der Bestimmung der mittleren Blattemperatur ergibt, ist auch in der Temperaturabhängigkeit und so in der Temperaturnormierung im Rahmen der Fehlerfortpflanzung enthalten. Die y -Werte der anzupassenden Funktion beinhalten daher auch teilweise Fehler bei der Bestimmung der Blattemperatur.

Für die Sensitivitätsstudien wird der Wert für die Lichtintensität, bei denen die einzelnen Meßpunkte aufgenommen sind, für einzelne PAR im Rahmen von $\pm 25 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ variiert. Dabei werden die Datenpunkte für die Mittelwerte der normierten Emissionsraten festgehalten. Danach werden die Werte für die Lichtintensität konstant gehalten und die Werte zur Anpassung um die Standardabweichung der Mittelwerte der Emissionsraten variiert. Die Werte für c_L und α , die sich aus den Anpassungen am Beispiel des Limonens ergeben, sind in Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3 zusammengefaßt. Tabelle 6.1 zeigt den in Experiment R4-L erhaltenen Originalsatz.

Tabelle 6.1: Originalsatz der mittleren normierten Limonenemission aus Experiment R4-L.

PAR [$\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	0	155	265	352	528
$\frac{\Phi_{\text{Limonen}}}{\Phi_{B,S}^{\text{Limonen}}}$	$3\cdot 10^{-6}$	0,326	0,799	0,957	1,106

Tabelle 6.2: Variation des Datensatzes für PAR des Limonens aus Experiment R4-L. Die Zusätze /o bzw. /u kennzeichnen die Variation des Wertes an die obere/untere Grenze der Standardabweichung.

Datensatz für PAR [$\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	c_L	$\alpha\cdot 10^3$ [$\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\mu\text{E}^{-1}$]
0, 155, 265, 352, 528	$1,39 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,4$
0, 130/u, 240/u, 352, 553/o	$1,27 \pm 0,05$	$4,9 \pm 0,33$
0, 180/o, 290/o, 352, 528	$1,48 \pm 0,18$	$3,5 \pm 0,55$
0, 180/o, 290/o, 352, 503/u	$1,57 \pm 0,19$	$3,3 \pm 0,47$
0, 130/u, 240/u, 352, 553/o	$1,27 \pm 0,05$	$4,9 \pm 0,33$
0, 180/o, 240/u, 352, 553/o	$1,38 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,83$

6.2 Vergleich der Beschreibung der Temperatur- und Lichtintensitätsabhängigkeit der Monoterpenemissionsraten aus Raps für verschiedene Experimente

Tabelle 6.3: Variation der temperaturnormierten Mittelwerte der Limonenemissionsraten im Rahmen der Standardabweichungen der Mittelwerte aus Experiment R4-L. Die PAR wurde hier bei den experimentell ermittelten Werten wie in Tabelle 6.1 festgehalten. Die Zusätze /o bzw. /u kennzeichnen die Variation des Wertes an die obere/untere Grenze der Standardabweichung.

Datensatz für Φ (Limonen)	c_L	$\alpha \cdot 10^3$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \mu\text{E}^{-1}$]
$3 \cdot 10^{-6}$, 0,326, 0,799, 0,957, 1,106	$1,39 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,4$
0, 0,384/o, 0,654/u, 0,957, 1,106	$1,39 \pm 0,1$	$3,84 \pm 0,38$
0, 0,384/o, 0,654/u, 0,846/u, 1,106	$1,37 \pm 0,07$	$3,74 \pm 0,25$
0, 0,384/o, 0,654/u, 0,846/u, 1,319/o	$1,9 \pm 0,24$	$2,76 \pm 0,39$
0, 0,268/u, 0,654/u, 0,957, 1,319/o	$2,0 \pm 0,07$	$2,64 \pm 0,1$
0, 0,268/u, 0,654/u, 0,957, 0,893/u	$1,18 \pm 0,2$	$4,24 \pm 1,1$

Eine Variation der Werte für die Lichtintensität führt im "worst case" zu einer Änderung von c_L um 23 %, eine Variation der Datenpunkte im "worst case" zu einer Änderung um etwa 70 %. Die relativen Änderungen der Werte für α sind im "worst case" mit etwa 50 bis 60 % in ähnlicher Größenordnung.

Insgesamt zeigt sich, daß die Werte für c_L und α innerhalb der möglichen experimentellen Fehler so variiert werden können, daß für die drei durchgeführten Versuche an Raps keine signifikant unterschiedlichen Werte vorhanden sind.

Dazu kommt, daß c_L und α nicht unabhängig voneinander sind, da für Gleichung 2.4 gilt:

$$c_L = 1 + \frac{1}{\alpha^2 \cdot L_S^2} \quad (6.1)$$

L_S = Standardlichtintensität.

Der multiplikative Ansatz im Algorithmus von SCHUH ET AL. (1997) führt dazu, daß wie anhand von Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3 zu sehen, eine Änderung von α gleichzeitig mit einer Änderung von c_L einhergeht (Produkte aus c_L und α sind ähnlich). Auch in Tabelle 5.3 fällt auf, daß c_L im Fall des Versuches R4-L größer ist als bei den anderen Anpassungen und α in diesem Fall kleiner ist als für die Versuche R3-L bzw. R5-L.

Da keine signifikanten Unterschiede bei der Beschreibung der Temperatur- und Lichtintensitätsabhängigkeit der Monoterpenemissionen aus Raps aus den verschiedenen Versuchen zu erkennen ist, können die Daten aller Experimente gleichzeitig angepaßt werden. Aus den sehr guten Korrelationen der Emissionsraten der Monoterpene untereinander sowie aus den nahezu gleichen Werten, die für c_L , α , und c_{TI} in den Anpassungen für Einzelsubstanzen in den einzelnen Experimenten erhalten werden, kann geschlossen werden, daß für die Emissionen aller Monoterpene aus Raps ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt vorliegt. Um die Fehler bei den Konzentrationsmessungen der einzelnen VOCs zu minimieren, wurde die Summe der Emissionsraten der Monoterpene gebildet, deren Konzentrationen die höchsten waren. Dies sind: α -Thujen, α -Pinen, Sabinen, β -Pinen, Myrcen, Limonen und Eucalyptol. Die so auf insgesamt 429 Datenpunkten, die jeweils die Summe von sieben Substanzen enthalten, beruhenden Werte aus den Anpassungen werden als bester Datensatz für c_L , α , und c_{TI} angesehen. Die Daten sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt.

Tabelle 6.4: Wahrscheinlichste Werte für die Beschreibung der Temperatur- und Lichtintensitätsabhängigkeit der Monoterpenemissionen aus Raps.

Parameter	Wert
c_L	$1,39 \pm 0,04$
$\alpha \cdot 10^3 [\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \mu\text{E}^{-1}]$	$4,6 \pm 0,18$
$c_{Ti}/R [\text{K}] \cdot 10^{-3}$	$12,4 \pm 0,29$

Die daraus resultierende Modellierung aus drei Experimenten an insgesamt 14 Rapspflanzen zeigt Abbildung 6.2.

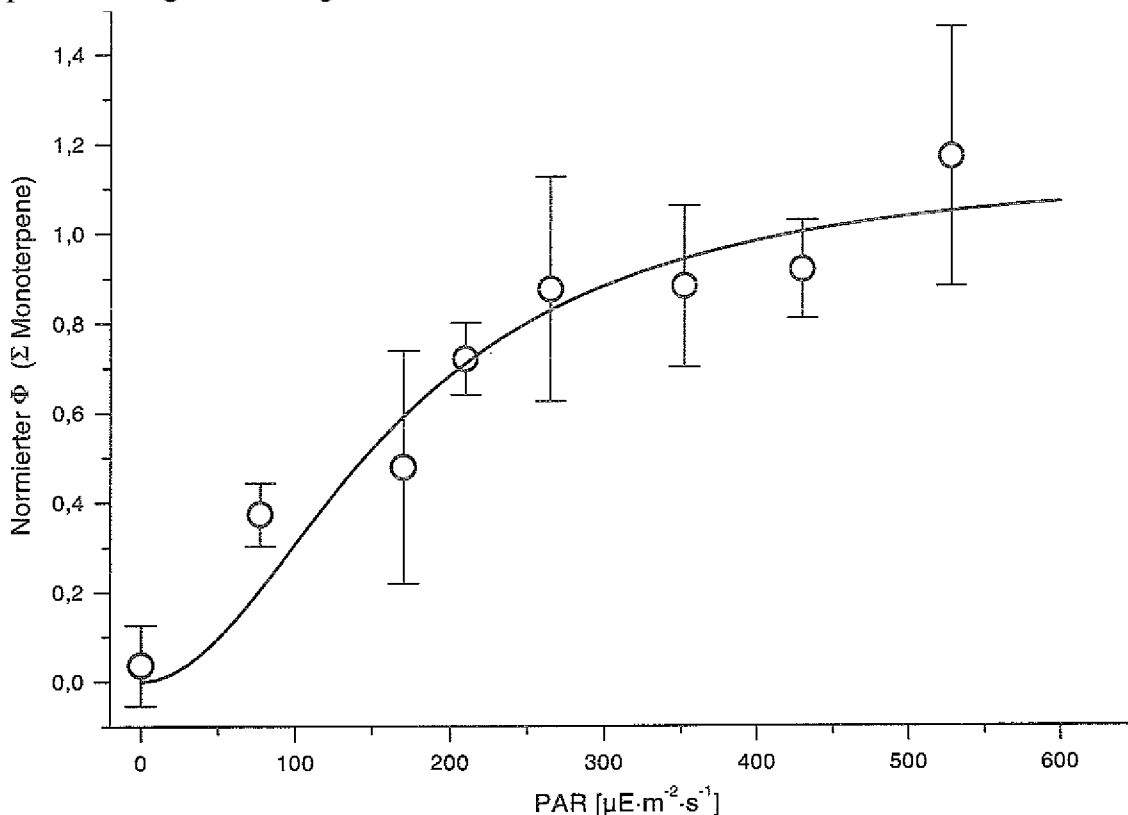


Abbildung 6.2: Modellierung der Mittelwerte der Flußdichten der Summe von sieben Monoterpenen aus den drei Experimenten R3-L, R4-L und R5-L (429 Datenpunkte) an insgesamt 14 Rapspflanzen. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen. Alle Datenpunkte wurden unter Nutzung des mittleren Wertes für c_{Ti} von 103 kJ/mol (vgl. Tabelle 5.3) auf 25 °C normiert.

Dies zeigt, daß nur die Änderungen in den absoluten Emissionsraten auf die Blüte zurückzuführen sind, da die Pflanzen während des Versuchs R3-L blühten, im Versuch R5-L dagegen nicht. Die Beschreibung der Temperatur- und Lichtintensitätsabhängigkeit ist innerhalb der Unsicherheiten gleich; hier hat die Blüte keinen signifikanten Einfluß.

Abbildung 6.2 impliziert, daß die Abhängigkeit der Emissionen besser durch eine MICHAELIS MENTEN-Kinetik wie sie der Algorithmus von GUENTHER ET AL. (1993) nutzt, beschrieben werden kann. Da der Algorithmus von GUENTHER ET AL. (1993) ein Spezialfall des Algorithmus von SCHUH ET AL. (1997) ist, der auch die Emissionen in der Nacht nicht berücksichtigt, wird hier eine Beschreibung nach SCHUH ET AL. (1997) bevorzugt.

Unmöglich ist in jedem Fall eine Beschreibung der Emissionen der Terpene nur durch eine Temperaturabhängigkeit der Emissionen, wie in dem Modell von *TINGEY ET AL.* (1991). Daß das Modell von *TINGEY ET AL.* (1991) nicht vollständig sein kann, zeigen auch die im Ergebnisteil gezeigten nächtlichen Emissionsenthalpien ΔH_E (s. Tabelle 5.2), die um einen Faktor 1,5 bis 2 größer als die aus den Dampfdrücken berechneten Verdampfungsenthalpien ΔH_V sind. Ein ähnliches Ergebnis fanden *SCHUH ET AL.* (1996) bei Vergleich von ΔH_E mit ΔH_V , wobei dort alle PAR berücksichtigt wurden.

6.3 Substratlimitierung bei Rapspflanzen

Für Rapspflanzen wurde immer eine lineare Abhängigkeit erster Ordnung der Emissionsraten der Monoterpene untereinander gefunden, die sowohl am Tag als auch in der Nacht gilt (vgl. Tabelle 17.5 und Tabelle 17.6). Dieses Verhalten war bei anderen Spezies wie Sonnenblume (*SCHUH ET AL.*, 1996) oder Kiefer (*SHAO*, 1998) in vielen Fällen anders. Die Monoterpenemissionen aus Rapspflanzen stellen damit einen Spezialfall dar. Dazu kommt, daß bei Raps die Emissionen der einzelnen Monoterpene in der Nacht weniger als 10 % der Emissionen während des Tages ausmachen. Nach der Modellvorstellung, die dem Algorithmus von *SCHUH ET AL.* (1997) zugrunde liegt (Abbildung 6.3), sind die Emissionen von Monoterpenen aus Pools für Raps damit sehr klein. Auch bei mechanischer Verletzung konnten hier keine erhöhten Emissionen der Monoterpene gefunden werden, die auf Pools hinweisen könnten.

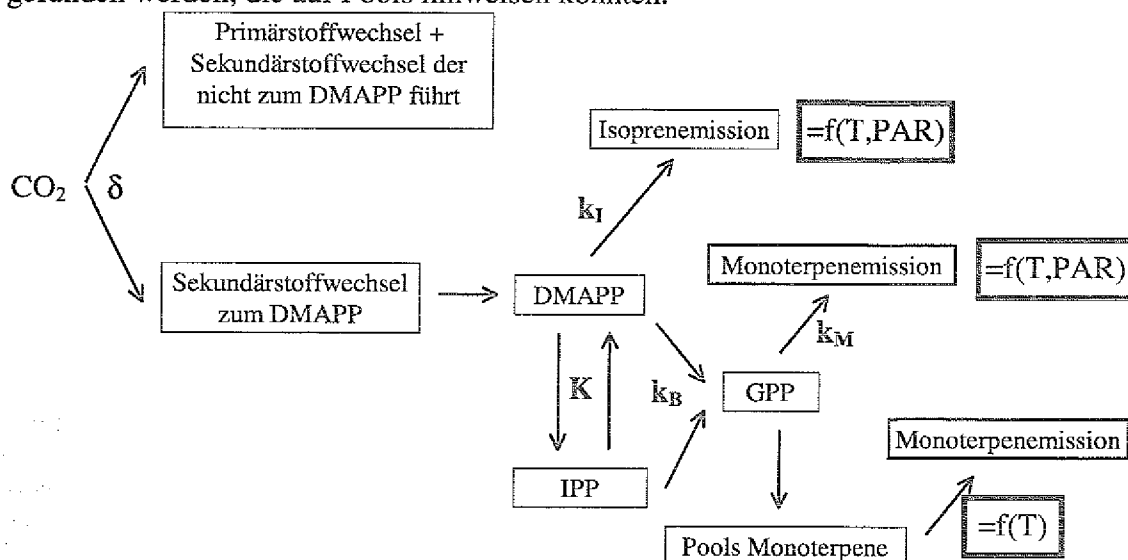


Abbildung 6.3: Modellvorstellung zur Emission terpenoider VOCs nach *SCHUH ET AL.* (1997).

Vorausgesetzt, daß Rapspflanzen keine Pools für Terpene aufweisen, werden die Terpene parallel ihrer Biosynthese (Abschnitt 2.2.3) emittiert. Dann sind die Flußdichten des Isoprens (Φ_I), der Mono- (Φ_M) und Sesquiterpene (Φ_S) proportional der Konzentrationen ihrer Vorläufersubstanzen. Die Proportionalitätsfaktoren entsprechen dabei Enzymaktivitäten, die selbst von verschiedenen anderen Faktoren, wie Temperatur, PAR oder dem Vegetationszustand der Pflanzen abhängen können. Trotzdem werden diese,

hier als Bildungsfaktoren bezeichnete Enzymaktivitäten, formal wie Geschwindigkeitskoeffizienten betrachtet. Damit ergibt sich folgender Ansatz:

$$\Phi_I = k_I \cdot [\text{DMAPP}] \quad (6.2)$$

$$\Phi_M = k_M \cdot [\text{GPP}] \quad (6.3)$$

$$\Phi_S = k_S \cdot [\text{FPP}] \quad (6.4)$$

Dabei sind k_I , k_M und k_S die Bildungsfaktoren der Terpene (s. Abbildung 6.3). k_I entspricht der Aktivität der Isopren-Synthase, k_M den Aktivitäten der Monoterpen-Synthasen bzw. -Cyclasen und k_S entspricht den Aktivitäten der Enzyme zur Bildung der Sesquiterpene. DMAPP steht über einen Gleichgewichtsfaktor K mit IPP im Gleichgewicht:



K stellt dabei den Faktor dar, der das Gleichgewicht beschreibt, das über die IPP-Isomerase zwischen IPP und DMAPP eingestellt wird. GPP entsteht entsprechend Abschnitt 2.2.3 durch Anlagerung von IPP an DMAPP. Damit gilt für die Bildung von GPP formal:

$$\frac{\partial[\text{GPP}]}{\partial t} = k_B \cdot [\text{IPP}] \cdot [\text{DMAPP}] = k_B \cdot K \cdot [\text{DMAPP}]^2 \quad (6.6)$$

k_B = Bildungsfaktor des GPP aus IPP und DMAPP

Dabei ist nicht sicher, ob eine quadratische oder eine lineare Abhängigkeit der GPP-Bildung von der DMAPP-Verfügbarkeit vorhanden ist. Liegen IPP oder DMAPP im großen Überschuß vor, kann hier auch eine Bildung des GPPs nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung erfolgen. Hier wird formal die Kinetik mit einer quadratischen Abhängigkeit weiter behandelt, um nicht von vorne herein Einschränkungen zu machen.

Verläuft der Abbau des GPPs hauptsächlich über dessen Umwandlung zu Monoterpenen und der Weiterreaktion mit IPP zu FPP (dem Vorläufer der Sesquiterpene; Gleichung 6.7), ergibt sich für GPP die Ratengleichung 6.8.

$$\frac{\partial[\text{FPP}]}{\partial t} = k_C \cdot [\text{IPP}] \cdot [\text{GPP}] \quad (6.7)$$

k_C = Bildungsfaktor des FPP aus IPP und GPP

$$\frac{\partial[\text{GPP}]}{\partial t} = k_B \cdot [\text{IPP}] \cdot [\text{DMAPP}] - \sum_i k_M^i \cdot [\text{GPP}] - k_C \cdot [\text{IPP}] \cdot [\text{GPP}] \quad (6.8)$$

$\frac{\partial[\text{GPP}]}{\partial t}$ ist im Steady State gleich Null.

Experimentell zeigte sich, daß die Emissionsraten der Sesquiterpene sehr viel kleiner sind als die der Monoterpene. Wird hier angenommen, daß keine Speicher für FPP bestehen und die Abreaktion von FPP hauptsächlich über dessen Umwandlung zu Sesquiterpenen verläuft, kann anhand der vernachlässigbar kleinen Emissionen der Sesquiterpene die Bildung von FPP aus GPP für die GPP-Bilanz vernachlässigt werden. Aus Gleichung 6.8 folgt dann:

$$[GPP] = \frac{k_B \cdot K \cdot [DMAPP]^2}{\sum_i k_M^i} \quad (6.9)$$

Für die Flußdichten individueller Monoterpene ergibt sich dann:

$$\Phi_M^i = \frac{k_B \cdot K \cdot [DMAPP]^2 \cdot k_M^i}{\sum_i k_M^i} \quad (6.10)$$

Das Verhältnis der Emissionsraten verschiedener Monoterpene entspricht dem Verhältnis der Bildungsfaktoren dieser Monoterpene. Weiterhin zeigte sich anhand der immer vorhandenen guten Korrelation, daß dieses Verhältnis unabhängig von Temperatur und PAR ist.

$$\frac{\Phi_M^i}{\Phi_M^j} = \frac{k_M^i}{k_M^j} \neq f(T, PAR) \quad (6.11)$$

Das Experiment zeigt auch, daß die Verzweigung zwischen der Biosynthese der Monoterpene und der des Isoprens auch unabhängig von der Temperatur und der Lichtintensität ist. Diese Verzweigung wird als Verzweigungsverhältnis γ definiert.

$$\gamma = \frac{\sum_i \Phi_M^i}{\Phi_I} = \frac{\sum_i k_M^i \cdot k_B \cdot K \cdot [DMAPP]^2}{k_I \cdot [DMAPP]} = \frac{\sum_i k_M^i \cdot k_B \cdot K \cdot [DMAPP]}{k_I} = \text{const.} \neq f(T, PAR) \quad (6.12)$$

An dieser Stelle erscheint eine Inkonsistenz. Nach Gleichung 6.12 sollte γ eine Funktion der DMAPP-Verfügbarkeit sein. Nach bisherigem Stand des Wissens ist die DMAPP-Bildungsgeschwindigkeit "lichtabhängig" (z. B. SILVER & FALL, 1991; LICHTENTHALER ET AL., 1997a; 1997b). Entweder kompensiert sich die PAR-Abhängigkeit der DMAPP-Bildung mit der des Produktes $k_M^i \cdot k_B \cdot K$ für die Monoterpene oder γ ist unabhängig von der Verfügbarkeit an DMAPP.

Die erste Möglichkeit ist unwahrscheinlich. Gleichung 6.12 kann analog auch für die Emissionsraten einzelner Monoterpene aufgestellt werden, da Gleichung 6.11 gilt und sich die einzelnen Bildungsfaktoren für Monoterpene in ihrer Temperatur- und PAR-Abhängigkeit unterscheiden können. Daß γ unabhängig von [DMAPP] ist, kann daran liegen, daß es sich bei der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen [IPP] und [DMAPP] über die IPP-Isomerase nicht um einen Prozeß handelt, der proportional zu den Verfügbarkeiten beider Substanzen ist, sondern proportional zur Verfügbarkeit nur einer dieser Substanzen. Die guten Korrelationen der Emissionsraten des Isoprens zu denen der Monoterpene zeigen, daß die Bildung des GPPs in Rapspflanzen durch eine Kinetik pseudo-erster Ordnung gegeben ist. Gleichung 6.12 wird zu:

$$\gamma = \frac{\sum_i k_M^i \cdot k_B \cdot K}{k_I} = \text{const.} \neq f(T, PAR) \quad (6.13)$$

Nur eine Kopplung der Emissionen aller Monoterpene und des Isoprens in Rapspflanzen kann die Erklärung dafür sein, daß γ unabhängig von der Temperatur und der PAR ist. Da die verschiedenen Terpene von verschiedenen Enzymen (Synthasen und Cyclasen,

vgl. Abschnitt 2.2.3) gebildet werden, ist es höchst unwahrscheinlich, daß all diese Enzymaktivitäten identische Temperatur- und PAR-Abhängigkeiten aufweisen. Die Koppelung der Emissionsraten muß durch einen einzelnen Prozeß erfolgen, der gleichermaßen auf alle Enzymaktivitäten einwirkt.

In der Literatur werden zwei Enzymaktivitäten diskutiert, denen eine Bedeutung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt in der Biosynthese der Terpene nachgesagt wird. Dies sind die HMG-CoA-Reduktase (HMGR) und die IPP-Isomerase (z. B. *GERSHENZON & CROTEAU*, 1993).

Die IPP-Isomerase kann über das Verhältnis von IPP zu DMAPP Einfluß auf die Bildungsrate der nachfolgend gebildeten Terpene nehmen (K in Gleichung 6.5). Sie beeinflußt die Verzweigung zur Bildung des Isoprens und zur Bildung der Mono- und Sesquiterpene. Die gute Korrelation der Emissionsraten des Isoprens zu denen der Monoterpene zeigt, daß dieses Verzweigungsverhältnis durch Temperatur oder PAR nicht signifikant beeinflusst wird. Das könnte dadurch erklärt werden, daß IPP in Rapspflanzen die Substanz ist, die im Überschuß vorliegt und die DMAPP-Verfügbarkeit sowohl die Bildungsrate des Isoprens als auch der Monoterpene limitiert. Die Limitierung der DMAPP-Verfügbarkeit wird sowohl durch dessen Bildung über die HMGR als auch durch die starke Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen DMAPP und IPP zum IPP durch die IPP-Isomerase hervorgerufen. Welche der beiden Enzymaktivitäten dabei in Rapspflanzen dominiert, kann hier nicht geschlossen werden. Insgesamt folgt aber, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zur Emission des Isoprens und der Monoterpene aus Rapspflanzen die DMAPP-Verfügbarkeit ist.

Auf langen Zeitskalen, wie etwa den verschiedenen Vegetationszuständen der Rapspflanzen ändern sich die Verhältnisse der Monoterpenemissionsraten. Die Bildungsfaktoren für einzelne Monoterpene (k_M^i) sind somit auch eine Funktion der Zeit. Daß sich die Temperatur- und PAR-Abhängigkeit der Monoterpenemissionen für blühende und nicht blühende Rapspflanzen mit den gleichen Werten für einzelne Parameter beschreiben lassen, ist allerdings ein Hinweis darauf, daß sich die Limitierung dieser Emissionen durch einen gemeinsamen Schritt nicht signifikant ändert. Umgekehrt folgt aber, daß Raps aufgrund der DMAPP-Limitierung ein Spezialfall ist, eine Beschreibung der Emissionen von blühenden und nicht blühenden Pflanzen muß nicht immer mit einem identischen Parametersatz möglich sein.

Unter der Voraussetzung, daß Raps keine oder nur vernachlässigbar kleine Pools aufweist, läßt sich die Verzweigung δ des als CO_2 assimilierten Kohlenstoffs (Φ_{CO_2}) in die Biosynthese der Terpene (Φ_T , Isopren, Mono- und Sesquiterpene) untersuchen.

$$\delta = \frac{\sum_i \Phi_T^i \cdot C_i}{\Phi_{\text{CO}_2}} \quad (6.14)$$

C_i = Anzahl Kohlenstoffatome der Substanz i

Dieses Verhältnis beschreibt dann die Bildung von Terpenen aus assimiliertem CO_2 in Abhängigkeit der Temperatur und PAR (s. auch Abbildung 6.3).

Es stellt keine Konstante dar, sondern ist oberhalb des PAR-Kompensationspunktes der Photosynthese temperaturabhängig. Die Daten für δ zeigen deutlich eine alleinige Abhängigkeit von der Temperatur, da sich die Werte für gleiche Temperaturen aber verschiedene PAR nur geringfügig unterscheiden (maximal um 11 %), während bei Mittelungen über alle Temperaturen bei PAR = const. Standardabweichungen von 30 % bis mehr als 40 % auftreten.

Die Abhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses δ von der Temperatur für verschiedene PAR wird in Abbildung 6.4 verdeutlicht.

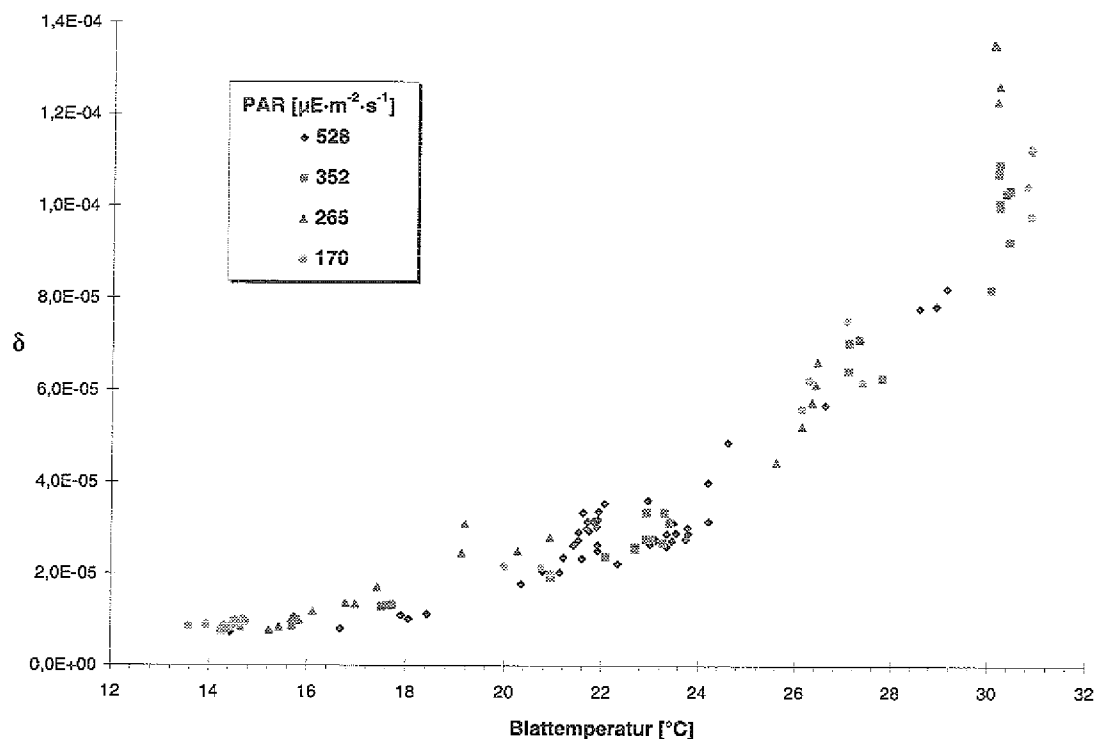


Abbildung 6.4: Abhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses δ für verschiedene PAR von der Temperatur.

Diese Abhängigkeit der Monoterpenemissionen von der CO_2 -Aufnahme bei einer bekannten Temperatur erlaubt Abschätzungen von Emissionen der Summe der Terpene. Bei bekannter CO_2 -Aufnahme und bekannter Blattemperatur lässt sich für den Spezialfall Raps über das Verzweigungsverhältnis δ die Emission der Summe der Monoterpene berechnen.

δ lässt sich an Kiefern oder Sonnenblumen nicht untersuchen, da diese, im Gegensatz zu Rapspflanzen, Pools für Terpene aufweisen. Emissionen aus Pools tragen bei Kiefern nach der bisherigen Modellvorstellung zu etwa 60 bis 80 % zur Gesamtemission der jeweiligen Terpene bei.

6.4 Bedeutung landwirtschaftlicher Pflanzenspezies für regionale Modelle zur Oxidantienbildung

Daß es sich bei den hier untersuchten landwirtschaftlichen Pflanzenspezies Weizen, Mais und Ackerbohne um schwache Emittenten terpenoider Kohlenwasserstoffe handelt, ist im Hinblick auf Hochrechnungen der Emissionen zur Beurteilung der Bedeutung für die troposphärische Oxidantienbildung von Interesse. In den vergangenen Jahren wurden solche Daten zur Emission landwirtschaftlicher Pflanzen für Modelle zur Luftqualität speziell in den USA (für Weizen, Mais und Sojabohnen) gefordert (z. B. GERON ET AL., 1994). Dieses Interesse gilt insbesondere auch für die Europäischen Union (EU), da Mais und vor allem auch Weizen mit einer Anbaufläche von 4,2 Millionen ha bzw. 13,8 Millionen ha (Weich- und Hartweizen) zu den bedeutendsten Getreidearten gehören (EUROPÄISCHE KOMMISSION, 1997).

An Weizen (*Triticum aestivum* cv. Bandit und cv. Heaven) wurde unter streßfreien Bedingungen nur ein oxygeniertes Monoterpen detektiert, das in Mischungsverhältnissen von weniger als 5 ppt vorlag. Das entspricht einer Emissionsrate von maximal etwa $6 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Kammerfluß 20 L/min, Blattfläche 1100 cm^2) bzw. etwa $6 \cdot 10^{-16} \text{ mol(C)} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Ein Weizenfeld einer Größe von einem ha emittiert bei einem Blattflächenindex (LAI) von 3 demnach ca. $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol(C)} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Zum Vergleich ergeben sich für Kiefern unter streßfreien Bedingungen Monoterpenemissionen (etwa 80 % der Gesamtemissionen) von etwa $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $1 \cdot 10^{-13} \text{ mol(C)} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Für einen ha Kiefernwald mit einem LAI von 3 (GERON ET AL., 1994) ergibt sich für die Summe der Monoterpene eine Menge von $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol(C)} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, eine ca. 160-fach größere Menge als für die gleiche Anbaufläche Weizen.

Mais (*Zea mays* L.) ist wie Weizen unter streßfreien Bedingungen ein sehr schwacher Emittent. Auch der Einfluß der Ozonexposition auf die Terpenemissionen ist als gering einzustufen (s. Abbildung 5.12), wenn induzierte Emissionen auch zu einer Emission führen, wie sie durch Mais unter streßfreien Bedingungen nur über einen Zeitraum von mehreren Tagen erfolgt.

6.5 Einfluß von Stressoren auf die Emissionen von Terpenen

Stressoren, wie hohe Temperaturen, Expositionen mit Ozon, mechanische Verletzungen sowie Nährstoffmangel und Herbivoren- und Pathogenbefall können erheblichen Einfluß auf die Emissionen der Terpene haben. Es kann sowohl zu Erhöhungen als auch zu Erniedrigungen oder auch zu Änderungen der Verteilung der emittierten VOCs kommen.

Die Emissionsraten der Monoterpene waren bei Raps unter streßfreien Bedingungen stets hoch korreliert (vgl. Abschnitt 5.1.1.1). Es soll untersucht werden, ob die O_3 -Exposition einen Einfluß auf die Verhältnisse der Monoterpene untereinander hat, d. h. ob die

Steigungen der doppelt-logarithmischen Auftragungen auch nach bzw. während einer Ozonexposition noch nahe bei Eins liegen.

Die folgende Tabelle 6.5 zeigt die Parameter der doppelt-logarithmischen Auftragung der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens zwischen den Experimenten R5-O und R5O-II.

Tabelle 6.5: Parameter der doppelt-logarithmischen Auftragungen der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens für $PAR = 430 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ (Temperaturbereich: 20,7 - 36,9 °C) zwischen zwei Ozonexpositionen (Experimente R5-O und R5O-II). Die Fehlergrenzen werden durch den Fehler in der Steigung Δm für die Regression gegeben. r^2 bezeichnet das Bestimmtheitsmaß.

Substanz	$m \pm \Delta m; N = 45$	r^2
α -Thujen	$1,132 \pm 0,030$	0,97
Sabinen	$1,010 \pm 0,026$	0,97
Myrcen	$1,069 \pm 0,044$	0,92
β -Pinen	$1,057 \pm 0,075$	0,77
Limonen	$1,040 \pm 0,029$	0,96
1,8-Cineol	$0,891 \pm 0,029$	0,95
γ -Terpinen	$1,069 \pm 0,095$	0,64
β -Elemen	$1,771 \pm 0,124$	0,78

Die zwischen den Ozonexpositionen gefundenen Verhältnisse der Substanzen untereinander unterscheiden sich nicht sehr von denen vor der Ozonexposition (vgl. Tabelle 17.5 im Anhang 17.1.4). Für β -Pinen, γ -Terpinen und β -Elemen werden hier schlechtere Korrelationen gefunden, aber von der Steigung von 1 weichen nur 1,8-Cineol und β -Elemen außerhalb der Fehlergrenzen ab. Für β -Elemen wurde bereits in Abschnitt 5.1.1.1 darauf hingewiesen, daß die Daten weniger belastbar sind und auch durch andere Parameter als ausschließlich PAR und Temperatur beeinflusst zu werden scheinen.

In Experiment R4-O bzw. R4-OII wurde ein katalytischer Scrubber (MnO_2 -Netze, vgl. Kapitel 3.7.6) zur Ozonzerstörung genutzt. Es zeigte sich, daß der Scrubber die Konzentrationen einzelner Substanzen verringerte, wodurch sich die Verhältnisse der Emissionsraten der Substanzen gegenüber den, während des Experimentes zur PAR- und Temperaturabhängigkeit (Experiment R4-L) gefundenen, änderten. Dieser Scrubber wurde bereits etwa 12 Stunden vor der Ozonexposition in die Probenahmeleitung eingesetzt. Abbildung 6.5 zeigt eine Auftragung der Emissionsraten des Sabinens und Limonens gegen die des α -Pinens vor und während einer Ozonexposition unter Nutzung dieses Scrubbers.

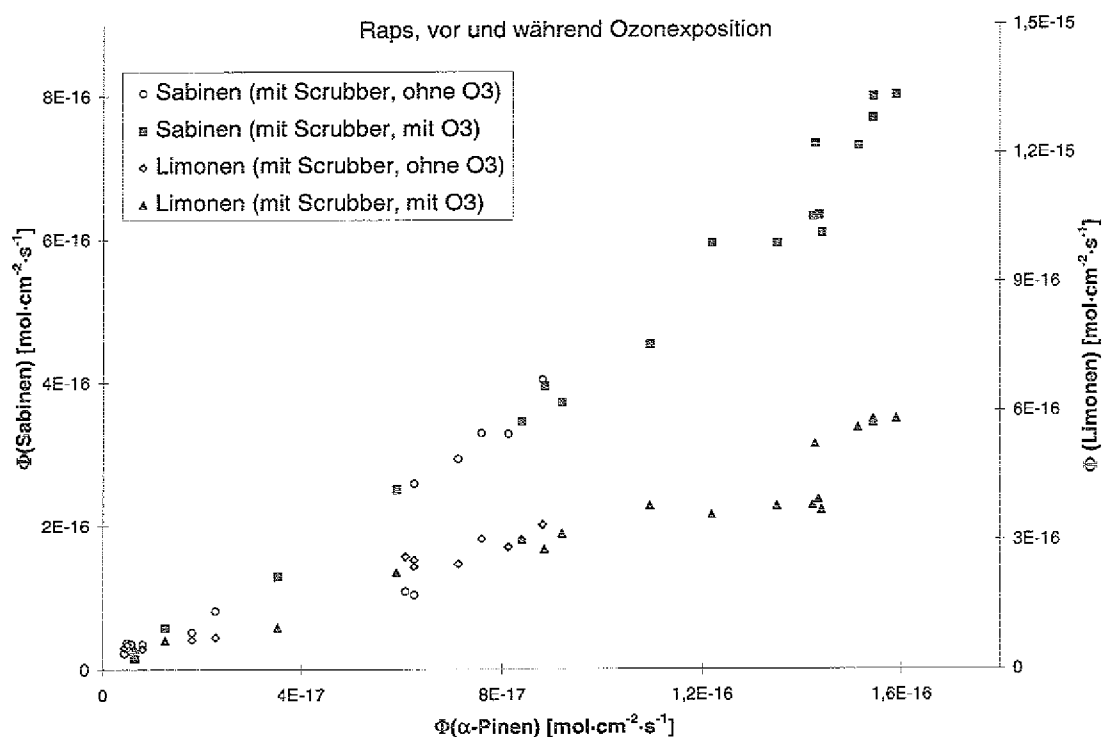


Abbildung 6.5: Auftragung der Emissionsraten des Sabinens (linke Ordinate) und Limonens (rechte Ordinate) gegen die des α -Pinens vor und während einer Ozonexposition (Experiment R4-O). Die offenen Symbole sind jeweils Messungen mit Scrubber aber ohne Ozon, die geschlossenen mit Scrubber und mit Ozon.

Die Abbildung zeigt, daß die Steigungen der Auftragung der Emissionsraten des Sabinens und Limonens vor und während der Ozonexposition (jeweils mit Scrubber) nicht unterschiedlich sind, d. h. die lineare Abhängigkeit der Terpene untereinander ist auch unter Ozonexposition gegeben. Der Scrubber zur Ozonzerstörung kann allerdings die absoluten Emissionsraten und somit die Verhältnisse der Substanzen untereinander verändern.

Die Steigungen der doppelt-logarithmischen Auftragungen der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens während der Ozonexpositionen der Experimente R5-O und R5-OII mit etwa 40 bis 185 ppb O₃ sind in Tabelle 17.8 im Anhang 17.1.4 zusammengestellt.

Entsprechend der Erniedrigung der Flußdichten der Monoterpene und der Netto-Photosyntheserate (Abbildung 5.8) liegt es nahe, auch das Verzweungsverhältnis δ unter Exposition mit Ozon zu untersuchen. Abbildung 6.6 zeigt den Verlauf von δ für Experiment R4-OII vor und während einer Exposition mit 130 bis 170 ppb Ozon.

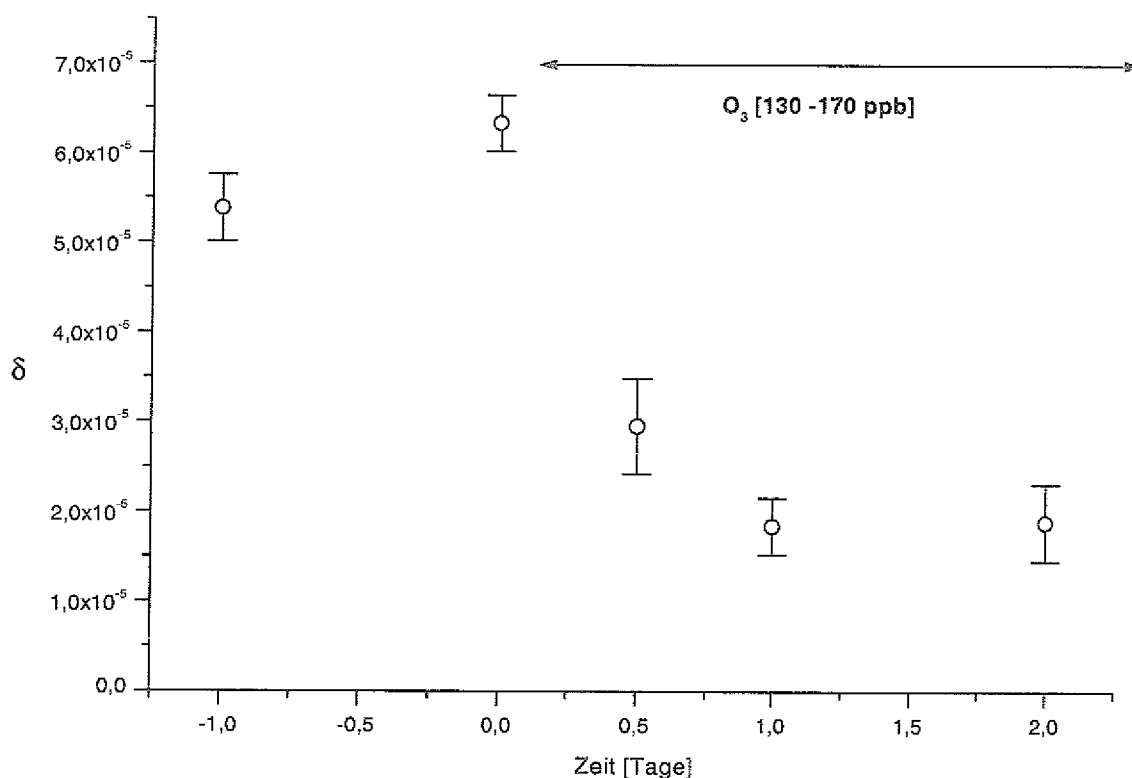


Abbildung 6.6: Einfluß der Exposition mit 130 bis 170 ppb O_3 (ca. 80 Stunden) auf das Verzweigungsverhältnis δ für Experiment R4-OII. Die Abszisse ist auf den Beginn der O_3 -Exposition bei $t = 0$ skaliert. Die Daten der Terpene wurden bezüglich der Gasphasenverluste mit O_3 korrigiert und gelten alle für eine PAR von $430 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$. Der Temperaturbereich der Messungen lag bei $27 - 31^\circ C$. δ kann entsprechend der Temperaturabhängigkeit (s. Abbildung 6.4) korrigiert werden, die Abweichungen von δ liegen in der hier gezeigten Abbildung aber im Bereich der Standardabweichungen.

Die Abbildung zeigt die bezüglich des Gasphasenverlustes der Terpene mit Ozon korrigierten Daten für δ für eine PAR von $430 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ in Form von Mittelwerten über jeweils halbe Tage. Es zeigt sich eine Abnahme des Verzweigungsverhältnisses δ für Experiment R4O-II unter Exposition mit 130 bis 170 ppb Ozon. Dies ist gleichbedeutend damit, daß weniger des photosynthetisch gebundenen CO_2 in Form der Monoterpene re-emittiert wird.

Anhand der Daten der Experimentes R5-O und R5-OII zur Ozonexposition von vier Rapspflanzen soll der Einfluß verschiedener Ozonkonzentrationen auf das Verzweigungsverhältnis δ noch einmal weiter untersucht werden. Tabelle 6.6 stellt die temperaturkorrigierten und bezüglich der Gasphasenverluste durch die Reaktion mit Ozon korrigierten Verzweigungsquotienten für die Experimente R5-O und R5-OII in ihrer zeitlichen Abfolge zusammen.

Tabelle 6.6: Tabelle zum Verzweigungsquotienten δ während der Ozonexpositionen der Experimente R5-O ($t = 55$ h) und R5-OII ($t = 34$ h, letzte Zeile). Die Daten gelten alle für $PAR = 430 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ und sind auf $21^\circ C$ normiert (Temperaturbereich $20,7 - 36,9^\circ C$). Die Daten sind zeilenweise in der Reihenfolge ihrer Durchführung geordnet.

Versuch	T [$^\circ C$]	O ₃ [ppb]	N	δ	σ	σ [%]
R5-O	21	0	1	9,28E-06	----	----
	21	40	12	8,84E-06	3,97E-07	4,49
	21	63	3	9,03E-06	2,10E-07	2,33
	21	128	9	9,88E-06	3,78E-07	3,83
	21	0	45	1,04E-05	1,54E-06	14,86
R5-OII	21	173	21	5,49E-06	5,82E-07	10,60

Die letzte Zeile in Tabelle 6.6 (Experiment R5-OII) deutet wie schon in Abbildung 6.6 eine Verringerung von δ an, die wie in Abbildung 5.8 zu sehen war mit einer Halbierung der Netto-Photosyntheserate einherging.

Bisher kann keine Schwelle für eine Ozonkonzentration bestimmt werden, bei der es zu einer Verringerung der Netto-Photosyntheserate kommt, da dieser Effekt in einem Experiment (R4-OII, s. Abbildung 6.6) beobachtet wurde, in einem anderen (R5-OII, s. Tabelle 6.6) bei ähnlichen O₃-Konzentrationen jedoch nicht.

Da die Monoterpenemissionen auch unter bzw. während der Ozonexposition gut miteinander korreliert sind, obwohl δ stark erniedrigt wurde, muß ein gemeinsamer Prozeß für die Verringerung von δ bzw. die Erniedrigung der Terpenemissionen verantwortlich sein. Da die Emissionen durch die Verfügbarkeit von DMAPP limitiert sind, muß ein Teil der Wirkung des Ozons auf die Biosynthese der Terpene bei Schritten bis zur Bildung von DMAPP liegen.

Tabakpflanzen emittieren sowohl unter Ozonexposition (beide Varietäten) als auch mit einer zeitlichen Verzögerung von etwa 20 Stunden (nur Bel W3) nach Ozonexposition große Mengen an Sesquiterpenen (vgl. Abbildung 5.10). Diese dienen als Phytoalexine. Nach einem Pathogenbefall, der hier durch Infiltration mit Bakterien (*Pseudomonas syringae* pv. *syringae*) simuliert wurde, kommt es ebenfalls zur Emission der Phytoalexine. Der zeitliche Verlauf der Emissionen ist dabei dem einer O₃-Exposition sehr ähnlich (Abbildung 5.14). Für Tomatenpflanzen der Varietät Roma wurde eine ähnliche Reaktion auf die O₃-Exposition gefunden (s. Abbildung 5.13), wie für Tabakpflanzen der Varietät Bel W3. Auch hier kam es bereits während der O₃-Exposition und am darauffolgenden Morgen zu einer stark erhöhten Emission von Terpenen. Im Gegensatz zum Tabak Bel W3 emittieren die Tomaten nicht ausschließlich Sesquiterpen-Phytoalexine, sondern hauptsächlich Monoterpenkomponenten (vgl. Abschnitt 5.2.1.3) und Substanzen anderer Biosyntheseweige.

Sesquiterpene werden durch die Pflanzen nach einer Ozonexposition als Phytoalexine aktiv emittiert. Solch zeitliche Verläufe sind mit den bisher bekannten Algorithmen zur Monoterpenemission nicht zu beschreiben.

Mechanische Verletzungen führten bei den untersuchten Spezies bezüglich der Emission von VOCs des Mevalonatweges zu recht verschiedenen Ergebnissen. Für Sonnenblumen, die auf Verletzungen wie auf Ozonexpositionen reagieren (SCHUH ET AL.,

1996), wurde eine Erhöhung der Emissionen der Terpene beobachtet, wie sie sonst nur bei Tomaten gefunden wurde. Alle anderen Spezies zeigten keinen Einfluß mechanischer Verletzung auf die Emissionen von Terpenoiden. Auffällig ist, daß die beiden Spezies, die Drüsenhaare aufweisen (Sonnenblume und Tomate), im Anschluß an eine Verletzung Monoterpene emittieren. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Monoterpene von den Pflanzen in den Drüsenhaaren gespeichert werden und bei der Verletzung plötzlich freigesetzt werden.

Auch die Nährstoffverfügbarkeit kann einen erheblichen Einfluß auf die Emission biogener VOCs durch Pflanzen haben. SCHUH ET AL. (1996) zeigten dies am Beispiel der Terpenemission einer Sonnenblume. Ein ähnliches Experiment an einer Rapspflanze (R1-N) unter Nährstoffmangel zeigte kein so deutliches Ergebnis (vgl. Abbildung 5.15). Eine stufenweise Reduzierung des Nitratgehaltes von 0,75 mM auf 0 mM zeigte bezüglich des Verzweungsverhältnisses δ im Rahmen der Fehler keinen deutlichen Einfluß. Abbildung 6.7 zeigt δ für dieses Experiment (R1-N) über einen Zeitraum von mehr als etwa zwei Wochen, während dessen der Nitratgehalt der Nährlösung stufenweise reduziert wurde.

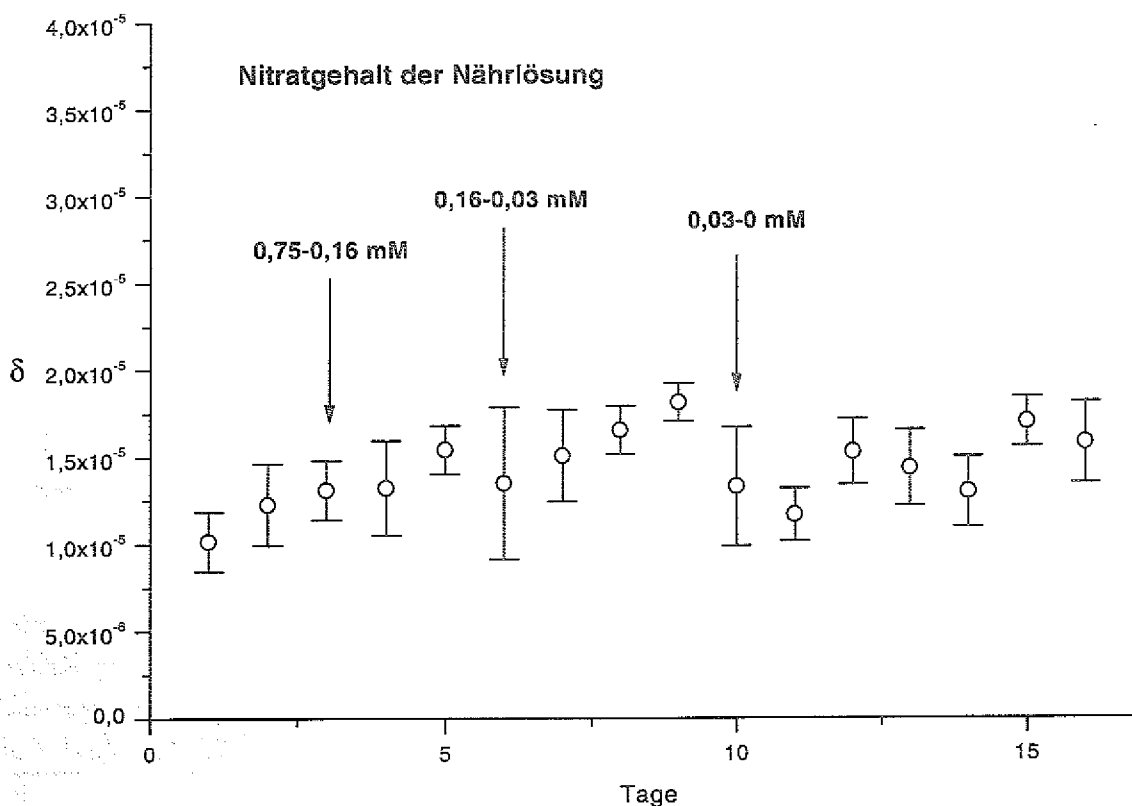


Abbildung 6.7: Einfluß der schrittweisen Reduzierung des Nitratgehaltes der Nährlösung (0,75-0 mM) auf δ im Experiment R1-N. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte und ihre Standardabweichung über die Dauer der Beleuchtungsphase.

Im Rahmen der Schwankungen der Mittelwerte hat die Reduzierung des Nitratgehaltes keinen signifikanten Einfluß auf δ .

6.6 Einfluß der Emission von VOCs nach O₃-Expositionen und Pathogenbefall auf die Pflanze

Da Ozon schnell mit olefinischen Substanzen reagieren kann, wurde ein Zusammenhang zwischen der Empfindlichkeit von Pflanzen gegenüber einer Ozonexpositionen und der bekannten Emission von Streßethylen vermutet, da die Reaktion des Ozons mit endogenen VOCs zur Bildung phytotoxischer Verbindungen in der Pflanze führen kann (MEHLHORN & WELLBURN, 1987). Die Hypothese, daß die Nekrosenbildung durch Reaktionen von O₃ mit olefinischen VOCs herrühren kann, wurde durch die Detektion von Hydroperoxiden in den Blättern VOC-emittierender Pflanzen im Anschluß an eine O₃-Exposition unterstützt (HEWITT ET AL., 1990). Speziell Sesquiterpene können noch deutlich schneller mit Ozon reagieren als Ethylen (ATKINSON, 1997; vgl. Tabelle 2.1). Daher ist es denkbar, daß die erhöhten Emissionen, wie sie während und nach der Exposition von Tabakpflanzen, speziell der Varietät Bel W3, mit O₃ gefunden wurden, in den Mechanismus eingebunden sind, über den die Pflanzen geschädigt werden.

Anhand der hier durchgeführten Experimente kann nicht entschieden werden, wo die Peroxide produziert werden. Zunächst kann nur eine Bildung der Peroxide in der Gasphase des substomatären Hohlraums ausgeschlossen werden, da die Aufenthaltszeit der Substanzen im substomatären Hohlraum zu gering ist. Nimmt man einen über die Wurzel des Verhältnisses der Molmassen abgeschätzten Diffusionskoeffizienten (s. auch Gleichung 3.16) für ein Sesquiterpen und den substomatären Hohlraum als eine von Zellwänden umgebene Kugel eines Durchmessers von 100 µm an, so läßt sich nach dem FICKSchen Gesetz berechnen, daß dieses Sesquiterpen innerhalb von 30 Millisekunden auf eine Wand trifft. Nimmt man ferner das Stomatum als ein Loch einer Fläche von 2 % der Kugel an, so ergibt sich bei statistischer Diffusion für die Verweilzeit des Sesquiterpens im substomatären Hohlraum eine Obergrenze von 1,5 Sekunden. Verwendet man einen Maximalwert des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von $1,2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($k_{\text{Caryophyllen}}$) für die Reaktion eines Sesquiterpens mit O₃ und eine O₃-Konzentration von 50 ppb im substomatären Hohlraum, so kann nur weniger als 4 % des Sesquiterpens mit O₃ im substomatären Hohlraum abreagieren.

Die Bildungsrate von Peroxiden wurde für eine Reihe von Monoterpenen untersucht (BECKER ET AL., 1990; HEWITT & KOK, 1991; ATKINSON & ASCHMANN, 1993b). Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten mit O₃ sind aber in der Regel deutlich geringer als für ein Sesquiterpen. Daher kann vermutet werden, daß die Menge in der Gasphase des substomatären Hohlraums gebildeter Peroxide auch für diese Substanzen vernachlässigbar ist.

Entstehen Peroxide durch Reaktionen im extrazellulären Wasser in der flüssigen Phase, so ist es aufgrund ihrer hohen Löslichkeit unwahrscheinlich, daß es zu Emissionen signifikanter Mengen der Peroxide kommt. Wenn größere Mengen an Peroxiden in der Umgebung von Pflanzen gemessen werden, kann daher geschlossen werden, daß sie durch Gasphasenreaktionen außerhalb der Pflanze entstehen. Die erhöhte Emission von

VOCs durch Pflanzen im Anschluß an eine O₃-Exposition kann entsprechend zu einer erhöhten Produktion organischer Peroxide in der, die Pflanze umgebenden, Gasphase beitragen.

Die Toxizität aus der Gasphase aufgenommener Peroxide für die Pflanze wurde von *POLLE UND JUNKERMANN* (1994) diskutiert. Die Autoren glauben, daß Peroxide, wie Hydroxymethylhydroperoxid, die in der Umgebung der Pflanze entstehen, und von ihr aufgenommen werden, die Peroxidaseaktivität im Apoplasten beeinträchtigen können. *JUNKERMANN UND POLLE* (1997) zeigten durch Feldmessungen an Steineichen (*Quercus ilex*) und Kiefern (*Pinus pinea*) im Rahmen des BEMA (Biogenic Emissions in the Mediterranean Area)-Projektes, daß eine Antikorrelation zwischen der Peroxidaseaktivität und der Gasphasenkonzentration von Photooxidantien (Ozon und Peroxiden) besteht. Bei einer steigender Gasphasenkonzentration von Hydroxyhydroperoxiden in der Umgebungsluft, kam es zu einem starken Rückgang der Peroxidaseaktivität.

7 Ergebnisse zu oxygenierten VOCs des LOX-Zweiges

Die flüchtigen Produkte des LOX-Zweiges werden mit Ausnahme des Hexanals unter streßfreien Bedingungen von keiner der untersuchten Pflanzenspezies in signifikanten Mengen emittiert. Unter O₃-Exposition, bei Verletzung oder Herbivoren- und Pathogenbefall kann das Enzymsystem aber induziert werden.

Die Experimente zur Emission von Produkten des LOX-Zweiges, wie Versuche zur Verletzung oder dem schlagartigen Abschalten der gesamten Beleuchtung zeigten, wie auch einige Experimente zur Ozonexposition, die zur Emission von VOCs des LOX-Zweiges führten, daß neben den in der Literatur beschriebenen VOCs (vgl. Abschnitt 2.3.1 und Tabelle 2.4) weitere VOCs in den Proben gefunden werden, die offensichtlich in Zusammenhang mit dem LOX-Zweig stehen. Einige Substanzen sind bereits in Tabelle 4.2 für verschiedene Pflanzenspezies aufgeführt, hier sollen aber noch einmal alle VOCs, die mit dem LOX-Zweig in Verbindung zu stehen scheinen, zusammenfassend dargestellt werden (Tabelle 7.1).

Tabelle 7.1: Übersicht über die in dieser Arbeit gefundenen Substanzen, die mit dem LOX-Zweig in Zusammenhang stehen oder zu stehen scheinen.

Substanz	
Aldehyde	Alkohole
Hexanal	1-Penten-3-ol *
(Z)-3-Hexenal *	(Z)- o. (E)-2-Penten-1-ol *
(E)-2-Hexenal	(E)-3-Hexenol
(E, E)-2,4-Hexadienal	(Z)-3-Hexenol
Hexadienal-Isomer *	1-Hexanol
Ester	Alkene
Hexylacetat	1,2-Pentadien *
Hexenylacetat-Isomer*	1,3-Pentadien *
(Z)-3-Hexenylacetat	Furane
(Z)-3-Hexenylbutanoat *	2-Ethylfuran *
(E)-3-Hexenylbutanoat *	5-Ethyl-2(5H)-Furanon *

* = nicht positiv identifiziert

7.1 Experimente unter dem Einfluß von Streßfaktoren

7.1.1 Experimente zur Ozonexposition

Auf die Veränderung der Emissionen als Folge einer Ozonexposition wurden alle in dieser Arbeit untersuchten Pflanzenspezies mit Ausnahme von Weizen und Ackerbohne untersucht.

7.1.1.1 Experimente zur Ozonexposition an Raps, Sonnenblume, Kiefer und Fichte

Bei der Ozonbelastung von Rapspflanzen konnten keine flüchtigen Produkte des LOX-Zweiges beobachtet werden. Es wurden auch keine Nekrosen in Folge der O_3 -Belastung gebildet, d. h. es kam zu keiner HR. Auch im Experiment SB1- ^{13}C bzw. SB1-O zur Exposition einer Sonnenblume mit Ozon (etwa 40 ppb während der Tagstunden) und bei der Exposition von Kiefern mit Ozon in Mischungsverhältnissen bis zu etwa 90 ppb (Experiment K2-O) wurden keine signifikant erhöhten Emissionen von Produkten des LOX-Zweiges gefunden, die eindeutig auf die Ozonexposition zurückzuführen sind. Die Proben, die an der Fichte auf dem Schauinsland bei Freiburg gezogen wurden, enthielten teils prominente Vertreter ((Z)-3-Hexenol, (Z)-3-Hexenylacetat) der VOCs des LOX-Zweiges. Da diese Experimente nicht unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt wurden, läßt sich nicht zuordnen wodurch diese Emissionen ausgelöst wurden.

7.1.1.2 Experimente zur Ozonexposition an Tabak, Mais und Tomate

Die ozontolerante Varietät Bel B emittiert als Folge einer Ozonbelastung mit etwa 170 ppb O_3 keine VOCs des LOX-Zweiges. Die Varietät Bel W3 reagiert auf die Ozonexposition mit einer HR. Die Ozonexposition führt nach einer Zeit von etwa 8 Stunden zu einer Emission von VOCs des LOX-Zweiges. Bereits am Morgen nach der Exposition sind punktförmige Nekrosen auf den Blättern. Die Emission der flüchtigen LOX-Produkte steht vermutlich im Zusammenhang zu der HR. Die Emissionsraten einiger LOX-Produkte kurz vor der Ozonexposition und 24 Stunden nach der Ozonexposition von Tabakpflanzen der Varietäten Bel W3 und Bel B zeigt Tabelle 7.2.

Tabelle 7.2: Emissionsraten einiger flüchtiger VOCs des LOX-Zweiges kurz vor und etwa 24 Stunden nach Exposition von Tabakpflanzen der Varietäten Bel W3 (TW2-V) und Bel B (TB2-V) mit O_3 .

Tabakkultivar Substanz	Bel W3		Bel B	
	Φ_{VOC} 2 h vor O_3 [10^{-16} mol·cm $^{-2}$ ·s $^{-1}$]	Φ_{VOC} 24 h nach O_3 [10^{-16} mol·cm $^{-2}$ ·s $^{-1}$]	Φ_{VOC} 1 h vor O_3 [10^{-16} mol·cm $^{-2}$ ·s $^{-1}$]	Φ_{VOC} 24 h nach O_3 [10^{-16} mol·cm $^{-2}$ ·s $^{-1}$]
(Z)-3-Hexenal*	1,6	49,3	< 0,3	< 0,3
n-Hexanal	3,7	6,5	8,1	6,9
(Z)-3-Hexenol	10,3	180	< 0,3	< 0,3
(E)-2-Hexenal	< 0,5	10,7	< 0,4	< 0,4
1-Hexanol	< 0,3	2,3	< 0,3	< 0,3
Hexadienal-Isomer*	< 0,3	0,8	< 0,3	< 0,3
(E,E)-2,4-Hexadienal	< 0,3	1,5	< 0,3	< 0,3
(Z)-3-Hexenylacetat	0,6	32,3	< 0,3	< 0,3

* = nicht positiv identifiziert

Im Falle des Bel W3 sind selbst 24 Stunden nach der Ozonexposition noch stark erhöhte Emissionsraten der VOCs des LOX-Zweiges erkennbar, während im Falle des Bel B keine erhöhten Emissionsraten dieser VOCs feststellbar sind. Die folgende Abbildung 7.1 zeigt den auf den Beginn der Ozonexposition skalierten Verlauf einiger flüchtiger C_6 -VOCs und eines Esters im Anschluß an die Ozonexposition.

7.1 Experimente unter dem Einfluß von Streßfaktoren

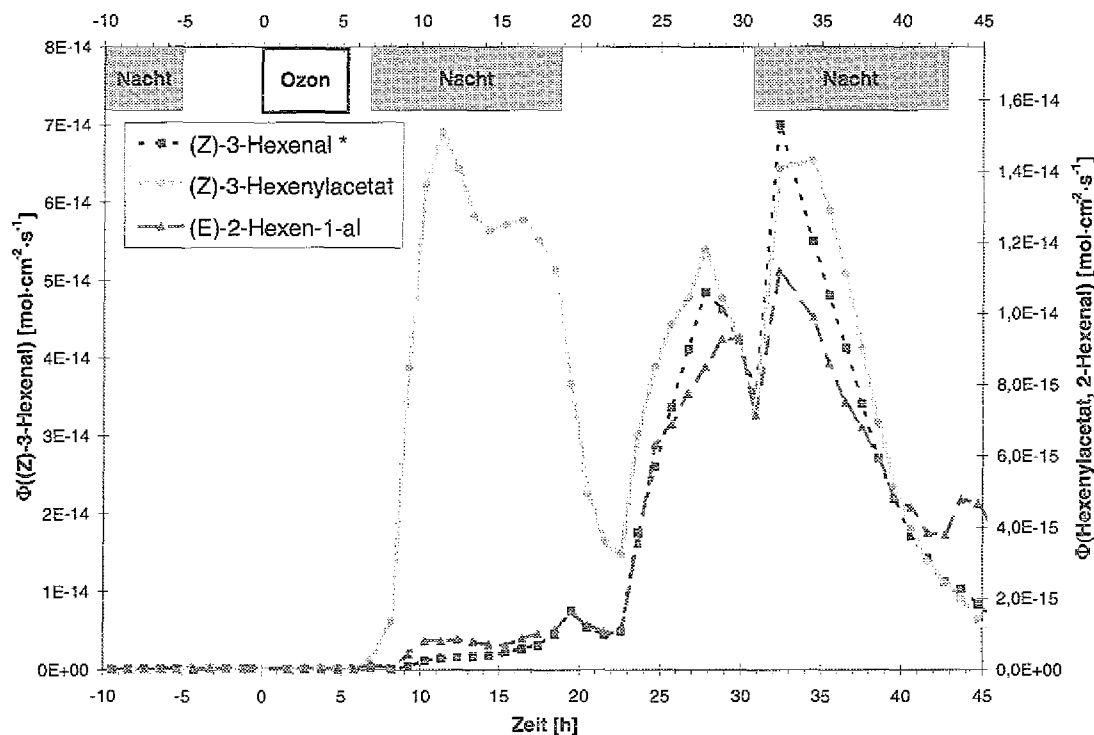


Abbildung 7.1: Verlauf der Emissionsraten zweier isomerer C_6 -VOCs und eines C_6 -Esters des LOX-Zweiges nach Ozonexposition von Tabak Bel W3 (Experiment TW2-O). Die Abszisse ist auf den Beginn der O_3 -Exposition bei $t = 0$ h (Ende bei ca. $t = 5$ h) skaliert.

In Abbildung 7.1 ist deutlich der im Rahmen der Zeitauflösung gleiche Verlauf der Hexenale und des Esters zu sehen. Nach etwa 7 - 8 Stunden kommt es zu erhöhten Emissionen aller dargestellten Substanzen. Während die Emissionen des Hexenols (nicht dargestellt) und seines Esters die ganze Dunkelphase hindurch abnehmen, bleiben die Emissionen der Hexenale stabil oder steigen weiter leicht an. Nach Einschalten der Beleuchtung nehmen die Emissionen aller Komponenten zunächst für etwa 4 Stunden ab und steigen dann einige Stunden an und fallen erneut ab bis die Beleuchtung am Abend wieder abgeschaltet wird, wodurch die Emissionen aller Komponenten steil ansteigen. Auffällig ist, daß sich die Verhältnisse der Substanzen zueinander während des Experimentes offensichtlich ändern. Am Tag nach der Ozonexposition und in der darauffolgenden Nacht ist das Verhältnis des Hexenols und seines Esters deutlich kleiner als während der ersten Nacht nach Exposition. Scheinbar existieren zwischen den Substanzen Gleichgewichte, deren Kinetik nicht einfach zu überblicken ist.

Abbildung 7.2 zeigt den Verlauf dreier weiterer VOCs des LOX-Zweiges nach Ozonexposition am Beispiel des Experimentes TW2-O. Die Komponenten 1-Penten-3-ol und ein Isomer des 2-Pentenols wurden bisher nicht positiv identifiziert. Die Identifizierung beruht auf dem Vergleich der Massenspektren mit denen einer kommerziellen Bibliothek (NIST, 1992).

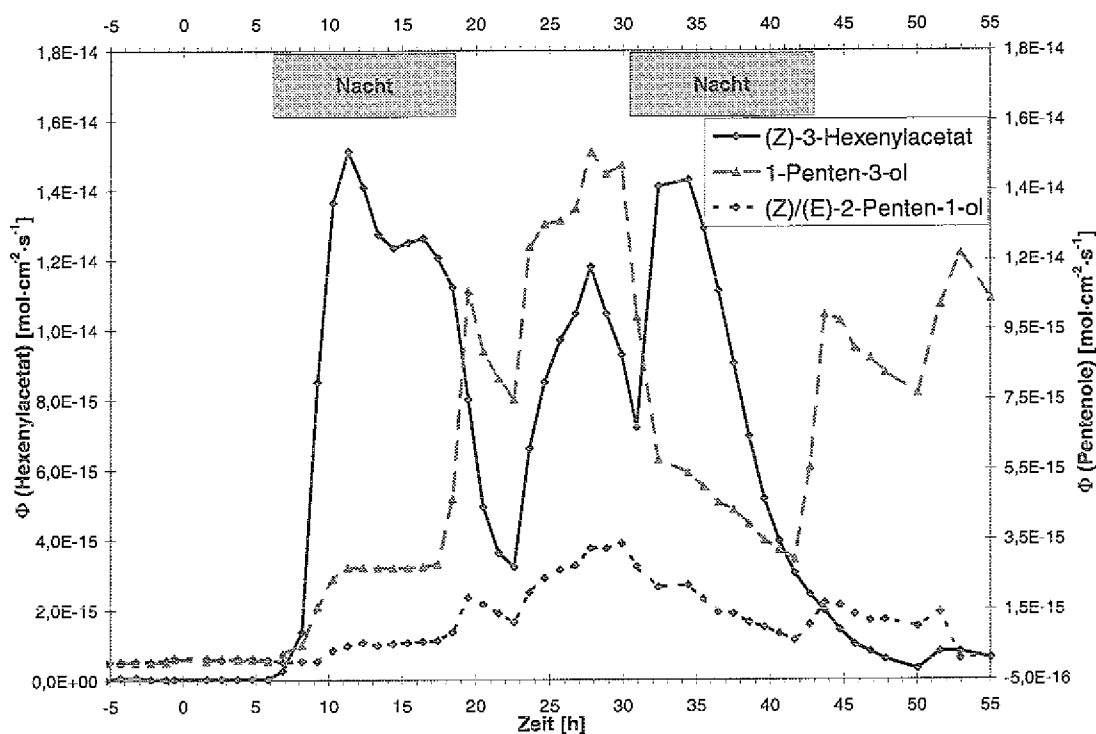


Abbildung 7.2: Verlauf der Emissionsraten der Substanzen (Z)-3-Hexenylacetat (linke Ordinate), 1-Penten-3-ol und eines Isomers des 2-Pentenols (rechte Ordinate) auf einer relativen Zeitskala, die auf den Beginn der Ozonexposition (0 - 5 h) skaliert wurde.

Etwa sieben Stunden nach Beginn der Exposition mit Ozon war die Beleuchtung vollständig abgeschaltet. In dem nächsten Chromatogramm etwa 8 Stunden nach Beginn der Exposition erfolgt, wie in Abbildung 7.2 zu sehen ist, eine sprunghafte Erhöhung der Emissionen der Komponenten. Interessant sind dabei die Erhöhungen des 1-Penten-3-ols und des 2-Pentenols, die mit dem Absinken der Emissionen des Hexenylacetats nach etwa 17 Stunden einhergehen. Nachdem die Beleuchtungsphase am nächsten Morgen beginnt, sinken die Emissionen der beiden Komponenten für einige Stunden zunächst ab, bevor sie bis zum Abschalten der Beleuchtung wieder ansteigen. Jetzt kommt es erneut zu einer Erhöhung der Emissionsraten des Hexenylacetats und der beschriebene Verlauf der ersten Nacht nach Ozonexposition wiederholt sich wieder. Die Emissionsraten der Produkte des LOX-Zweiges bleiben über mehrere Tage erhöht.

Etwa zwei Tage vor Beginn der Ozonexposition war im Experiment TW2-O die Temperatur der Expositions-kammer bis auf etwa 50 °C gestiegen. Daher kann hier nicht ausgeschlossen werden, daß einige Enzymsysteme nicht voll aktiv waren.

Die Ozonexposition von sieben Maispflanzen in einem Einzelexperiment führte ähnlich wie beim Tabak Bel W3 zu einer Induktion der Emission von VOCs des LOX-Zweiges in der auf die Exposition folgenden Nacht. Die erhöhten Emissionen konnten in Folge der O₃-Exposition über einen Zeitraum von mehreren Tagen beobachtet werden.

Bei den untersuchten Tomaten der Varietät Roma konnte als einziger untersuchter Spezies eine signifikante Emission von (E)-2-Hexenal unter scheinbar streßfreien Bedingungen beobachtet werden. Auf die O₃-Exposition reagierten die Tomaten ähnlich wie

Tabak Bel W3 und Mais. In der Nacht nach der Exposition der Pflanzen mit O₃ kam es zu einer starken Emission von VOCs des LOX-Zweiges. Die induzierten Emissionen waren wie auch bei den Experimenten an Tabak Bel W3 und Mais über mehrere Tage zu beobachten.

7.1.2 Experimente zur Verletzung

Experimente zur mechanischen Verletzung durch Schmirgeln und das Abschneiden von Blättern wurden an Raps, Tabak und Tomate durchgeführt.

7.1.2.1 Experimente zur Verletzung an Raps

Die Verletzung von Rapspflanzen durch Abschneiden von Blättern oder Schmirgeln von Blättern mit Schmirgelpapier führte ebenfalls zu Emissionen verschiedener Komponenten des LOX-Zweiges. Dabei zeigte sich, daß das Schmirgeln von Blättern einen größeren Einfluß als das Abschneiden von Blättern hat. In dem Einzelexperiment R3-V wurde in dem Chromatogramm unmittelbar nach dem Abschneiden von Blättern nur (Z)-3-Hexenylacetat mit etwa dreifach erhöhter Emissionsrate detektiert. Tabelle 7.3 zeigt die Emissionsraten prominenter Vertreter des LOX-Zweiges vor und nach dem Schmirgeln von Blättern im Experiment R3-V.

Tabelle 7.3: Erhöhung der prominentesten flüchtigen VOCs des LOX-Zweiges durch Verletzung (V) von Rapspflanzen (Experiment R3-V) durch Schmirgeln der Blattoberflächen einzelner Blätter.

Substanz	Φ (VOC) vor V [10 ⁻¹⁶ mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	Φ (VOC) nach V [10 ⁻¹⁶ mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]
(Z)-3-Hexenol	< 0,2	179
(E)-2-Hexenal	< 0,2	54,8
(Z)-3-Hexenylacetat	< 0,2	1710

Die Emissionen der drei in der Tabelle gezeigten Vertreter werden entweder durch die Verletzung induziert oder vervielfachen sich beim Schmirgeln und beim Abschneiden von Blättern zumindest.

7.1.2.2 Experimente zur Verletzung an Tabak

Die Verwundung beider Varietäten führte auf einer Zeitskala von etwa 2 bis 3 Stunden zu einer vorübergehenden Emission einiger flüchtiger Verbindungen des LOX-Zweiges. Die prominentesten Substanzen in den erhaltenen Chromatogrammen waren dabei (Z)-3-Hexenol, (E)-2-Hexenal und (Z)-3-Hexenylacetat (HEIDEN ET AL., 1997a; 1997b). Abbildung 7.3 zeigt exemplarisch den Verlauf der Emissionsraten des (Z)-3-Hexenols nach Verwundung von Bel W3 (Experiment TW2-V) und Bel B (Experiment TB2-V) durch Schmirgeln von Blättern und/oder Abschneiden von Blättern.

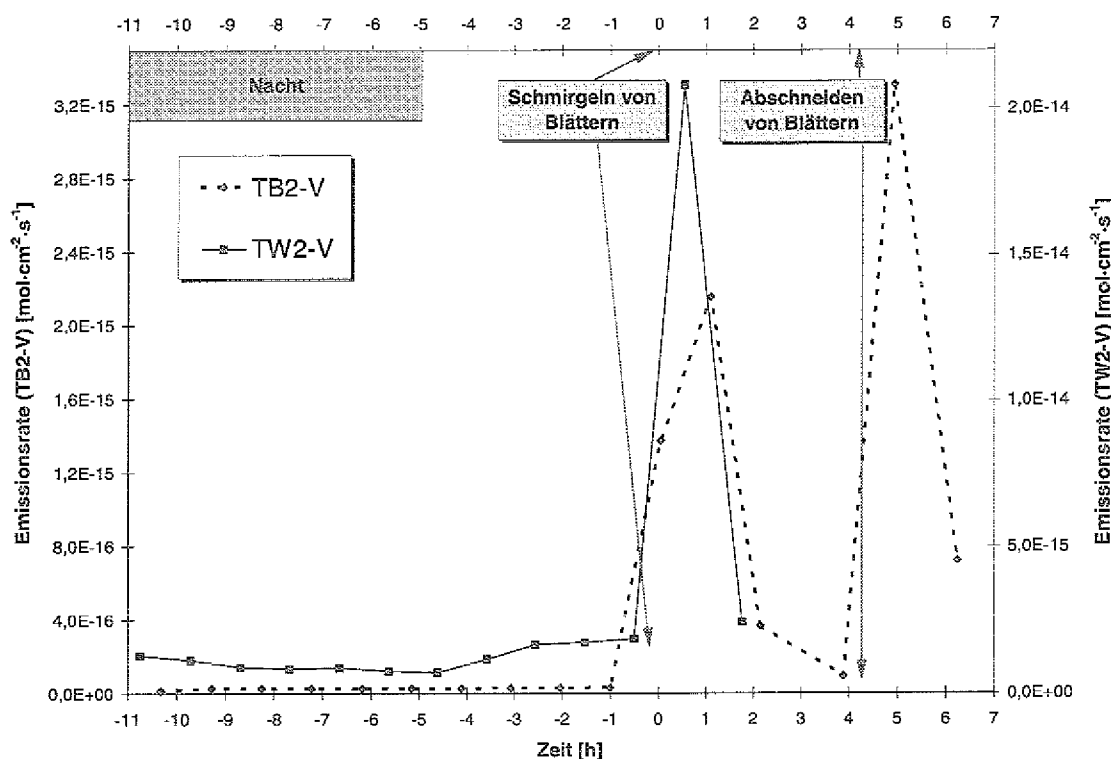


Abbildung 7.3: Zeitlicher Verlauf der Emission des (Z)-3-Hexenols nach Verwundung von Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 (TW2-V) und Bel B (TB2-V). Zum Zeitpunkt $t = 0$ h wurden Blattoberflächen einiger Blätter durch Schmiegeln verletzt. Beim Experiment TB2-V wurden zusätzlich nach etwa 4 h Blätter abgeschnitten.

Die Abbildung verdeutlicht den kurzzeitigen Verlauf des Einflusses der Verwundung auf die Freisetzung flüchtiger VOCs durch die LOX-Aktivität. Die Induktion der Aktivität des Enzymsystems lässt sich innerhalb weniger Stunden wiederholen (Experiment TB2-V). Eine Übersicht über die Erhöhung der Emissionsraten einiger VOCs des LOX-Zweiges zeigt Tabelle 7.4.

Tabelle 7.4: Erhöhung einiger flüchtiger VOCs des LOX-Zweiges durch Verletzung (V) von Tabakpflanzen der Varietäten Bel W3 (TW2-V) und Bel B (TB2-V).

Tabakkultivar	Bel W3		Bel B	
	Φ (VOC) vor V [$10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	Φ (VOC) nach V [$10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	Φ (VOC) vor V [$10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	Φ (VOC) nach V [$10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
(Z)-3-Hexenal*	12,9	263	< 1,5	< 1,5
n-Hexanal	50,3	69,4	8,4	15,4
(Z)-3-Hexenol	26,0	290	< 0,4	40,6
(E)-2-Hexenal	22,0	103	< 0,4	3,6
1-Hexanol	2,4	8,1	< 0,3	< 0,3
Hexadienal-Isomer*	1,1	3,2	< 0,3	< 0,3
(E,E)-2,4-Hexadienal	5,8	9,9	< 0,3	< 0,3
(Z)-3-Hexenylacetat	1,9	59,0	< 0,3	6,8

* = nicht positiv identifiziert

7.1.2.3 Experimente zur Verletzung an Tomate

Die Verletzung von Tomatenpflanzen durch Schmiegeln von Blättern, Durchschneiden eines Blattes oder des Streichens entlang der Drüsenhaare am Stengel der Pflanzen,

führte nur bei starkem Schmirgeln der Blattoberflächen zu einer deutlichen Induktion der Emissionen, die von einer LOX-Aktivität herrühren. Nach dem Schmirgeln von Blättern wurden leicht erhöhte Emissionen des (Z)-3-Hexenals, (Z)-3-Hexenols, (E)-2-Hexenals, 1-Hexanols und (Z)-3-Hexenylacetats detektiert.

7.1.3 Experimente zum plötzlichen Abschalten der Beleuchtung

Der Einfluß des schlagartigen Abschaltens der Beleuchtung wurde für ein Screening an Tabak (Varietäten Bel W3 und Bel B), Sonnenblume, Kiefer, Mais, Weizen, Ackerbohne und Tomate durchgeführt, da diese Art der Induktion der LOX-Aktivität sehr einfach ist.

Experimente zur Induktion der LOX-Aktivität durch schlagartiges Abschalten der Beleuchtung zeigten bei Tabak (Bel W3 und Bel B), bei Kiefer und Tomaten keine erhöhten Emissionen von VOCs, die auf eine Induktion der LOX-Aktivität schließen lassen würden.

Schlagartiges Abschalten aller Lampen führte bei Sonnenblumen und Ackerbohnen zu einer starken Induktion der Emission von VOCs des LOX-Zweiges. Diese Reaktion der Pflanze auf das plötzliche Abschalten der Lampen ließ sich an aufeinanderfolgenden Tagen wiederholen. Das Muster der Emissionen war bei beiden Spezies sehr ähnlich.

In einem Experiment wurden sieben Maispflanzen in verschiedenen Vegetationsstadien auf den Einfluß des plötzlichen Abschaltens der Beleuchtung untersucht. Die Erhöhung der Emissionen des LOX-Zweiges war bei beiden Male detektierbar, jedoch deutlich geringer ausgeprägt als bei Sonnenblumen. An zwei Weizenvarietäten war der Einfluß des schlagartigen Abschaltens der Beleuchtung noch geringer ausgeprägt als bei Mais.

7.1.4 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall

Experimente zum Herbivoren- oder Pathogenbefall wurden im Rahmen dieser Arbeit an Tabak und Kiefern durchgeführt.

7.1.4.1 Experimente zum Pathogenbefall an Tabak

Ozon ist als abiotischer Elicitor in der Lage, in Pflanzen Signale als Folge der O₃-Exposition auszulösen, wie es auch von pilzlichen Elicitoren oder Pathogenen (Pilzen, Viren) bekannt ist. Daher kam die Hypothese auf, daß Ozon auf Pflanzen insgesamt sehr ähnlich wirkt wie Pathogene (z. B. SCHRAUDNER ET AL., 1997; SANDERMANN ET AL., 1998). Zur Überprüfung dieser Hypothese anhand von Emissionsmessungen wurden hier zum Vergleich mit den O₃-Expositionen Experimente mit einem Pilz (*Botrytis cinerea*; TW3-P) und einem Bakterium (*Pseudomonas syringae* pv. *syringae*; TW4-B und TW6-B) an Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 durchgeführt (vgl. Kapitel 3.5). Im Experiment TW3-P zeigte sich keine deutliche Erhöhung der Komponenten des LOX-Zweiges, da der Pilz die Pflanzen scheinbar nicht deutlich beeinflusste. Es handelt sich bei *B. cinerea* auch um keinen tabakspezifischen Pilz.

Die Experimente TW4-B und TW6-B wurden durch Infiltration, jeweils etwa der Hälfte der Blattflächen aller Blätter um die Blattader herum, mit *P. syringae* in einer 10 mM-MgCl₂-Lösung durchgeführt. Diese Experimente zeigen die gleichen Emissionen der Produkte des LOX-Zweiges wie bei einer Ozonexposition. Das Kontrollexperiment zur Infiltration nur mit 10 mM-MgCl₂-Lösung ohne Bakterien zeigte nur eine sehr geringe Erhöhung der Produkte des LOX-Zweiges unmittelbar nach der Infiltration. Die folgende Abbildung 7.4 zeigt den zeitlichen Verlauf zweier isomerer Hexenole und des (E)-2-Hexenals nach Inokulation von Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 mit *P. syringae* (Experiment TW4-B).

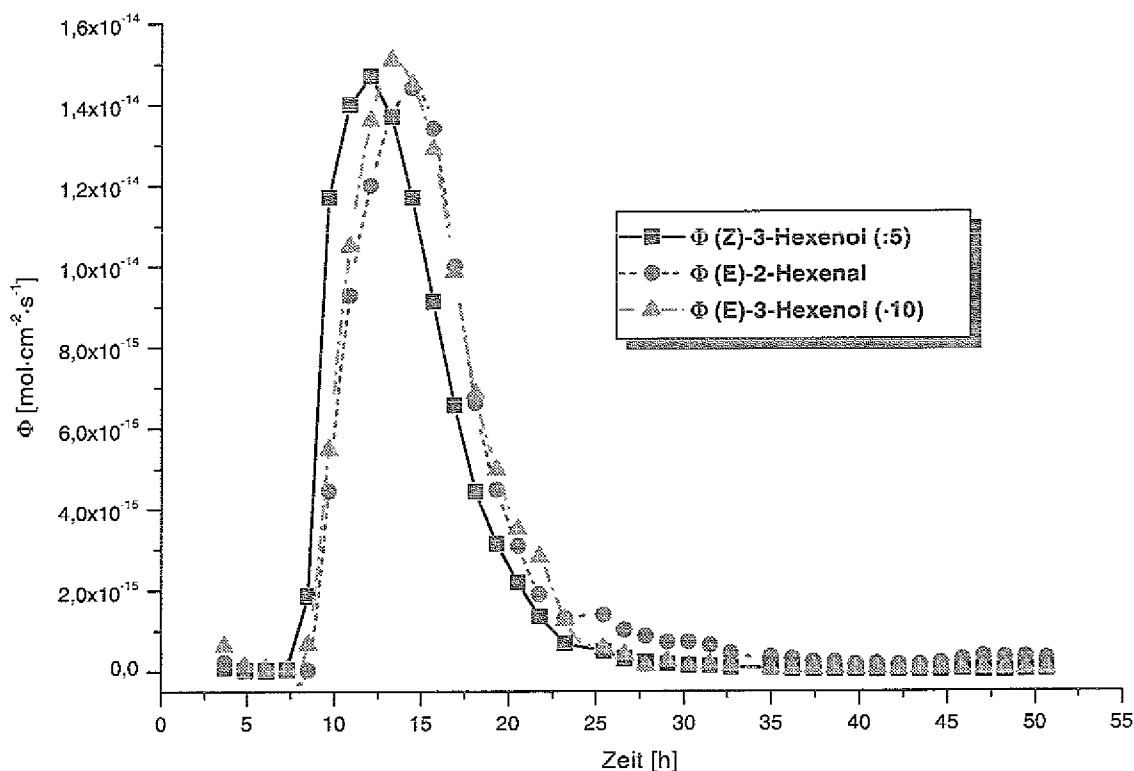


Abbildung 7.4: Zeitliche Verläufe der Emissionen verschiedener C₆-VOCs aus dem Abbau der 13(S)-Hydroperoxy-Linolensäure (Experiment TW4-B). Die Pflanzen wurden im Zeitraum 0 bis 3 Stunden mit Bakterien (*P. syringae* pv. *syringae*) infiltriert. Dargestellt sind zwei Isomere des Hexenols und (E)-2-Hexenal, die im Rahmen der Zeitauflösung des GC/MS-Systems um jeweils 1 bis 2 Stunden verschobene Maxima ihrer Emission aufweisen. Zur Darstellung der Zeitverschiebung der Maxima wurden die Emissionsraten des (Z)-3-Hexenols und (E)-3-Hexenols entsprechend mit einem Faktor skaliert ($\cdot 5$ bzw. $\cdot 10$)).

Die Zeitverschiebung der Emissionen der Isomeren Hexenole und Hexenale, die alle Produkte der 18:3 über den LOX-Zweig sind (vgl. Abbildung 2.10), sollte Rückschlüsse über die Kinetik der Bildung einzelner Substanzen und ihrer Umwandlung ineinander zulassen. Dies gilt insbesondere auch für die Bildung der entsprechenden Hexenale aus den Hexenolen über die ADHs. Daher wurde versucht, die Zeitverschiebung des Auftretens des Maximums eines VOCs in Abhängigkeit der Zeit des Maximums des (Z)-3-Hexenols, das oft eine der prominentesten Komponenten des LOX-Zweiges ist, zu betrachten. Diese Zeitdifferenz, die nur im Rahmen der Zeitauflösung des GC-Laufes betrachtet werden kann, wird hier für eine Ozonexposition und den Pathogenbefall ver-

glichen (Tabelle 7.5). Die Zeitauflösung der GC-Methode lag je nach Experiment bei 60 Minuten (TW3-O) oder 70 Minuten (TW4-B und TW6-B). Daher sind in der Tabelle unterschiedliche Zeiten für verschiedene Experimente angegeben.

*Tabelle 7.5: Verschiebung des Maximums der Emission verschiedener VOCs, die mit dem LOX-Zweig in Verbindung zu stehen scheinen, vom Maximum der Emissionen des (Z)-3-Hexenols. Die Zeitdifferenz kann dabei nur in Einheiten der Zeitauflösung der Methode (60 min TW3-O bzw. 70 min bei TW4-B und TW6-B) betrachtet werden. + bezeichnet ein später, - ein früher auftretendes Maximum der Emissionen als das des (Z)-3-Hexenols. Bemerkungen: 2. Max: Für diese Substanzen wurde ein weiteres Maximum der Emissionsraten gesehen; 2. d: Maximum am Tag nach Einsetzen der HR unter Beleuchtung; F: Maxima nicht stark ausgeprägt, genauer Zeitraum nicht zu bestimmen; NA: Geringe Emission, nicht ausgewertet; *: Substanz nicht positiv identifiziert.*

Substanz	TW3-O		TW4-B		TW6-B	
	Δt [h]	Bemerkung	Δt [h]	Bemerkung	Δt [h]	Bemerkung
1,3-Pentadien *	+1:00		+2:20		+1:10	
1,4-Pentadien *	+1:00		+2:20		+1:10	
Ethylacetat *	---	F	+10:30	2. d	+8:10	2. d
1-Penten-3-ol *	-2:00	F	+1:10	2. Max/2. d	+2:20	2. Max
1-Penten-3-on *	-2:00	2. Max/2. d	+1:10	2. Max/2. d	+1:10	2. Max
2-Ethylfuran *	-2:00		+2:20		+1:10	
Pentanal	-12:00	mit O ₃	+ 8:10	2. d	+5:50	2. d
2-Pentenal-Isomer I *	-1:00	mit O ₃	+1:10		+1:10	
2-Pentenal-Isomer II *	-2:00		+1:10		+1:10	
2-Penten-1-ol *	+1:00	Max 2. d	+1:10		+ 2:20	
1-Octen	-12:00	F, mit O ₃	+1:10	F	+16:20	
(Z)-3-Hexenal *	0:00		0:00		+1:10	
Hexanal	0:00		+1:10	F	+1:10	
(E)-3-Hexen-1-ol	+1:00		+1:10		+1:10	
(E)-2-Hexenol	+2:00		+3:30	F	+3:30	
(E)-2-Hexen-1-al	0:00		+1:10		+1:10	
1-Hexanol	0:00		+1:10	F	0:00	
Hexadienal-Isomer *	-1:00		+2:20		+1:10	
(E,E)-2,4 Hexadienal	-1:00		+2:20		+1:10	
(E)-2-Heptenal	---	NA, 3. d	+17:30	2. d	+16:20	2. d
Dimethylhexen *	-2:00		+1:10		+1:10	
2-Octanon *	0:00		+1:10		+1:10	
(Z)-3-Hexenylacetat	-1:00		0:00		0:00	
Essigsäure-Hexylester *	-1:00	bei O ₃ mehr	+1:10	2. Max	+1:10	2. Max
Heptadienal-Isomer *	+18:00	2. d	+18:40	2. d	+15:10	2. d
(E,E)-2,4 Heptadienal	+18:00	2. d	+19:50	2. d	+15:10	2. d
Sorbinsäure *	---	NA	+1:10	2. Max	+1:10	2. Max
3-Hexenylbutanoat *	---	NA	+1:10		+1:10	
Benzoesäure-Methylester *	+3:00	F	+12:50	2. d	+24:20	2. d
Butansäure-Hexenylester *	---	NA	+1:10		0:00	
3-Nonenol *	---	NA	0:00	F	+1:10	F
Butansäure-3-Hexenylester *	0:00	F	+1:10		+1:10	
(Z)-3-Hexenyl-Methylbutanoat *	---	NA	-1:10		+1:10	
Hexenylbenzoat-Isomer *	---	NA	+ 2:20	2. d	---	NA
Hexenylbenzoat-Isomer *	---	NA	+ 2:20	2. d	---	NA

Anhand der Tabelle ist zu erkennen, daß hier die Emissionen vieler Substanzen gefunden wurden, deren Zusammenhang mit der LOX in der Literatur nicht beschrieben ist. Es wurde versucht, über die Korrelation der Emissionen untereinander Hinweise darauf zu erhalten, ob diese Emissionen im Zusammenhang mit der LOX-Aktivität stehen. Bei

mechanischer Verletzung sind die Emissionen nur weniger Verbindungen, hauptsächlich (Z)-3-Hexenol, (E)-2-Hexenal und (Z)-3-Hexenylacetat, zu beobachten und nach wenigen Stunden sind diese Emissionen wieder abgeklungen. Für die Pflanzen, bei denen diese Emissionen nach plötzlichem Ausschalten der Beleuchtung auftreten, gilt ähnliches. Auch hier sind diese Emissionen nach wenigen Stunden nicht mehr zu beobachten. Bei den Versuchen zur Ozonexposition oder zum Pathogenbefall waren die Emissionen aus dem LOX-Zweig über einige Tage vorhanden. Die Ergebnisse dieser Versuche sollten sich daher auch am besten eignen, Korrelationen zu erkennen und die Dynamik der Emissionen näher zu betrachten. Auch hier wurde (Z)-3-Hexenol als Referenz genutzt.

In vielen Fällen lassen sich für den Zeitraum der ersten Nacht gute Korrelationen der Emissionsraten der VOCs gegen die des (Z)-3-Hexenols zeigen. In einigen Fällen waren gute Bestimmtheitsmaße erst beobachtbar, wenn die in Tabelle 7.5 gezeigte Zeitverschiebung zwischen den Emissionen berücksichtigt wurde. Die folgende Abbildung 7.5 zeigt beispielhaft die Korrelationen der Emissionsraten einiger C₆-VOCs, die aus der LOX-Aktivität resultieren, gegen die des (Z)-3-Hexenols. Für zwei dieser Substanzen wurde das maximale Bestimmtheitsmaß erhalten, wenn die Emissionsmaxima um etwa eine Stunde ($\Delta t = +1$) gegen die des (Z)-3-Hexenols verschoben wurden, d. h. diese Substanzen erreichen die maximale Emission später als das (Z)-3-Hexenol.

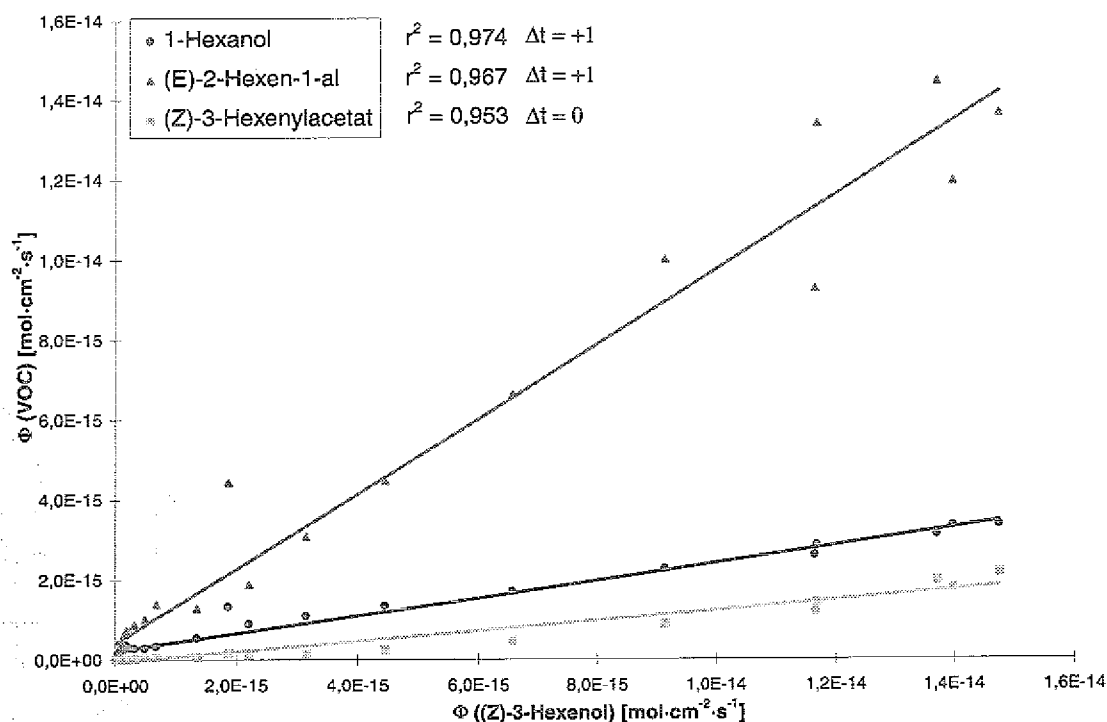


Abbildung 7.5: Auftragungen der Emissionsraten des 1-Hexanols, (E)-2-Hexen-1-als und (Z)-3-Hexenylacetats gegen die des (Z)-3-Hexenols. Angegeben sind auch die Bestimmtheitsmaße r^2 der Regressionsgeraden und die Zeitverschiebung (Δt), die angesetzt werden mußte, um die maximalen Bestimmtheitsmaße der dargestellten Regressionsgeraden zu erhalten.

7.1 Experimente unter dem Einfluß von Streßfaktoren

Die Bestimmtheitsmaße, die bei Auftragungen der Emissionen einiger Substanzen gegen die des (Z)-3-Hexenols erhalten wurden, sind in Tabelle 7.6 und Tabelle 7.7 gezeigt.

Tabelle 7.6: Bestimmtheitsmaße r^2 für die Auftragungen der Emissionen einiger VOCs gegen die des (Z)-3-Hexenols bei Pathogenbefall (Experiment TW4-B). Da für viele der Substanzen keine Kalibrationen vorliegen, wurden hier die experimentell ermittelten Flächeneinheiten genutzt um die Korrelationen durchzuführen. Der Zeitversatz Δt ist die Zeit, um die die Werte für die einzelnen Substanzen bei den Korrelationen versetzt wurden und bezieht sich auf die Anzahl der Chromatogramme (GC-Zykluszeit = 70 Minuten: +1 = + 1:10 h). Ist Δt negativ, ist die Emission der Substanz zeitlich um die entsprechenden Werte vor die des (Z)-3-Hexenols versetzt, ist Δt positiv, ist die Emission der Substanz hinter die des (Z)-3-Hexenols versetzt. Die maximalen Bestimmtheitsmaße unter den Zeitverschiebungen für eine Substanz sind fett gedruckt. Bemerkungen: NS = negative Steigung; * = nicht positiv identifizierte Substanzen; Δt = zusätzliche Angabe des Bestimmtheitsmaßes bei einem anderen Zeitversatz.

Substanz	$\Delta t = -1$	$\Delta t = 0$	$\Delta t = +1$	$\Delta t = +2$	Bemerkung
2-Ethylfuran *	0,452	0,871	0,917	0,574	
(Z)-3-Hexenal *	0,759	0,923	0,743	0,612	
Hexanal	0,546	0,824	0,818	0,486	
(E)-3-Hexen-1-ol	0,562	0,884	0,983	0,792	
(E)-2-Hexenol	0,154	0,442	0,769	0,971	
(E)-2-Hexen-1-al	0,491	0,834	0,967	0,838	
1-Hexanol	0,559	0,889	0,974	0,795	
Hexadienal-Isomer *	0,684	0,943	0,884	0,567	
(E,E)-2,4-Hexadienal	0,684	0,946	0,885	0,569	
Dimethylhexen *	0,672	0,938	0,899	0,573	
(Z)-3-Hexenylacetat	0,793	0,953	0,777	0,395	
3-Hexenylbutanoat *	0,601	0,886	0,909	0,624	
Methylcyclohexenon *	0,397	0,727	0,917	0,876	
Butansäure-Hexenylester *	0,492	0,828	0,935	0,726	
Butansäure-3-Hexenylester *	0,592	0,881	0,911	0,628	
C ₅ VOCs	$\Delta t = -1$	$\Delta t = 0$	$\Delta t = +1$	$\Delta t = +2$	
1,3-Pentadien *	0,351	0,712	0,751	0,487	
1,4-Pentadien *	0,348	0,703	0,761	0,512	
1-Penten-3-ol *	0,574	0,891	0,813	0,527	
1-Penten-3-on *	0,485	0,899	0,940	0,598	
Pentanal	0,043	0,323	0,616	0,755	$\Delta t = +3: r^2 = 0,715$
2-Pentenal-Isomer I *	0,583	0,941	0,826	0,355	
2-Pentenal-Isomer II *	0,482	0,904	0,941	0,571	
2-Penten-1-ol *	0,374	0,798	0,920	0,747	

Tabelle 7.7: wie Tabelle 7.6, jedoch bei Ozonexposition (Experiment TW3-O). Die GC-Zykluszeit beträgt hier 60 Minuten, daher ist $\Delta t = 1$ hier 1 Stunde Zeitversatz.

Substanz	$\Delta t = -1$	$\Delta t = 0$	$\Delta t = +1$	$\Delta t = +2$	Bemerkung
2-Ethylfuran *	0,662	0,254	0,003		$\Delta t = -2: r^2 = 0,912$
Hexanal	0,884	0,889	0,500	0,067	$\Delta t = -2: r^2 = 0,487$
(E)-3-Hexen-1-ol	0,552	0,859	0,762	0,308	
(E)-2-Hexenol	0,355	0,787	0,968	0,743	
(E)-2-Hexen-1-al	0,527	0,857	0,808	0,362	
1-Hexanol	0,785	0,988	0,792	0,32	
Hexadienal-Isomer *	0,544	0,311	0,015	0,058	$\Delta t = +1$ und $+2$ NS
(E,E)-2,4-Hexadienal	0,510	0,261	0,015	0,005	$\Delta t = +1, +2$ NS, $\Delta t = -2: r^2 = 0,51$
Dimethylhexen *	0,446	0,08	0,02	0,31	$\Delta t = +1, +2$ NS, $\Delta t = -2: r^2 = 0,713$
(Z)-3-Hexenylacetat	0,949	0,915	0,489	0,064	$\Delta t = -2: r^2 = 0,57$
Essigsäure-Hexylester *	0,838	0,524	0,129	0,01	$\Delta t = +2: NS$

7 Ergebnisse zu oxygenierten VOCs des LOX-Zweiges

Benzoessäure-Methylester *	0,131	0,200	0,238	0,379	$\Delta t = +3: r^2 = 0,504$
Butansäure-3-Hexenylester *	0,867	0,962	0,622	0,153	
C ₅ -VOCs	$\Delta t = -1$	$\Delta t = 0$	$\Delta t = +1$	$\Delta t = +2$	
1-Penten-3-ol *	0,493	0,815	0,922	0,762	$\Delta t = -2: r^2 = 0,8, \Delta t = +1 \text{ NS}$
1-Penten-3-on *	0,425	0,07	0,04		
2-Pental-Isomer I *	0,376	0,01	0,002		$\Delta t = -2: r^2 = 0,51, \Delta t = +1, +2 \text{ NS}$
2-Pental-Isomer II *	0,635	0,214	0,001	0,224	
2-Penten-1-ol *	0,42	0,801	0,949	0,769	$\Delta t = -2: r^2 = 0,890, \Delta t = +2 \text{ NS}$

Für fast alle der in den Tabellen aufgeführten Substanzen sind bei entsprechender Zeitverschiebung der Emissionen gegenüber denen des (Z)-3-Hexenols sehr hohe Bestimmtheitsmaße zu finden. Das gilt auch für die Substanzen, deren Zusammenhang mit der LOX-Aktivität in der Literatur bisher nicht beschrieben ist.

7.1.4.2 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall an Kiefern

Die Kiefern, die mit einem nicht identifizierten Pathogen befallen waren (vgl. Abschnitt 5.2.3.2), zeigten neben den starken Emissionen der Terpene auch starke Emissionen der VOCs des LOX-Zweiges. Das Experiment zur Exposition mit markiertem CO₂ (K3-¹³C) zeigte für Kiefer keine Markierung der VOCs des LOX-Zweiges.

7.1.5 Experimente zum Nährstoffmangel

Der Einfluß des Nährstoffmangels wurde durch Veränderungen der Nitratkonzentration in der Nährlösung an zwei der untersuchten landwirtschaftlichen Pflanzenspezies untersucht. Dies sind Raps und Sonnenblume. Das Experiment an Sonnenblume wurde kombiniert mit einer ¹³CO₂-Exposition durchgeführt und wird in einem späteren Kapitel gesondert betrachtet. Das Einzelerperiment zum Nährstoffmangel einer Rapspflanze (Experiment R1-N) wurde mit dem Airmotec GC-System durchgeführt. Aufgrund der begrenzten Auflösung dieses GCs ist hier keine Aussage über VOCs des LOX-Zweiges möglich. Auch die einzelne Sonnenblume, die auf den Einfluß des Nitratmangels untersucht wurde, zeigte keinen Einfluß des Nährstoffmangels auf die VOCs des LOX-Zweiges.

8 Diskussion zu oxygenierten VOCs des LOX-Zweiges

8.1 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

Einige VOCs des LOX-Zweiges, die hier nur unter dem Einfluß von Streßfaktoren detektierbar waren, werden nach LOUGHRIN ET AL. (1990a) durch die Blüten einiger *Nicotiana*-Spezies unter scheinbar streßfreien Bedingungen emittiert. Dies sind (Z)-3-Hexenol, 1-Hexanol und (Z)-3-Hexenylacetat. (Z)-3-Hexenol wurde nicht durch die Blüten von Tabakspezies, wohl aber von Blüten anderer *Nicotiana*-Spezies emittiert. Die Messungen dieser Arbeit wurden an anderen Arten und Varietäten durchgeführt und sind daher nicht direkt vergleichbar. Außerdem wurden signifikante Emissionen von VOCs dieses Biosynthesezweiges hier nur unter Streßeinwirkungen, wie hoher Temperatur, Verletzung und Ozonexposition gefunden. Möglicherweise waren die Pflanzen, die von LOUGHRIN ET AL. (1990a) untersucht wurden, unter dem Einfluß eines nicht identifizierten Stressors.

Neben den Emissionen der C₆-VOCs, deren Bildung über die LOX beschrieben ist (vgl. Tabelle 2.4), wurden von einigen Autoren qualitativ auch Emissionen verschiedener Ester des Hexenols beschrieben (RÖSE ET AL., 1996; PARÉ & TUMLINSON, 1997b; 1998). Diese Verbindungen, zu denen neben dem prominentesten (Z)-3-Hexenylacetat auch Hexenylester von Substanzen anderer Biosynthesezweige, wie der Butan- und Benzoesäure gehören, wurden auch in dieser Arbeit detektiert. Die Emissionen waren mit Ausnahme der des (Z)-3-Hexenylacetats aber immer schwächer ausgeprägt und von kurzer Dauer, so daß keine ausgeprägten Zeitverläufe über mehrere Stunden erhalten wurden.

Eine Reihe von Spezies wurde von KAHL (1997) in einem Screening auf die Emissionen nach Verletzung (An- oder Abschneiden) etwa eines Drittels des Blattmaterials der entsprechenden Pflanzen untersucht. Er fand dabei jeweils 10 bis 20 Minuten nach Verletzung Emissionen des (Z)-3-Hexenols, als einzigem untersuchtem LOX-Produkt und Erhöhungsfaktoren der Emission für Kiefer, Buche und Walnuß (*Juglans regia*) von 240, 86 und 2240. Erhöhungen der Emissionen um bis zu etwa einen Faktor 900 wurden auch in der vorliegenden Arbeit für (Z)-3-Hexenol nach Verletzung, z. B. von Rapspflanzen, gefunden; hier war die Erhöhung der Emissionen für den entsprechenden Ester, das (Z)-3-Hexenylacetat, noch um einen Faktor 10 stärker ausgeprägt (vgl. Tabelle 7.3). Erhöhungen der Emissionsraten bis zu einem Faktor von etwa 100 lassen sich auch nach O₃-Exposition von Tabak Bel W3 oder an Sonnenblumen nach Abschalten der Beleuchtung feststellen.

Systematische Untersuchungen der Emissionen des LOX-Zweiges sind bisher in der Literatur kaum beschrieben (CHARRON ET AL., 1996). Es gibt einige Messungen, bei denen diese Substanzen in der Atmosphäre oder in Enclosure-Messungen gefunden werden

(AREY ET AL., 1991; WINER ET AL., 1992; KÖNIG ET AL., 1995; GUENTHER ET AL., 1996; WEDEL, 1997). Dabei werden oft nur die gefundenen Konzentrationen bzw. Emissionsraten angegeben. Eine Übersicht über diese Arbeiten wurde bereits in Tabelle 2.2 in Kapitel 2.3 gezeigt. Auf die Ursachen der Emissionen und insbesondere auf deren zeitliche Verläufe wird nur in den seltensten Fällen eingegangen.

RICKAUER ET AL. (1997) beschreiben einen transienten Verlauf der internen JA nach Zugabe eines pilzlichen Elicitors zu der Tabak-Zellkultur (cv. Wisconsin 38). Das Maximum wird bereits nach 1,5 - 3 Stunden erreicht und flacht danach bis zu 6 Stunden wieder ab. Die Zugabe des Elicitors induziert dabei zunächst eine hohe Phospholipase-aktivität (ROY ET AL., 1995).

Im Rahmen der hier durchgeführten experimentellen Arbeiten wurden während keinem der Experimente unter dem Einfluß von Stressoren (Ozonexposition, Pathogenbefall, etc.) Emissionen von MeJA oder JA gefunden. Bei Experimenten zur Bestimmung der Retentionszeit und zur Ermittlung des Massenspektrums unter den konkreten Bedingungen des Instrumentes zeigte sich, daß MeJA unter den Bedingungen der Standardmethode des GCs nicht eluiert. Einige der Experimente zum Einfluß von Stressoren wurden daher mit einer um 10 Minuten verlängerten Haltezeit der Endtemperatur des Temperaturprogramms des GCs durchgeführt, die eine Erfassung der Emissionen des MeJAs erlauben würde. Auch im Rahmen dieser Experimente wurden keine MeJA-Emissionen detektiert.

Da JA über den LOX-Zweig gebildet wird, wäre nach den Arbeiten von RICKAUER ET AL. (1997) zu erwarten, daß auch die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Komponenten des LOX-Zweiges, wie die VOCs der C₆-Familie, das Maximum ihrer Emission 1,5 - 3 Stunden nach Zugabe des Stressors aufweisen. Bei den Experimenten zur Ozonexposition oder dem Pathogenbefall wurden jedoch immer längere Zeiten (> 7 Stunden) bis zum Auftreten der Emissionen der VOCs des LOX-Zweiges gefunden.

Ein Vergleich der zeitlichen Verläufe der Terpenemission (vgl. Abbildung 5.10) mit Emissionen der LOX-Produkte (Abbildung 7.1) gibt einen Hinweis darauf, daß die Bildung der Sesquiterpen-Phytoalexine nach einer Ozonexposition vom LOX-Zweig entkoppelt ist. RICKAUER ET AL. (1997) beschreiben ebenfalls diese Unabhängigkeit der Sesquiterpen-Phytoalexine vom LOX-Zweig. Sie untersuchten die Phytoalexine anhand eines Sesquiterpen-Cyclase Gens (EAS, 5-Epi-Aristocholen Synthase) und den LOX-Zweig über die Jasmonatproduktion.

Da der zeitliche Verlauf der Sesquiterpen-Phytoalexine und auch der VOCs des LOX-Zweiges bei verschiedenen Experimenten zur Ozonexposition ähnlich war, aber auch in einem sehr ähnlichen Rahmen variierte, wie bei Experimenten zum Pathogenbefall (*Pseudomonas syringae*), kann geschlossen werden, daß beide Stressoren eine sehr ähnliche Wirkung auf Tabakpflanzen haben, d. h. sehr ähnliche Elicitoren für die beschriebenen Biosynthesewege sind.

8.2 Emissionen oxygenierter VOCs des LOX-Zweiges durch verschiedene Pflanzenspezies

Nach schlagartigem Abschalten aller Lampen, mechanischer Verletzung, Exposition von Tabak (Bel W3)-, Mais- und Tomatenpflanzen mit Ozon (130 - 180 ppb) und nach Infektion der Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 mit Bakterien (*Pseudomonas syringae* pv. *syringae*) kommt es zu starken Emissionen verschiedener VOCs. Ein Teil dieser Emissionen kann auf die Aktivität der Lipxygenase zurückgeführt werden. Zu diesen VOCs gehören die Abbauprodukte der Linolensäure und Linolsäure wie (Z)-3-Hexen-1-ol und (Z)-3-Hexenal, (E)-3-Hexen-1-ol und (E)-3-Hexenal, (E)-2-Hexen-1-ol und (E)-2-Hexenal bzw. n-Hexanal und 1-Hexanol (C_6 -VOCs, s. Tabelle 2.4).

Im Rahmen verschiedener Experimente mit Tabakpflanzen, Kiefern (Experiment K3- ^{13}C), Sonnenblumen, Ackerbohnen, etc. konnten Emissionen der Komponenten dieser " C_6 -Familie" gemessen werden. Bei den Tabak-, Mais- und Tomatenpflanzen setzten diese Emissionen in der Nacht nach den Ozonexpositionen bzw. nach der Infiltration mit Bakterien ein. Die gefundenen Auswirkungen auf die Emissionen waren bei den verschiedenen Versuchen qualitativ identisch. Abbildung 8.1b (Ozonexposition) und c (Bakterien-Infiltration) zeigen Chromatogramme, die nach Einsetzen der LOX-Aktivität (die hier am Auftreten der Emissionen festgemacht werden soll) an Tabakpflanzen (Bel W3) aufgenommen wurden. Zum Vergleich ist ein Chromatogramm gezeigt, daß vor Einsetzen der LOX-Aktivität aufgenommen wurde (Abbildung 8.1a).

Deutlich ist die drastische Erhöhung der VOC-Emissionen erkennbar. Neben den Emissionen der C_6 -VOCs werden auch andere Substanzen emittiert, deren Verbindung mit der LOX bisher nicht gezeigt wurde.

Die qualitative Ähnlichkeit dieser Chromatogramme ist auffällig. Sie läßt darauf schließen, daß es sich um einen generellen Prozeß der Reaktion von Tabakpflanzen auf Streßeinflüsse handelt. Auch an anderen Spezies (Sonnenblume, Kiefer, Weizen, Ackerbohne, Mais und Tomate) wurden ähnliche Chromatogramme unter verschiedenen Streßeinflüssen gefunden. Abbildung 8.2 zeigt einen Vergleich der an Ackerbohnen (a), Sonnenblumen (b) und Kiefern (c) erhaltenen Chromatogramme nach schlagartigem Abschalten aller Lampen (a und b) bzw. nach Befall mit einem unbekannten Pathogen (ein Teil der Nadeln wurde gelb) (c).

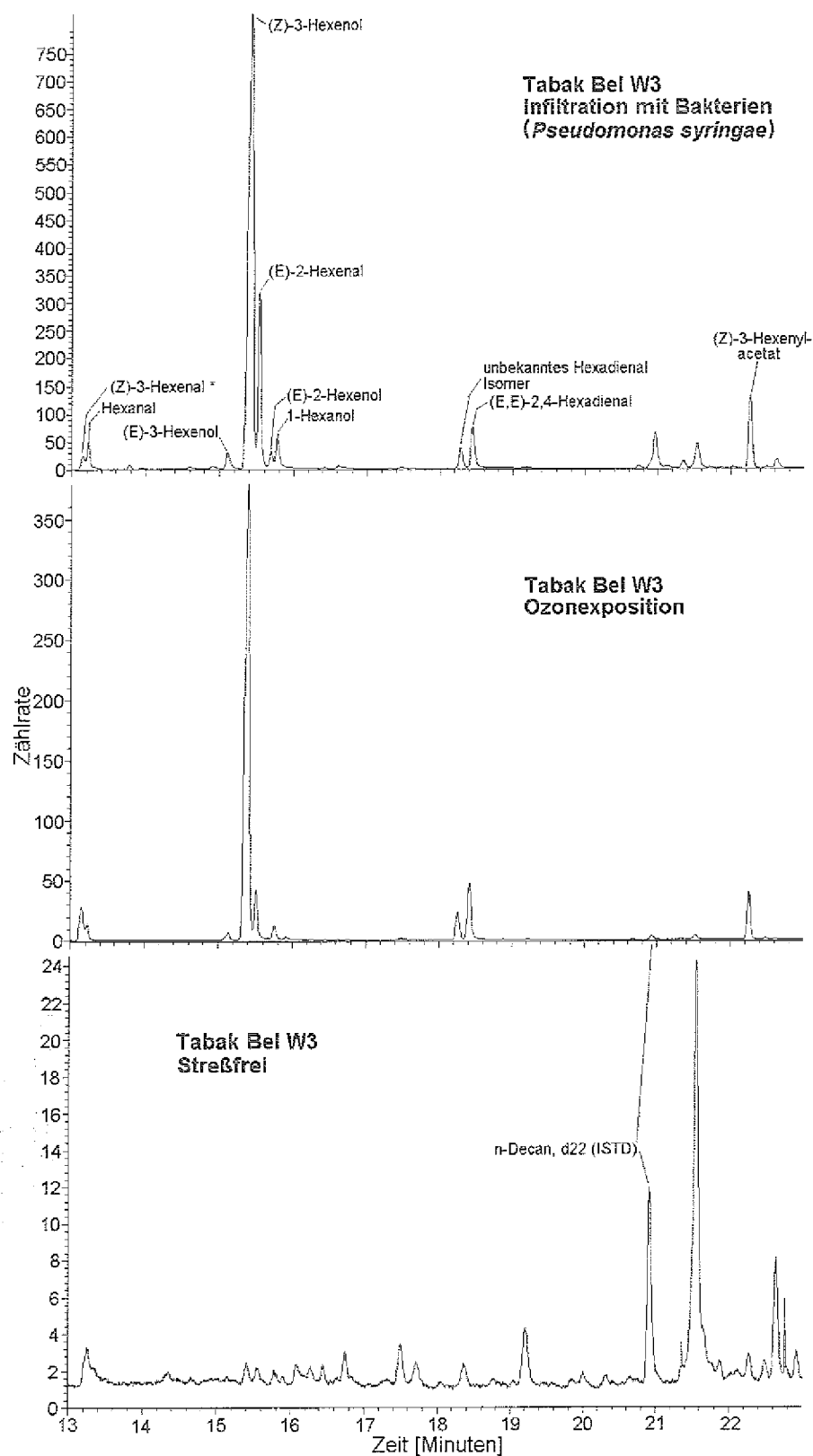


Abbildung 8.1a-c: Die Chromatogramme wurden an Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 unter streßfreien Bedingungen (a), nach Ozonexposition (b) und nach Infiltration mit Bakterien (c) erhalten. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der drei Abbildungen. Zwischen a und b liegt ein Faktor 15 und zwischen a und c etwa ein Faktor 33.

8.2 Emissionen oxygener VOCs des LOX-Zweiges durch verschiedene Pflanzenspezies

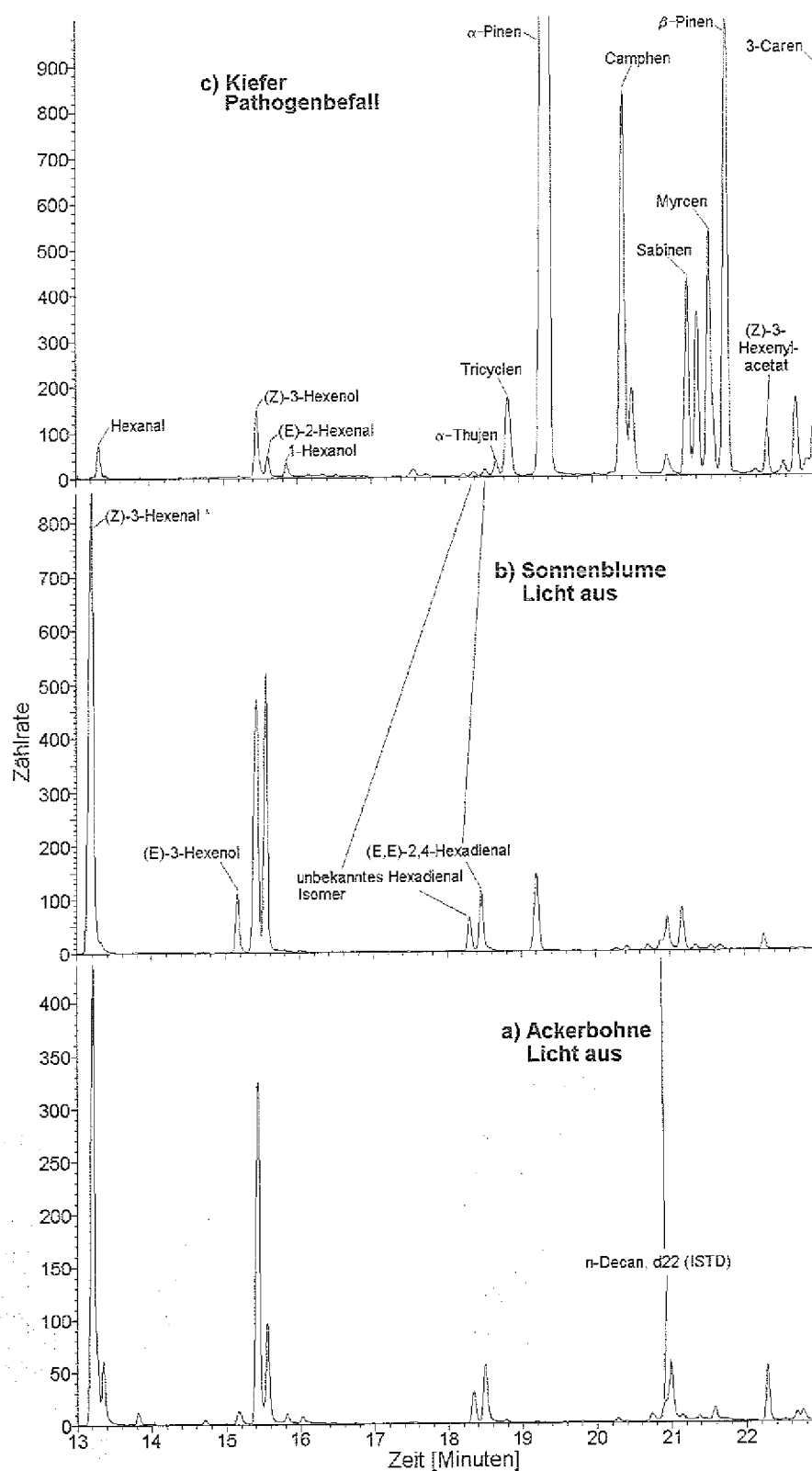


Abbildung 8.2a-c: Nach schlagartigem Abschalten der Lampen wurden an vielen der untersuchten Spezies Emissionen von VOCs des LOX-Zweiges detektiert. Die Abbildung zeigt Chromatogramme die an Ackerbohnen (a), Sonnenblumen (b) nach schlagartigem Abschalten aller Lampen erhalten wurden sowie ein Chromatogramm, das an einer Kiefer nach Befall mit einem unbekannten Pathogen (c) erhalten wurde. Auch hier wurde eine unterschiedliche Skalierung der Teilabbildungen gewählt.

Abbildung 7.4 im Ergebnisteil zeigte den Verlauf der Emissionsraten für einige Komponenten des LOX-Zweiges nach Befall mit einem Pathogen (Experiment TW4-B). Ähnlich wie bei den Experimenten zur Ozonexposition (vgl. Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2), kommt es im Falle des Pathogenbefalls während der ersten Stunden zu einer zeitlicher Verschiebung der Emissionsraten der LOX-Produkte zueinander. Diese Zeitverläufe zeigen, daß es Umwandlungen zwischen den Substanzen gibt.

In Abbildung 7.4 ist deutlich der zeitliche Unterschied der Maxima der Emissionsraten zu erkennen. Diese Substanzen haben den gleichen Vorläufer, stehen aber über verschiedene Reaktionen in stationären Zuständen (vgl. Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10).

Die verschiedenen Experimente, die zu meßbaren Erhöhungen der Emissionen aus dem LOX-Zweig führten, wurden zu verschiedenen Tageszeiten begonnen. Es zeigte sich im Rahmen der Auswertung dieser Experimente, daß die Erhöhung der Emissionen von VOCs des LOX-Zweiges fast immer in Dunkelheit begannen. Nur bei den Versuchen zur mechanischen Verletzung traten diese Emissionen spontan auf. Die durch mechanische Verletzung induzierten Emissionen waren deutlich geringer als die, die unter Ozonexposition oder Bakterienbefall gefunden wurden. Da sich solche Emissionen bei einigen Pflanzenarten auch durch plötzliches Ausschalten des Lichtes hervorrufen lassen, ist eine mögliche Hypothese, daß Dunkelheit eine wichtige Voraussetzung zur Expression der LOX-Aktivität oder zumindest zur Erhöhung der Emissionen in einen detektierbaren Bereich ist. Da das Auftreten der Substanzen des LOX-Zweiges möglicherweise von der Zeitspanne zwischen Beginn des Stresses und Dämmerung abhängig ist, läßt sich die Zeit bis zum Auftreten des Maximums der Emission des betreffenden VOCs nur unzureichend für die verschiedenen Experimente vergleichen.

8.2.1 Substanzen aus der 13-(S)-Hydroperoxy-Linolensäure

Bis auf (E)-3-Hexenal, dessen Retentionszeit möglicherweise mit der des (E)- oder (Z)-3-Hexenols, das teils ähnliche Fragmente im Massenspektrum enthält, zusammenfällt, wurden alle in der Literatur beschriebenen C₆-Alkohole und -Aldehyde gefunden, die aus der 13-(S)-Hydroperoxy-Linolensäure entstehen (vgl. Abbildung 2.10 in Kap. 2.3.1.3). Für (Z)-3-Hexenal, das mit (Z)-3-Hexenol über die ADH im Gleichgewicht steht, wird das höchste Bestimmtheitsmaß gefunden, ohne die Emissionsmaxima der Komponenten gegeneinander verschieben zu müssen. Daraus läßt sich schließen, daß das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Substanzen über die ADH schnell eingestellt wird. Für (E)-3-Hexenal und (E)-3-Hexenol ist dieser Vergleich bisher nicht möglich. Für (E)-2-Hexenal und (E)-2-Hexenol ist in beiden Fällen ein Zeitversatz von etwa einer Stunde zwischen den Emissionsmaxima vorhanden. Auch dieser für beide Experimente gleiche Zeitversatz zeigt, daß das Gleichgewicht zwischen (E)-2-Hexenal und (E)-2-Hexenol über die ADH schnell eingestellt wird. Die Isomerisierung und die Bildung des (E)-2-Hexenals aus (Z)-3-Hexenal bzw. aus (E)-3-Hexenal ist offensichtlich etwas langsamer.

8.2.2 Substanzen aus der 13-(S)-Hydroperoxy-Linolsäure

Hexanal und 1-Hexanol werden aus der 13-(S)-Hydroperoxy-Linolsäure gebildet. Gegenüber der Emission von (Z)-3-Hexenol finden sich maximale Bestimmtheitsmaße, wenn man keine oder nur eine Verschiebung der Emissionsmaxima um 1 Stunde ansetzt. Nur im Falle der Emission des 1-Hexanols während des Versuches TW4-B ist ein Zeitversatz der Emissionsmaxima von etwa 1 Stunde notwendig um eine sehr gute Korrelation zu erhalten. Insgesamt folgt daraus, daß zumindest zu Beginn der LOX-Aktivität die α -Linolensäure und die Linolsäure ähnlich effektiv peroxidiert werden. Zur Abschätzung der Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes beider aus der Linolsäure gebildeten Verbindungen über die ADH wurden Korrelationen der Emissionsraten zwischen beiden Substanzen geprüft. Die Bestimmtheitsmaße der Auftragungen von 1-Hexanol gegen Hexanal sind in Tabelle 8.1 gezeigt.

Tabelle 8.1: Bestimmtheitsmaße r^2 der Auftragungen der Emissionsraten des 1-Hexanols gegen die des Hexanals. Δt gibt den Zeitversatz der Emissionsmaxima, der nötig ist, um maximale Bestimmtheitsmaße zu erhalten, entsprechend der Zykluszeiten des GCs an (TW2-O und TW3-O = 60 Minuten und TW4-B = 70 Minuten).

Versuch	$\Delta t = -1$	$\Delta t = 0$	$\Delta t = +1$	Bemerkung
TW2-O	0,285	0,065	0,002	Hexanal wird schon vor Beginn der LOX-Aktivität emittiert
TW3-O	0,671	0,932	0,926	
TW4-B	0,581	0,862	0,756	

Die Korrelationen aus dem Versuch TW2-O wurden hier nicht verwendet, da Hexanal schon vor Beginn der LOX-Aktivität emittiert wurde. Für die Emission von Hexanal sind auch andere Prozesse als die LOX verantwortlich. Die guten Korrelationen zum Zeitpunkt der höchsten Emissionen in den beiden anderen Versuchen zeigen allerdings, daß zumindest ein Teil der Hexanalemissionen aus der LOX stammt.

Bei Auftragungen der Emissionsraten des 1-Hexanols gegen die des Hexanals erhält man aus den Versuchen TW3-O und TW4-B maximale Bestimmtheitsmaße für $\Delta t = 0$. Auffallend ist, daß die Bestimmtheitsmaße für $\Delta t = +1$ in beiden Versuchen höher sind als die für $\Delta t = -1$. Das zeigt, daß Hexanal etwas früher emittiert wird als 1-Hexanol. Die Zeitverschiebung ist allerdings zu klein um mit der Zeitauflösung, die die hier verwendete Chromatographie erlaubt, exakt bestimmt werden zu können.

Wird Hexanal auch über andere Prozesse emittiert, kann anhand des Achsenabschnittes bei den Auftragungen eine Aussage über den Beitrag anderer Prozesse zur Emission erhalten werden. Für die Versuche TW4-B und TW3-O sind diese Achsenabschnitte klein. Tabelle 8.2 zeigt die Achsenabschnitte, die Steigung und die Bestimmtheitsmaße für die Auftragung der Emissionsraten des 1-Hexanols gegen die des Hexanals in den Experimenten TW3-O und TW4-B.

Tabelle 8.2: Verhältnis der Emissionsraten des 1-Hexanols zu denen des Hexanals. Angegeben sind der Achsenabschnitt b , die Steigung m und das Bestimmtheitsmaß r^2 .

Experiment	b [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	m	r^2
TW3-O	$3,0 \cdot 10^{-16}$	1,2	0,932
TW4-B	$8,0 \cdot 10^{-16}$	0,6	0,862

Die Emissionsraten des Alkohols sind von der gleichen Größenordnung wie die des entsprechenden Aldehydes.

8.2.3 Substanzen aus der 9-(S)-Hydroperoxy-Linolensäure und 9-(S)-Hydroperoxy-Linolsäure

Signifikante Emissionen von C₉-Alkoholen und -Aldehyden, die aus der 9-(S)-Hydroperoxy-Linolensäure oder 9-(S)-Hydroperoxy-Linolsäure entstehen (vgl. Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10), wurden nicht gefunden. Entweder wird durch die LOX wesentlich mehr 13-(S)-Hydroperoxy-Linolen- bzw. -Linolsäure als 9-(S)-Hydroperoxy-Linolen- bzw. Linolsäure gebildet oder die aus beiden Hydroperoxiden entstehenden Substanzen werden nicht emittiert.

8.2.4 Vergleich der emittierten Mengen an Substanzen aus Linol- und Linolensäure

Ein exakter quantitativer Vergleich der Emissionen von Substanzen, die über freie Linolsäure bzw. freie α -Linolensäure entstehen, ist nicht einfach möglich. Hauptproblem ist, daß nicht bekannt ist, welche Fettsäure die Vorläufersubstanz der bisher nicht im Zusammenhang mit der LOX beschriebenen VOCs ist. Da für Tabak cv. Bel W3 zu Beginn der LOX-Aktivität die Emission des (Z)-3-Hexenols in beiden Versuchen alleine mehr als 80 % der Emission der LOX-Produkte ausmacht, kann allerdings geschlossen werden, daß der Hauptanteil der Emissionen aus dem Abbau freier α -Linolensäure stammt.

Ein Vergleich der Emissionen der VOCs des LOX-Zweiges untereinander aus anderen untersuchten Pflanzenarten zeigt ein ähnliches Ergebnis. Wie anhand der Chromatogramme (Abbildung 8.2a-c) zu erkennen ist, sind die stärksten durch die LOX induzierten Emissionen bei Sonnenblumen, Ackerbohnen und Mais (Z)-3-Hexenal und (Z)-3-Hexenol. Beide haben die α -Linolensäure als Vorläufersubstanz.

Deutliche Unterschiede zwischen den Emissionsraten aus verschiedenen Pflanzenarten bestehen allerdings bei den jeweiligen Anteilen an emittiertem (Z)-3-Hexenal und (Z)-3-Hexenol. Während beim Tabak (Z)-3-Hexenol die hauptsächlich emittierte Substanz ist, wird durch Sonnenblumen, Ackerbohnen, Mais und Tomaten hauptsächlich (Z)-3-Hexenal emittiert. Das ist durch die in den verschiedenen Pflanzen unterschiedlichen ADH-Isoenzyme und die daraus folgenden unterschiedlichen Gleichgewichte zwischen den Alkoholen und Aldehyden erklärbar.

Eine Gruppe von bisher überhaupt nicht im Zusammenhang mit der LOX gesehenen VOCs sind die C₅-VOCs. Im Verlauf von etwas mehr als einem Tag nach Beginn der

LOX-Aktivität können diese Substanzen die Hauptkomponenten der Emissionen werden. Zwar sinken die absoluten Emissionsraten aller Substanzen mit der Zeit, für einige wie z. B. 1-Penten-3-ol ist das Abklingen aber deutlich langsamer als für z. B. (Z)-3-Hexenol. Abbildung 8.3 zeigt die Emissionsraten des 1-Penten-3-ols und (Z)-3-Hexenols sowie das Verhältnis der Emissionsraten des 1-Penten-3-ols zu denen des (Z)-3-Hexenols aus Versuch TW4-B über etwa 2 Tage.

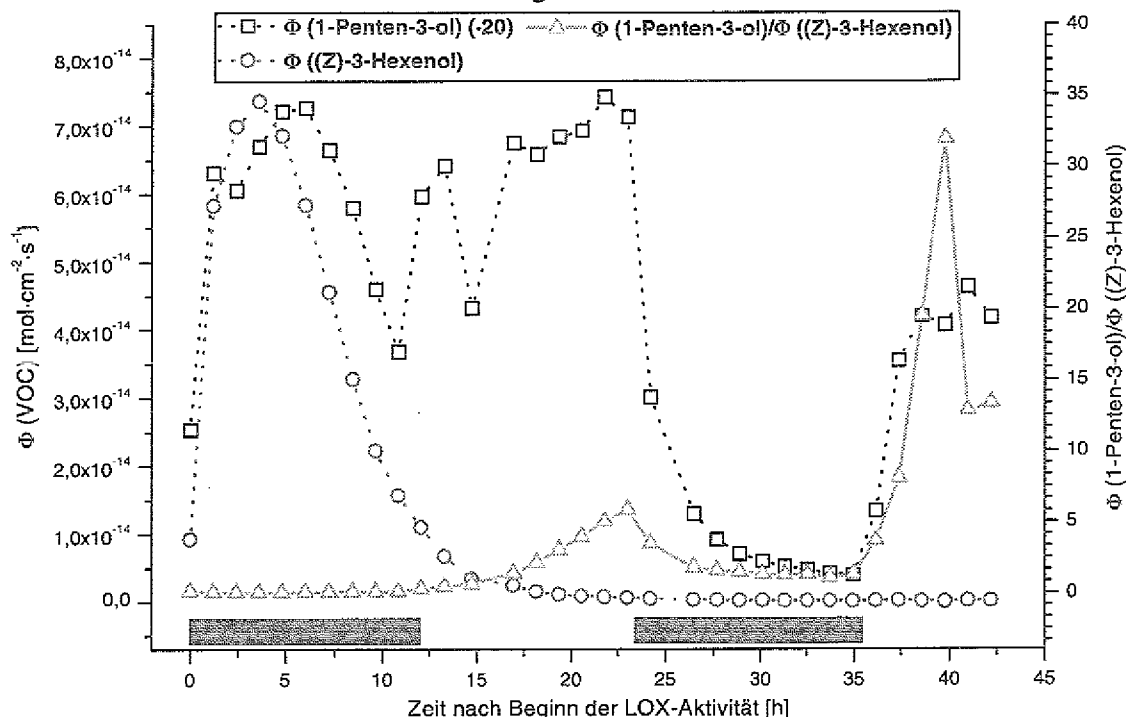


Abbildung 8.3: Emissionsraten des 1-Penten-3-ols (offene Quadrate, dunkle gepunktete Linie) und (Z)-3-Hexenols (offene Kreise, helle gepunktete Linie) sowie deren Verhältnis (offene Dreiecke, durchgezogene Linie) im Experiment TW4-B über einen Zeitraum von etwa 2 Tagen. Die Emissionsraten des 1-Penten-3-ols wurden mit einem Faktor ($\cdot 20$) skaliert. Die schwarzen Balken symbolisieren die Zeiträume der Nächte.

Während die Emission des (Z)-3-Hexenols zu Beginn der LOX-Aktivität den weitaus größten Anteil zu den emittierten Verbindungen beiträgt, wird im Verlauf des ersten und zweiten Tages nach Beginn der LOX-Aktivität die Emission des 1-Penten-3-ols dominant. Eine mögliche Erklärung für eine solche Änderung der relativen Emissionsraten wäre eine, am Tag nach Einsetzen der HR verstärkte, α -Oxidation, die zur Bildung von um ein C-Atom verringerten Substanzen führt.

Die in Tabelle 7.6 und Tabelle 7.7 aufgezeigten guten Korrelationen für die Emissionsraten verschiedener Substanzen während der ersten 12 bis 15 Stunden sind kein Beweis dafür, daß diese Emissionen in direktem Zusammenhang mit der LOX stehen. Als Gegenbeispiel kann die zeitlich früher erfolgende Emission einiger C_5 -VOCs vor den C_6 -VOCs während des Experimentes TW3-O gesehen werden (s. Tabelle 7.5, TW3-O). Nach Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10 sind die C_6 -Komponenten die primären Produkte. Entsteht eine Substanz vor dem Primärprodukt, so kann sie nicht über den gleichen Prozeß entstehen. Ob und wie die Emissionen der C_5 -VOCs mit der LOX ge-

koppelt sind, kann hier, trotz der hohen Bestimmtheitsmaße für gewisse Zeitintervalle, nicht entschieden werden.

8.3 Quantitative Analyse des Zeitverhaltens einiger C₆-Verbindungen des LOX-Zweiges.

Die Analyse des Zeitverhaltens der C₆-VOCs beruht auf der Modellvorstellung, daß diese Komponenten aus Phospholipiden, die Bestandteile der Zellmembranen sind, unter Beteiligung verschiedener Enzyme freigesetzt werden. Diese Modellvorstellung entspricht Abbildung 8.4.

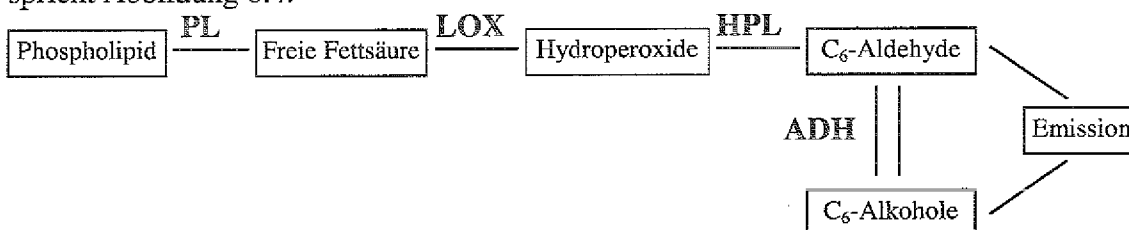


Abbildung 8.4: Modellvorstellung zur Emission von C₆-VOCs durch die Aktivität verschiedener Enzyme nach Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10 unter Beteiligung der LOX. Die Enzyme sind PL = Phospholipase, LOX = Lipoxygenase, HPL = Hydroperoxid-Lyase und ADH = Alkohol-Dehydrogenase.

Für die Substanzen des LOX-Zweiges wurde in den meisten Fällen ein Maximum der Emissionsraten in der auf die Einwirkung des Stressors folgenden Nacht gefunden. Der Zeitverlauf der Emissionen wurde an Gleichung 8.1 angepaßt, die die Konzentration eines Zwischenproduktes einer Folgereaktion beschreibt.

$$y = A_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)] \quad (8.1)$$

A_0 Anfangskonzentration der Vorläufersubstanz

k_1 und k_2 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Vorläufersubstanzen zum Zwischenprodukt bzw. vom Zwischenprodukt zum Endprodukt

Aus Anschaulichkeitsgründen wird der Kehrwert der Geschwindigkeitskonstanten ($1/k$) hier in Einheiten von Stunden angegeben.

Gleichung 8.1 impliziert, daß die Bildung der 13-(S)-Hydroperoxy-Linolensäure bzw. der 13-(S)-Hydroperoxy-Linolsäure aus der LOX schnell gegenüber der Bildung der einzelnen C₆-Substanzen über die HPL aus diesen Peroxiden ist. WEILER (1997) hält die Freisetzung von α -Linolensäure für den auslösenden Schritt zur Bildung der 13-(S)-Hydroperoxy-Linolensäure und deren Produktion für substratlimitiert, da alle Enzyme auch ohne Vorliegen freier α -Linolensäure in Pflanzen vorhanden sind. Eine Substratlimitierung einer enzymatischen Produktion einer Substanz impliziert auch dessen schnelle Produktion. Daher ist die Annahme einer gegenüber der Produktion der C₆-Verbindungen schnellen Produktion der Peroxide zumindest konsistent mit den Vermutungen von WEILER (1997). Unabhängig davon, ob diese Annahme richtig ist oder nicht, ist die zeitliche Abhängigkeit der Emissionsraten der C₆-Verbindungen rein phänomenologisch nach Gleichung 8.1 zu beschreiben.

Die Daten für die Emissionsraten wurden zur Normierung durch die maximale Emissionsrate der jeweils betrachteten Substanzen dividiert. Als Nullpunkt für die Zeitskalen wurde jeweils der Zeitpunkt gesetzt, an dem diese Emissionen markant anstiegen (s. z. B. Abbildung 7.4). Für die Auswertungen wurde nur die erste Nacht betrachtet, wenn mit Einsetzen der Beleuchtungsphase am nächsten Morgen die Emissionen markant anstiegen, da ein solcher Anstieg nicht anhand der Gleichung 8.1 beschrieben werden kann. In Fällen, bei denen kein Anstieg der Emissionsraten mit Einsetzen der Beleuchtung zu beobachten war, wurden alle Daten angepaßt.

Für die Anpassungen nach Gleichung 8.1 ergeben sich z. T. sehr große Unsicherheiten. Das ist insbesondere dadurch verursacht, daß die Größen A_0 , k_1 und k_2 voneinander abhängig sind. Um Abschätzungen über die Fehler einzelner voneinander abhängiger Parameter zu erhalten, wurde hier nach Anpassung aller Parameter einer oder mehrere der Werte (A_0 und k_1) festgehalten. Das Maß für die maximale Abhängigkeit einzelner Parameter voneinander ist in den Tabellen mit aufgelistet. Dabei bedeutet eine 1, daß diese Parameter überhaupt nicht zu entkoppeln sind. Je kleiner der Wert, der zwischen 1 und 0 liegen kann, ist, um so unabhängiger sind einzelne Parameter. Die maximalen Abhängigkeiten (Abh. Max.) werden im weiteren bei den Simulationen der Meßwerte durch Algorithmen angegeben.

Abbildung 8.5 und Abbildung 8.6 zeigen Beispiele für die Versuche TW3-O und TW4-B mit Zeitverläufen der Emissionen und Simulationen der Verläufe.

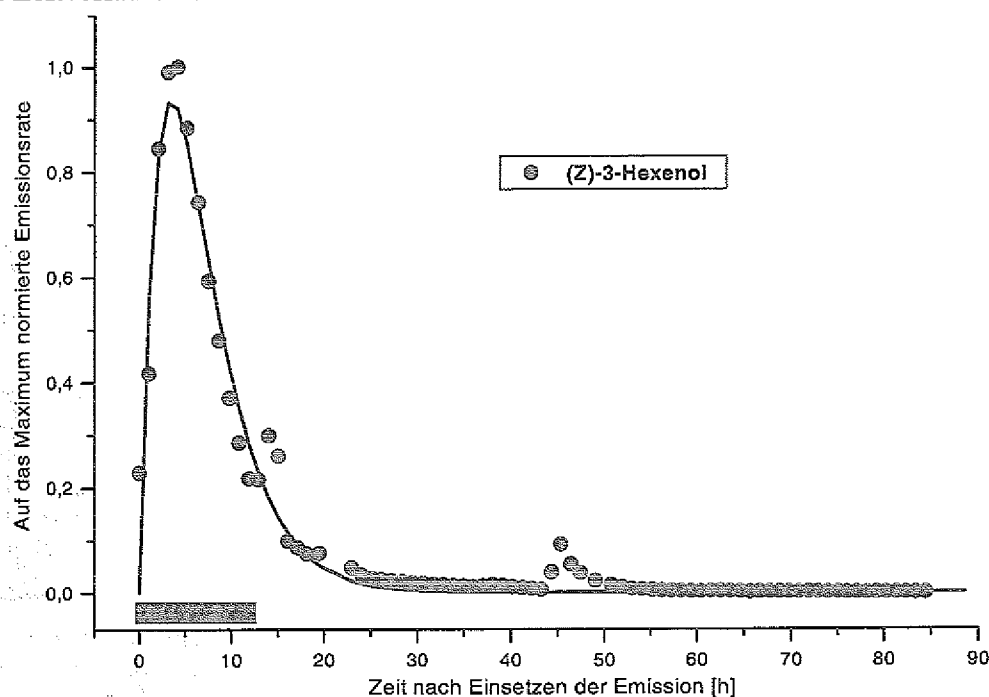


Abbildung 8.5: Zeitverlauf der auf das Maximum der Emission normierten Emissionsraten des (Z)-3-Hexenols (Punkte) aus Experiment TW3-O und Simulation des Verlaufs mit Hilfe von Gleichung 8.1 und den in Tabelle 8.3 aufgelisteten Werten für die einzelnen Parameter (Linie). Der schwarze Balken symbolisiert die Dauer der ersten Nacht

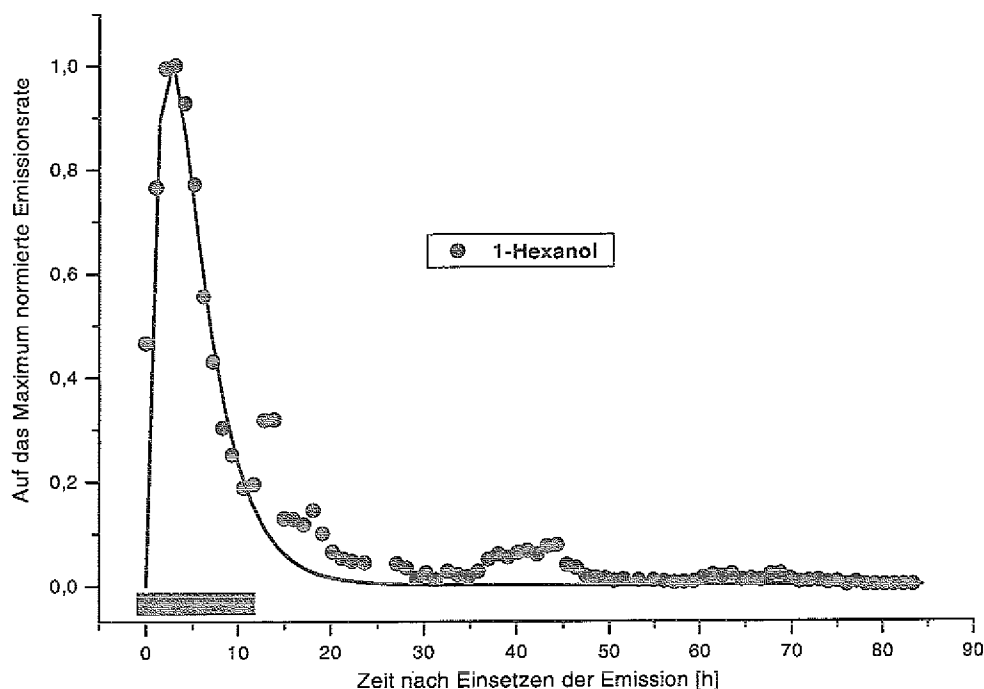


Abbildung 8.6: Zeitverlauf der Emissionen des 1-Hexanols (Punkte) aus Experiment TW4-B und Simulation des Verlaufs mit Hilfe von Gleichung 8.1. Die Anpassung erfolgte nur für die ersten 13 h nach Beginn der Emission. Die Daten sind in Tabelle 8.5 gezeigt. Der schwarze Balken symbolisiert die Dauer der ersten Nacht.

In Tabelle 8.3 bis Tabelle 8.6 sind Daten der Versuchen TW3-O und TW4-B gezeigt.

Tabelle 8.3: Aus Anpassungen der in Versuch TW3-O erhaltenen Daten an Gleichung 8.1 angepaßte Werte für einzelne Parameter für Hexanal, (Z)-3-Hexenal und (Z)-3-Hexenol. Zunächst wurden alle Parameter angepaßt und in einem 2. Schritt wurde der Parameter A_0 festgehalten.

Parameter	Hexanal	(Z)-3-Hexenal	(Z)-3-Hexenol	Hexanal	(Z)-3-Hexenal	(Z)-3-Hexenol
A_0	$2,5 \pm 6,9$	$2,4 \pm 7,1$	$2,5 \pm 2,8$	2,5 fest	2,3 fest	2,5 fest
$1/k_1$ [h]	$3,0 \pm 7,8$	$2,3 \pm 6,5$	$3,3 \pm 4,1$	$3,0 \pm 0,23$	$2,2 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$
$1/k_2$ [h]	$2,8 \pm 7,4$	$2,2 \pm 6,3$	$3,6 \pm 4,3$	$2,8 \pm 0,13$	$2,3 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$
χ^2	0,00642	0,0025	0,00198	0,00634	0,0022	0,00196
Abh. Max.	0,9998	0,9999	0,9997	0,00148	0,00013	0,00017

Tabelle 8.4: wie Tabelle 8.3 jedoch für Experiment TW4-B.

Parameter	Hexanal	(Z)-3-Hexenal	(Z)-3-Hexenol	Hexanal	(Z)-3-Hexenal	(Z)-3-Hexenol
A_0	$2,7 \pm 1836$	$2,8 \pm 16$	$2,7 \pm 16,4$	2,7 fest	2,8 fest	2,7 fest
$1/k_1$ [h]	$2,4 \pm 1606$	$2,0 \pm 11$	$2,3 \pm 13,8$	$2,4 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,29$
$1/k_2$ [h]	$2,4 \pm 1598$	$1,8 \pm 10$	$2,4 \pm 14,2$	$2,4 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,17$
χ^2	0,0262	0,0255	0,01525	0,0219	0,0223	0,015
Abh. Max.	1	0,99971	0,99989	0,0021	0,00185	0,00016

Tabelle 8.5: wie Tabelle 8.3 jedoch für (E)-2-Hexenal und 1-Hexanol.

Parameter	(E)-2-Hexenal			1-Hexanol		
A_0	$2,4 \pm 835$	2,4 fest	$2,4 \pm 0,3$	$2,3 \pm 2,4$	2,3 fest	$2,3 \pm 0,3$
$1/k_1$ [h]	$2,4 \pm 859$	$2,4 \pm 0,3$	2,4 fest	$2,1 \pm 2,7$	$2,1 \pm 0,3$	2,1 fest
$1/k_2$ [h]	$2,4 \pm 856$	$2,4 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,4$	$3,2 \pm 3,5$	$3,2 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,5$
χ^2	0,0163	0,0148	0,0148	0,02755	0,025	0,025
Abh. Max.	1	0,00086	0,758	0,995	0,346	0,716

Tabelle 8.6: wie Tabelle 8.3 jedoch für (E)-2-Hexenal und 1-Hexanol in Experiment TW4-B.

Parameter	(E)-2-Hexenal			1-Hexanol		
A_0	$2,8 \pm 214$	2,8 fest	$2,8 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,47$	2,1 fest	$2,1 \pm 0,1$
$1/k_1$ [h]	$2,4 \pm 186$	$2,4 \pm 0,3$	2,4 fest	$2,1 \pm 0,7$	$2,1 \pm 0,2$	2,1 fest
$1/k_2$ [h]	$2,4 \pm 186$	$2,4 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$	$4,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,3$
χ^2	0,01403	0,0136	0,0136	0,00539	0,00522	0,00522
Abh. Max.	1	$2,2 \times 10^{-6}$	0,249	0,97786	0,02335	0,676

Anhand der Daten in den Tabellen ist zu erkennen, daß für alle angepaßten Datensätze ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Das zeigt, daß zumindest der Zeitverlauf der Emissionen während der ersten Nacht nach Einwirkung des Stressors sehr ähnlich ist. Als Beispiel für diese Ähnlichkeit sind in Abbildung 8.7 die auf die Maxima normierten Emissionsraten des (Z)-3-Hexenols aus den Experimenten TW3-O und TW4-B aufgetragen. Die Zeitachsen wurden dabei so verschoben, daß die Maxima zum gleichen Zeitpunkt auftreten.

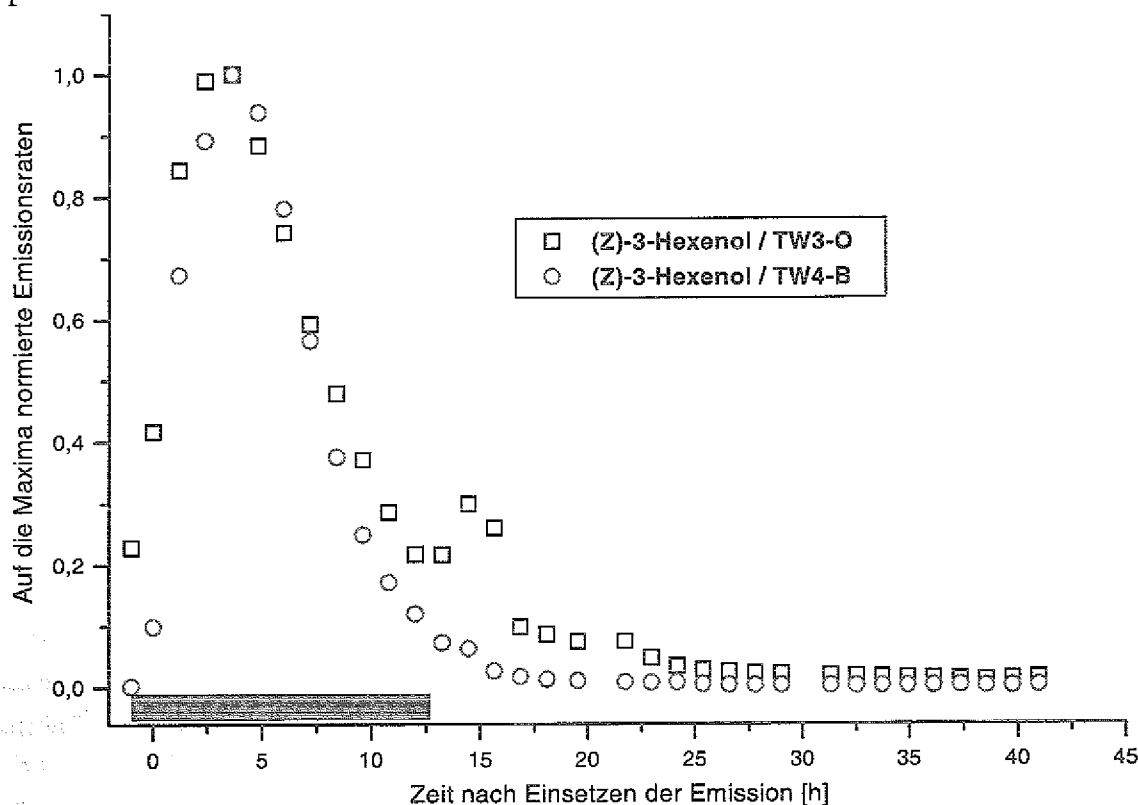


Abbildung 8.7: Vergleich der auf die jeweiligen Maxima normierten Emissionsraten des (Z)-3-Hexenols aus den Experimenten TW3-O (Quadrat) und TW4-B (Kreise). Der schwarze Balken symbolisiert die Dauer der ersten Nacht.

Die Ähnlichkeiten der Daten zeigen, daß für alle Substanzen der C₆-Familie ein gleicher zeitlimitierender Schritt für die Emissionen vorliegen muß. Dieser Schritt kann die Phospholipase sein, die die Fettsäuren freisetzt, es kann die LOX sein, die die Fettsäuren zu Hydroperoxiden oxidiert oder es kann die Hydroperoxid-Lyase (HPL) sein, die die Hydroperoxide in die Endprodukte aufspaltet. Alle Schritte treten sowohl bei den Substanzen auf, die aus α -Linolensäure gebildet werden als auch bei denen, die aus Linol-

säure gebildet werden auf. Daher kann hier keine Aussage darüber getroffen werden, welcher der Schritte der zeitlimitierende Schritt ist.

Da in vielen Fällen mehr als 80 % der Gesamtemissionen der C₆-Verbindungen in der ersten Nacht nach Einwirkung des Stressors erfolgt, kann in Hinsicht auf einen Algorithmus für diese Emissionen Gleichung 8.1 als gute Näherung vorgeschlagen werden. Ein solcher Algorithmus hat dann die Form:

$$\Phi = \Phi_{LOX}^0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)] \quad (8.2)$$

wobei Φ die Emissionsrate, Φ_{LOX}^0 ein Analogon einer Standardemissionsrate nach Einsetzen der LOX-Aktivität und k_1 bzw. k_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten darstellen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten selbst scheinen zumindest für die erste Nacht nach Einwirkung des Stressors unproblematisch zu sein, da sie für die unterschiedlichen Stressoren sehr ähnlich sind. Problematisch ist die Standardemissionsrate Φ_{LOX}^0 , die in Einzelexperimenten zwar einfach zu bestimmen ist, eine Extrapolation auf Feldbedingungen wird auch wegen der Unkenntnis der Anzahl der Stressoren und deren Auswirkungen auf die Induktion des LOX-Zweiges und die Emissionen nicht einfach sein.

In einzelnen Fällen (s. Abbildung 7.1) sind die Emissionen einiger C₆-Verbindungen auch am Tag nach der Einwirkung des Stressors noch sehr stark oder steigen sogar noch kurzzeitig an. Gleichung 8.2 müßte somit ergänzt werden, um eine bessere Näherung für eine Beschreibung der Emissionen als Funktion der Zeit zu erhalten. Dabei muß sowohl die zeitliche Abnahme der Emissionsraten als auch deren Tagesgang berücksichtigt werden. Eine solche Verbesserung kann anhand des bisher vorliegenden Datensatzes allerdings noch nicht gegeben werden.

8.4 Einfluß der LOX-Aktivität auf die Pflanze

Die Bildung von Peroxiden nach einer O₃-Exposition und ihre Toxizität für Pflanzen wurde bereits in Abschnitt 6.6 anhand der Terpene diskutiert. Neben dieser Bildung von Peroxiden in der Gasphase in der Umgebung der Pflanze und deren Aufnahme durch die Pflanze, gibt es aber mit der LOX auch einen enzymatischen Weg der Peroxidbildung in der Pflanze. Bei verschiedenen Pflanzenspezies wurden im Verlauf der experimentellen Arbeiten VOCs der C₆-Familie detektiert, die stark auf eine LOX-Aktivität deuten. Die LOX-Aktivität führt zu Peroxiden der Linol- und Linolensäure (vgl. Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10).

Nimmt man als Untergrenze an, daß für jedes Molekül einer emittierten C₆-Komponente 1 Molekül organischer Hydroperoxide gebildet wurde, läßt sich anhand der vorliegenden Daten die Untergrenze der Hydroperoxidbildung anhand der Flußdichten der emittierten LOX-Produkte abschätzen. In den Experimenten an Bel W3 wurden in Dunkelheit aufsummierte Emissionsraten der C₆-Komponenten von $1,15 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Ex-

periment TW2-O) bzw. $2,55 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Experiment TW3-O) im Maximum beobachtet.

Für einen Vergleich der enzymatischen Peroxidbildung mit den Flußdichten, die entstehen, wenn die Pflanze Peroxide über die Atmosphäre aufnimmt, wird eine Obergrenze der Konzentration organischer Peroxide in der Umgebung der Pflanze von 5 ppb sowie eine nur durch die stomatäre Öffnungsweite limitierte Aufnahme durch die Pflanze angenommen. Ist die Molmasse dieser Substanzen bekannt (hier werden 50 g/mol angenommen), kann der Diffusionskoeffizient nach Gleichung 3.16 abgeschätzt werden. Bei einem typischen Wert für den stomatären Leitwert von $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ für Wasser und einem berechneten Diffusionskoeffizienten $D_S = 0,09 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($D_{H_2O} = 0,15 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ergibt sich für das betrachtete Peroxid ein stomatärer Leitwert von $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Bei der Obergrenze von 5 ppb des Peroxids ergibt sich eine Flußdichte von $3 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die Rate der enzymatischen Peroxidbildung in Pflanzen kann die Rate, die als Obergrenze für die aus der Atmosphäre aufgenommenen Peroxide abgeschätzt wird, somit bei weitem überwiegen. Die Frage, ob organische Peroxide, die aus der Atmosphäre aufgenommen werden, für Pflanzen toxisch sind (POLLE & JUNKERMANN, 1994), sollte daher auch unter dem Aspekt der indirekt durch die Aufnahme von Ozon auf enzymatischem Weg erzeugten Peroxide betrachtet werden. Hier kann bisher kein Schluß gezogen werden, ob Ozon selbst, seine Folgeprodukte, deren Effekt auf die Enzymaktivitäten oder synergistische Effekte für den Schaden an den Pflanzen und die erhöhten Emissionen verantwortlich sind.

9 Ergebnisse zu VOCs des Shikimatweges

Wie die VOCs des LOX-Zweiges finden nennenswerte Emissionen der VOCs dieses Biosynthesezweiges durch die untersuchten Pflanzenspezies nur unter Streßbedingungen statt. Prominentester detektierter Vertreter dieses Zweiges ist das Methylsalicylat.

9.1 Experimente unter dem Einfluß von Streßfaktoren

9.1.1 Experimente zur Ozonexposition

Experimente zur Ozonexposition wurden an Raps, Tabak, Sonnenblume, Kiefer, Mais und Tomate durchgeführt. Das Experiment zur Exposition der Sonnenblume (SB1-O) mit Ozon wird gesondert in einem späteren Kapitel betrachtet. Die in einem Feldexperiment untersuchte Fichte ist ständig den in der Atmosphäre vorherrschenden Mischungsverhältnissen des Ozons ausgesetzt.

9.1.1.1 Experimente zur Ozonexposition an Raps und Fichte

Bei den Experimenten zur Ozonexposition von Rapspflanzen wurden keine erhöhten Emissionen des MeSAs gefunden. Ob es zu keiner Induktion erhöhter Aktivitäten der Enzyme des Shikimatweges kommt, oder ob es zu keinen Emissionen kommt, weil die Produkte auf anderem Weg von der Pflanze metabolisiert werden, kann aufgrund von Emissionsmessungen nicht entschieden werden.

Die Fichte wurde in einem Feldexperiment am Schauinsland untersucht. Da das Experiment während einer Sommersmogperiode durchgeführt wurde, lag Ozon in Mischungsverhältnissen oberhalb des Hintergrundwertes von etwa 30 ppb in der Umgebungsluft vor, jedoch herrschten keine kontrollierten Bedingungen. Nur eine der gezogenen Proben enthielt geringe Mengen an Methylsalicylat. Es wurden keine anderen Verbindungen gefunden, die eindeutig dem Shikimatweg zugeschrieben werden könnten.

9.1.1.2 Experimente zur Ozonexposition an Tabak

In allen Experimenten zur O₃-Exposition von Tabakpflanzen beider Varietäten wurden Emissionen des MeSAs beobachtet, deren Maxima etwa 18 - 22 Stunden nach der Exposition mit O₃ auftraten. Die Emissionsraten des MeSAs kurz vor und 24 Stunden (nicht im Maximum) nach Beginn der O₃-Exposition von Tabakpflanzen der Varietäten Bel W3 und Bel B zeigt Tabelle 9.1.

Tabelle 9.1: Emissionsraten des MeSAs kurz vor und etwa 24 Stunden nach Beginn der Exposition von Tabakpflanzen der Varietäten Bel W3 (TW2-O) und Bel B (TB2-O) mit etwa 170 ppb O₃.

Tabakkultivar	Bel W3		Bel B	
	Φ_{VOC} 2 h vor O ₃ [10 ⁻¹⁶ mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	Φ_{VOC} 24 h nach O ₃ [10 ⁻¹⁶ mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	Φ_{VOC} 1 h vor O ₃ [10 ⁻¹⁶ mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	Φ_{VOC} 24 h nach O ₃ [10 ⁻¹⁶ mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]
Methylsalicylat	< 0,2	123	1,2	5,8

Die Erhöhung der Emissionen des MeSAs ist bei Tabak Bel W3 deutlich stärker ausgeprägt als beim Bel B. Die absoluten Emissionsraten des MeSAs sind dabei in diesen Experimenten (TW2-O und TB2-O) im Maximum für Bel W3 um etwa einen Faktor 5 größer als für Bel B (unterschiedliche Skalierung in Abbildung 9.1). Bei Tabak Bel W3 ist MeSA die Komponente, die im Anschluß an die O₃-Exposition mit größten Emissionsraten gefunden wurde (vgl. Tabelle 5.5 und Tabelle 9.1). Der zeitliche Verlauf der Emissionen des MeSAs ist für beide Varietäten ähnlich (Abbildung 9.1).

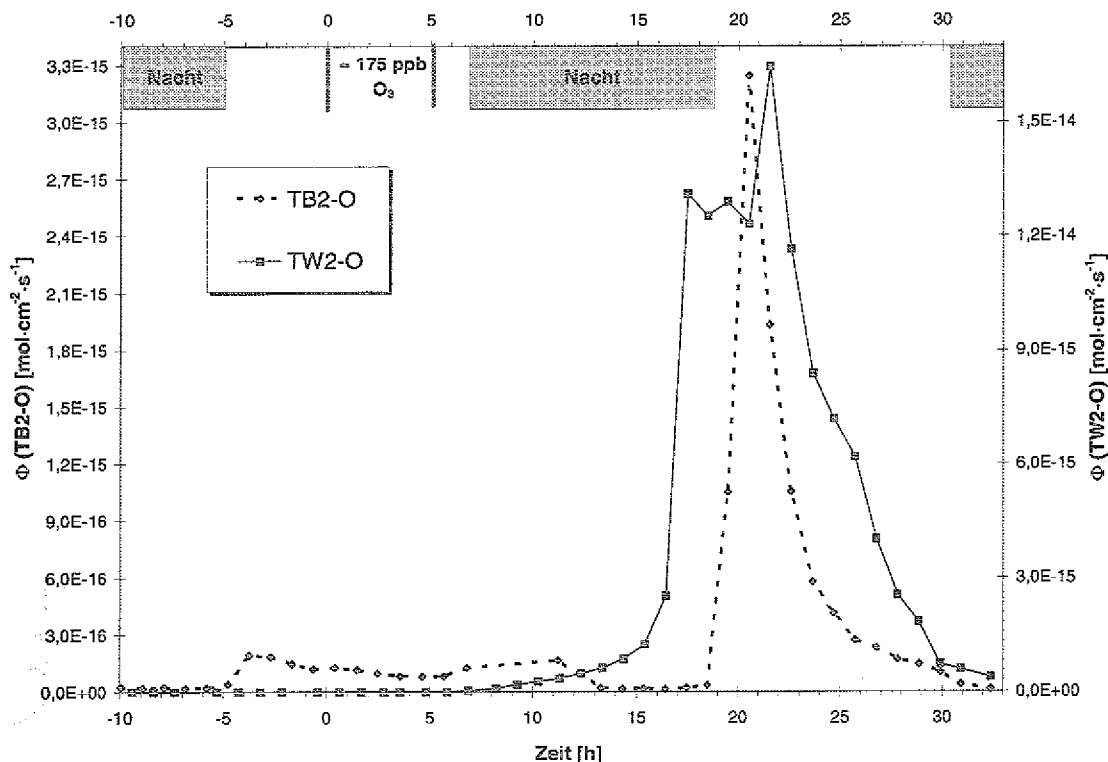


Abbildung 9.1: Zeitlicher Verlauf der Emissionsraten des MeSAs nach Exposition von Tabakpflanzen der Varietäten Bel B (Experiment TB2-O) und Bel W3 (Experiment TW2-O) mit Ozon in Mischungsverhältnissen von ca. 175 ppb.

Wenn auch die Maxima der Emission erst mit der Dämmerung am nächsten Morgen auftreten, so kann im Falle des Bel W3 doch beobachtet werden, daß die Emissionsraten des MeSAs schon während der Nacht steigen und scheinbar für einige Stunden ein Plateau erreichen. Die Maxima der Emissionen des MeSAs fallen etwa mit dem zweiten Maximum der Emissionen der Sesquiterpene durch ozonexponierten Tabak Bel W3 zusammen (vgl. Abschnitt 5.2.1.2).

9.1.1.3 Experimente zur Ozonexposition an Kiefern

MeSA wurde in diesem Experiment bereits vor der Ozonexposition detektiert. Im Anschluß an die Ozonexposition wurde keine deutliche Veränderung der Emissionen gefunden, die auf eine Induktion der Emissionen durch die O_3 -Exposition schließen ließe. Abbildung 9.2 zeigt einen Ausschnitt aus dem zeitlichen Verlauf der Emissionen des MeSAs in Experiment K1-O. Zum Vergleich wird auch der Verlauf der Emissionsraten eines Monoterpens (Tricyclen) dargestellt.

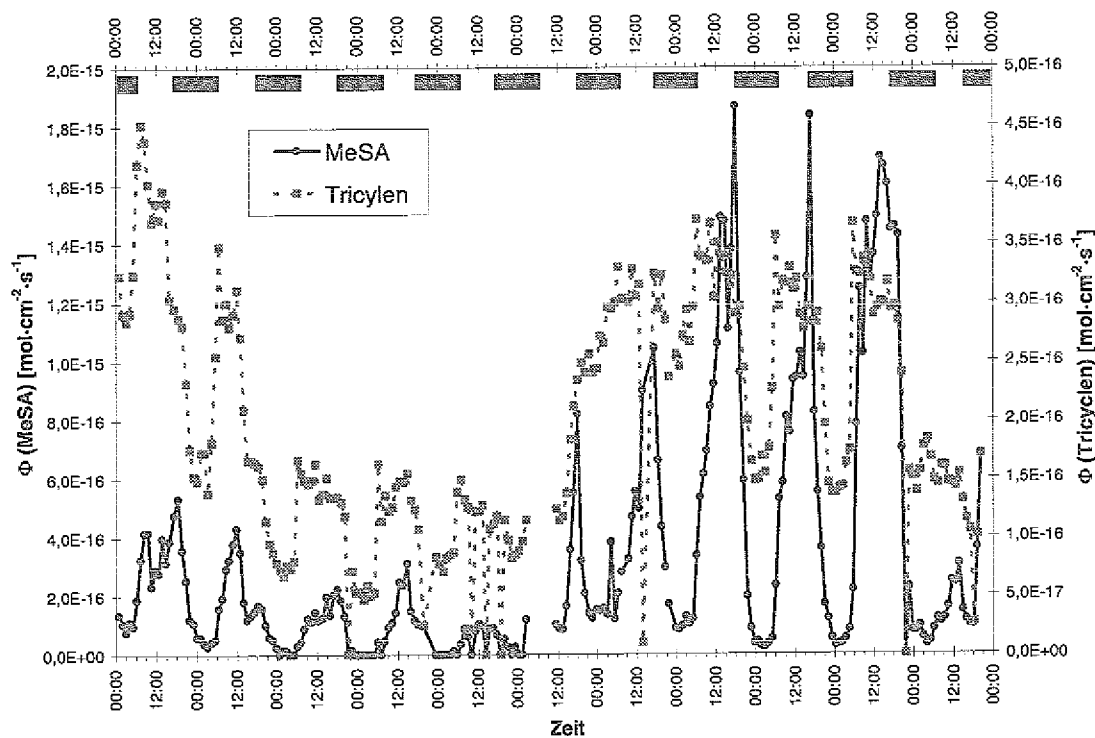


Abbildung 9.2: Zeitliche Verläufe der Emissionsraten des MeSAs (durchgezogene Linie, linke Ordinate) und des Tricyclens (gestrichelte Linie, rechte Ordinate), das hier als Referenz für den Tagesgang gezeigt wird, in Experiment K1-O. Die schwarzen Balken symbolisieren die Phasen ohne Beleuchtung.

MeSA zeigt in diesem Experiment einen Tagesgang, der dem des Tricyclens, dessen Emissionen durch Temperatur und PAR gesteuert werden, ähnlich ist. Auffällig ist, daß die Emissionen des MeSA wie auch die des Tricyclens mit Beginn der Beleuchtungsphase steigen, aber häufig ihre Maxima deutlich später erreichen oder bis zum Beginn der Dunkelheit steigen.

9.1.1.4 Experimente zur Ozonexposition an Mais

Wenn die Maispflanzen auch vor der Ozonexposition schon MeSA emittiert haben, so hat sich die Emission durch die Exposition doch enorm verstärkt und zeigte bei mehrtägiger Ozonexposition einen Tagesgang. Abbildung 9.3 zeigt den Verlauf der Emissionen des MeSAs, der Benzoesäure (BA) und des Salicylaldehyds in Experiment M-O über etwa 4 Tage. Da für BA und Salicylaldehyd keine Kalibrationen vorliegen werden hier die experimentell ermittelten Flächeneinheiten (FE) dargestellt.

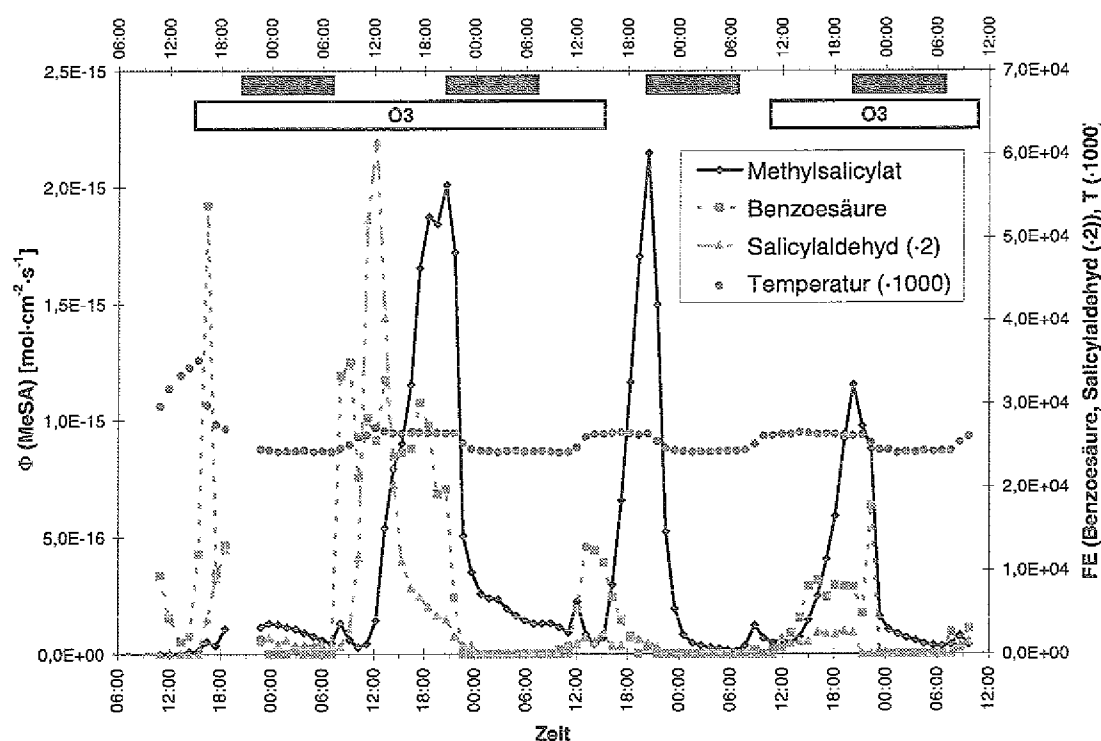


Abbildung 9.3: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Emissionsraten des MeSAs (durchgezogene Linie, linke Ordinate) sowie der Flächeneinheiten (FE) der BA und des Salicylaldehyds (gestrichelte Linien, rechte Ordinate) sowie der Temperatur der Expositions-kammer (rechte Ordinate) während des Experiments M-O. Die FE des Salicylaldehyds wurden mit einem Faktor ($\cdot 2$) multipliziert und die Temperatur mit einem Faktor ($\cdot 1000$) um den Verlauf besser sichtbar zu machen. Die schwarzen Balken symbolisieren die Phasen der Dunkelheit und die beiden Kästen geben das Zeitintervall der Exposition mit O_3 wieder.

Die Emissionen der BA vor Beginn der O_3 -Exposition könnten auf die erhöhte Temperatur (bis zu 35°C) in der Expositions-kammer zurückzuführen sein, da die Kühlung im Verlauf des Experimentes ausgefallen war.

Auffällig ist der zeitliche Versatz der Emissionen der BA und des Salicylaldehyds gegenüber der des MeSAs (Abbildung 9.3). Die Emission der BA setzt immer zuerst und mit Beginn der Beleuchtungsphase ein, danach folgt die des Salicylaldehyds und zuletzt erfolgt die Emission des MeSAs. Die Emission des MeSAs erreicht scheinbar kein Maximum, sondern fällt mit Beginn der Dunkelphase wieder ab. Im Verlauf des Experimentes scheint der zeitliche Versatz der Emissionen dieser drei Substanzen von Tag zu Tag immer kleiner zu werden.

Die Emission der BA verläuft der des nicht identifizierten Sesquiterpens (vgl. Abbildung 5.12) ähnlich.

9.1.1.5 Experimente zur Ozonexposition an Tomate

Emissionen des MeSAs wurden bei den Tomatenpflanzen bereits vor der Exposition mit O_3 beobachtet. Diese Emissionen waren starken Schwankungen unterworfen. Abbildung 9.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Emissionen des MeSAs und p-Cymols vor, während

und nach der Ozonexposition zusammen mit den Ozonkonzentrationen am Kammerausgang und den Temperaturen der Expositions-kammer.

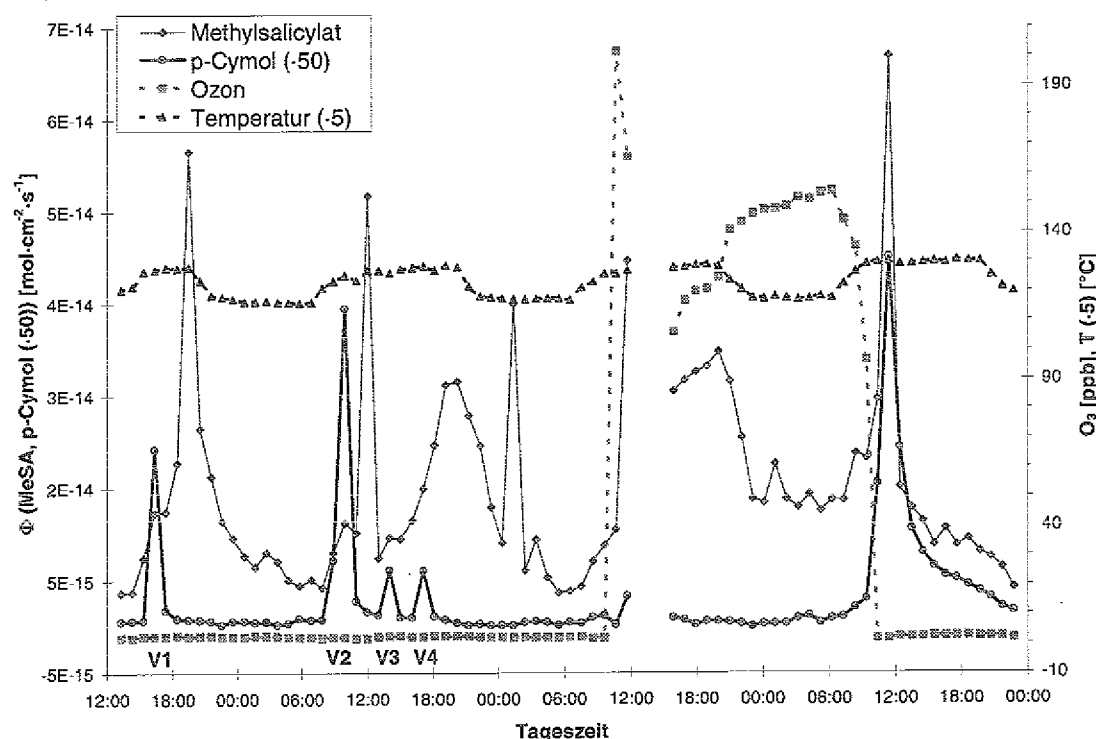


Abbildung 9.4: Zeitlicher Verlauf der Emissionsraten des MeSAs und p-Cymols (beide linke Achse, durchgezogene Linien) sowie der Ozonkonzentration am Ausgang der Expositions-kammer und der Temperatur der Expositions-kammer (beide rechte Achse, gestrichelte Linien). Die Emissionsrate des p-Cymols wurde mit einem Faktor (-50), die Temperatur mit einem Faktor (-5) multipliziert. (Die Angaben V1 bis V4 beziehen sich auf Zeitpunkte zu denen Verletzungen durchgeführt wurden).

Am Morgen nach der O_3 -Exposition kam es zwar zu einer stark erhöhten Emission des MeSAs, die aber aufgrund des variablen zeitlichen Verlaufs der Emissionen vor der Einwirkung des Stressors nicht eindeutig als Folge der O_3 -Exposition interpretiert werden kann. Andererseits zeigte sich am nächsten Morgen zeitgleich mit der MeSA-Emission auch eine Erhöhung der Emissionen anderer aromatischer Komponenten, wie des Toluols und p-Cymols. Da diese Maxima auch zeitgleich mit denen der Terpene auftreten (vgl. Abschnitt 5.2.1.3), kann vermutet werden, daß die Erhöhung der Emissionsraten dieser aromatischen Komponenten und auch der des MeSAs auf die O_3 -Exposition zurückgeführt werden können.

9.1.2 Experimente zur Verletzung

Der Einfluß der mechanischen Verletzung wurde an Raps, Tabak, Sonnenblume und Tomate untersucht.

Auffallend ist, daß Erhöhungen der Emissionen des MeSAs nie nach Verwundung durch Schmirgeln von Blättern oder Abschneiden von Blättern detektiert werden konnte. Dies

ist in Abbildung 9.5 am Beispiel der Verletzung von Tabakpflanzen der Varietäten Bel W3 und Bel B (Experiment TW2-V und TB2-V) gezeigt.

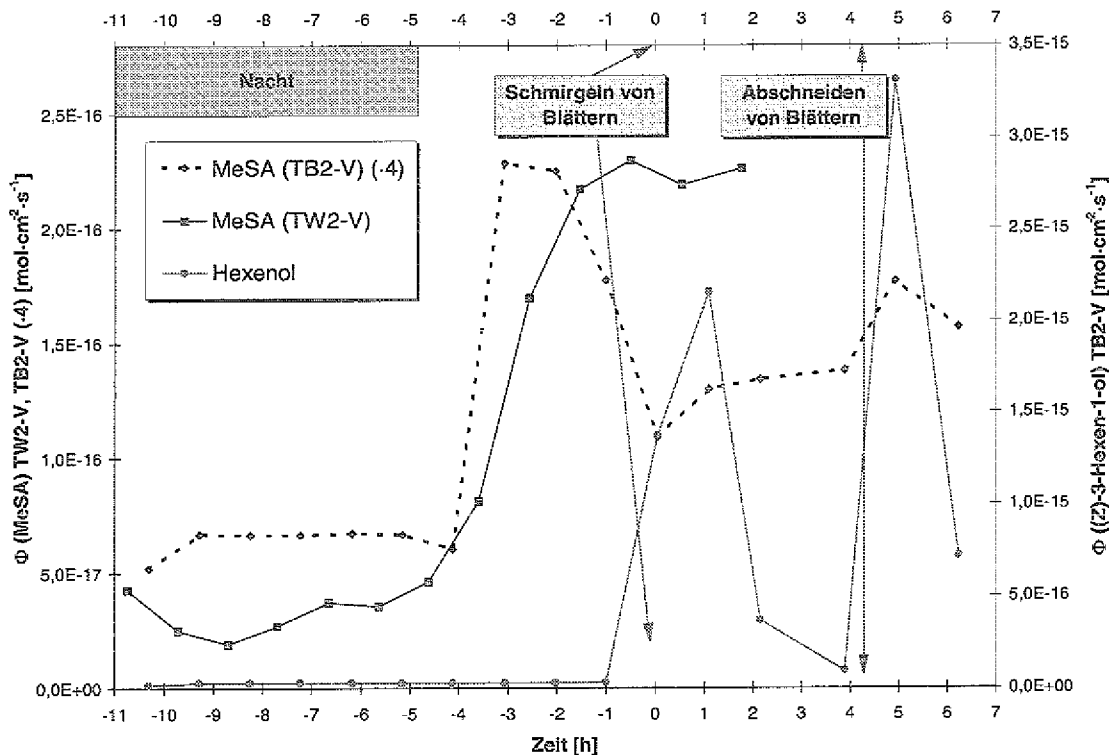


Abbildung 9.5: Die Verletzung von Tabakpflanzen der Varietät Bel B im Experiment TB2-V zeigt die bereits beschriebene spontane Erhöhung der Emissionsraten der Produkte des LOX-Zweiges (Bsp. (Z)-3-Hexenol, rechte Ordinate). Die Emissionsraten des MeSAs (linke Ordinate) zeigen bei beiden Varietäten keine Beeinflussung durch die Verletzung. Der Tagesgang des MeSAs im Experiment TW2-V wurde durch den vorangegangenen Ozonexpositionsversuch TW2-O induziert. Die Emissionsraten des MeSAs aus Experiment TB2-V wurden mit einem Faktor (-4) multipliziert.

Im Gegensatz zu den LOX-Produkten Hexenol und Hexenylacetat, die bereits im ersten Chromatogramm nach der Verletzung zu sehen sind, zeigt das MeSA nur einen Tagesgang, der durch den vorangegangenen Versuch TW2-O induziert wurde.

Auch bei der Verwundung von Tomaten durch Schmirgeln und Durchschneiden von Blättern kam es zu keinen Veränderungen der Emissionen des MeSAs, die deutlich auf die Verletzung zurückgeführt werden könnten. Andere aromatische Komponenten wie Toluol und p-Cymol zeigten hingegen bei allen Arten der Verwundung der Tomatenpflanzen spontan erhöhte Emissionen (s. Abbildung 9.4: V1 und V2 = Schmirgeln, V3 = Streichen über die Drüsenhaare am Stengel und V4 = Durchschneiden von zwei Blättern). Diese Emissionen waren aber sehr transient und in der Regel nur für ein Chromatogramm zu beobachten.

9.1.3 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall

Der Einfluß des Herbivoren- und/oder Pathogenbefalls auf die Emissionen der VOCs des Shikimatweges wurde an Tabak und Kiefern überprüft.

9.1.3.1 Experimente zum Pathogenbefall an Tabak

Die bereits in Abschnitt 7.1.4.1 in bezug auf die Emission von Produkten des LOX-Zweiges beschriebenen Experimente zur Inokulation von Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 mit *P. syringae* (TW4-B und TW6-B) induzierten auch Emissionen des MeSAs, deren Maximum wie auch bei den Experimenten zur Ozonexposition etwa 22 Stunden nach Inokulation auftrat (Abbildung 9.6). Die Emissionsraten des MeSAs im Kontroll-experiment (TW5) und 24 Stunden nach Infiltration der Pflanzen mit *P. syringae* (Experimente TW4-B und TW6-B) zeigt Tabelle 9.2.

Tabelle 9.2: Emissionsraten des MeSAs durch Tabak Bel W3 im Kontrollexperiment (TW5) und etwa 24 Stunden nach Beginn der Infiltration (B) mit *P. syringae* (Experimente TW4-B und TW6-B).

Experiment	TW5	TW4-B	TW6-B
Substanz	Φ_{voc} [$10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	Φ_{voc} 24 h nach B [$10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	Φ_{voc} 24 h nach B [$10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
Methylsalicylat	0,2	26,8	15,1

Die maximalen Emissionsraten des MeSAs sind für beide Experimente zur Infiltration mit *P. syringae* ähnlich groß. Dennoch sind diese Flußdichten denen des Bel B nach O₃-Exposition ähnlich und etwa einen Faktor 5 kleiner als die des Bel W3 nach O₃-Exposition (vgl. Abbildung 9.1).

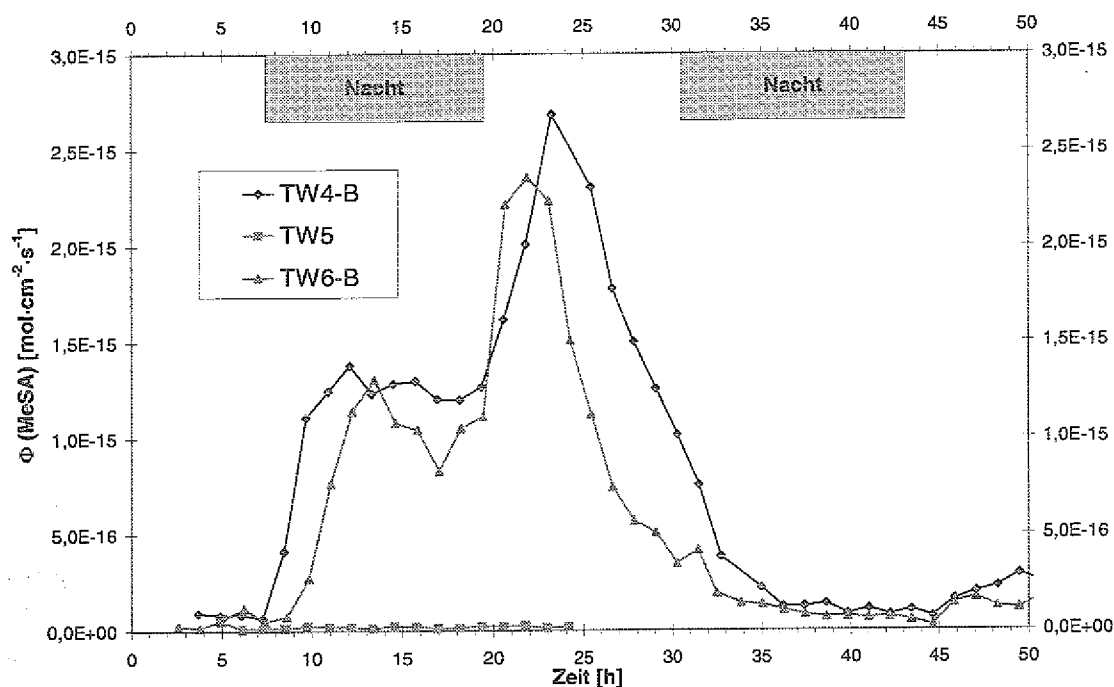


Abbildung 9.6: Zeitlicher Verlauf der Emission des MeSAs in den Experimenten TW4-B und TW6-B nach Inokulation von Tabak Bel W3 mit *P. syringae* sowie im Kontrollexperiment TW5 bezogen auf den Beginn der Infiltration ($t = 0$ h). Das Kontrollexperiment TW5 wurde nach ca. 24 Stunden abgebrochen. Der Zeitpunkt der Inokulation ist nicht wie eine O₃-Exposition scharf einzugrenzen. Die eingezeichneten Nächte sind aufgrund unterschiedlicher Anfangszeiten der Experimente um etwa 1 Stunde variabel.

Die Abbildung zeigt, daß beide Experimente zum Bakterienbefall mit *P. syringae* sowohl einen ähnlichen zeitlichen Verlauf als auch quantitativ sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Das zwischen den beiden Experimenten TW4-B und TW6-B durchgeführte

Kontrollexperiment TW5, bei dem 3 Pflanzen mit einer MgCl_2 -Lösung infiltriert wurden zeigte nur geringe und zeitlich konstante Emissionen des MeSAs. Die Emissionen nach Bakterienbefall beginnen in beiden Fällen zu Beginn der Dunkelheit 7 bis 8 ½ Stunden nach Beginn der Infiltration. Während der Nacht bleiben die Emissionen stabil und steigen erst mit einsetzender Dämmerung am nächsten Morgen noch einmal an. Auf einer Zeitskala von 3 bis 4 Stunden erreichen die Emissionen ein Maximum und fallen dann wieder ab.

9.1.3.2 Experimente zum Herbivoren- und Pathogenbefall an Kiefern

Die durch Wolläuse befallenen Kiefern zeigten Emissionen des MeSAs. Im Falle der Kiefernspanner, die die jungen Nadeln der Pflanzen von der Spitze bis etwa zur Mitte der Nadeln auffressen, kam es nach wenigen Stunden nach Beginn des Fressens (ermittelt anhand der starken Terpenemissionen durch das Öffnen von Pools beim Durchbeißen der Nadeln) zu erhöhten Emissionen des MeSAs. Im Experiment K2-H wuchs die Anzahl der Wolläuse schnell an und in der Folge wurde die Emission des MeSAs zur größten Emission von Kiefern (Abbildung 9.7).

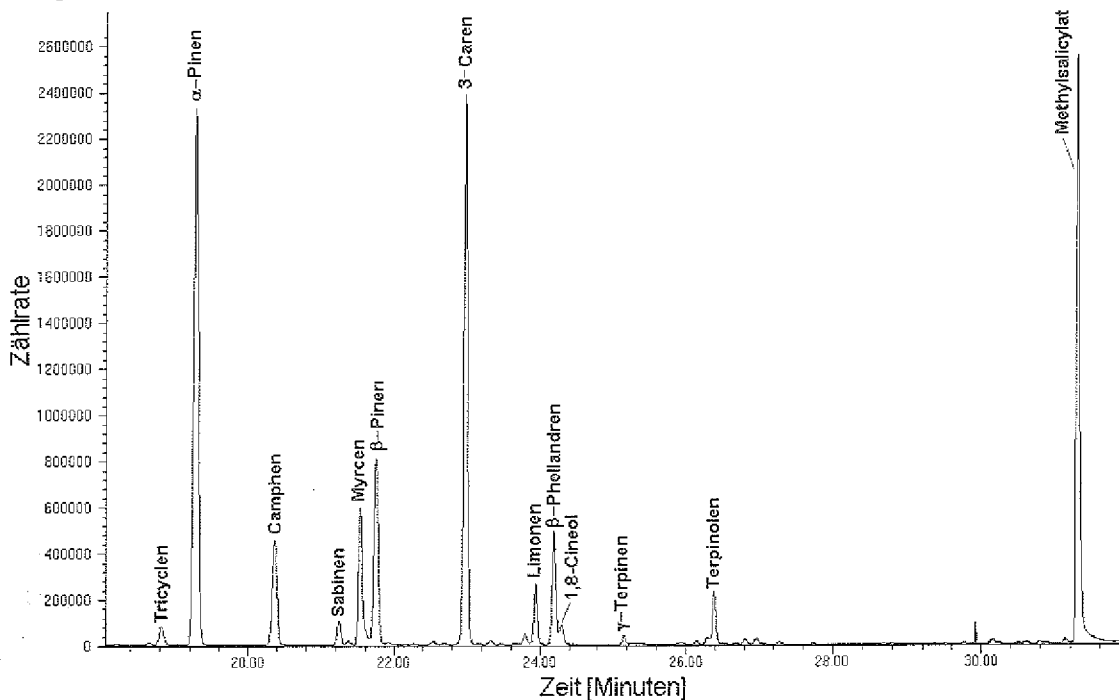


Abbildung 9.7: An mit Wolläusen befallenen Kiefern erhaltenes Chromatogramm (Totalionenstrom) im Experiment K2-H.

Die Emissionsraten des MeSAs, wie sie beispielsweise dem Peak in Abbildung 9.7 entsprechen, liegen bei etwa $1,4 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und erreichen damit die gleiche Größenordnung, wie sie an Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 nach einer O_3 -Exposition gefunden wurden (vgl. Abbildung 9.1). Allerdings ist der Verlauf der erhöhten Emissionsraten hier über einen längeren Zeitraum zu beobachten. Die folgende Abbildung 9.8 zeigt den Verlauf der Emissionsraten des MeSAs zusammen mit der Temperatur der Expositions-kammer in Experiment K2-H.

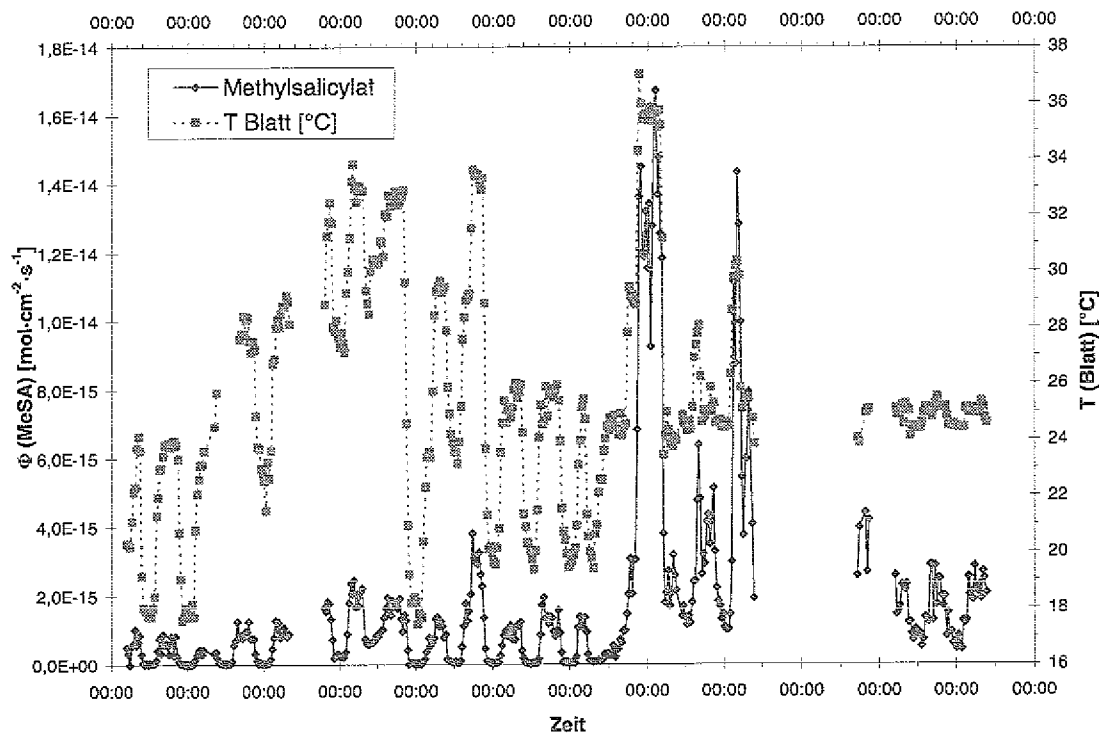


Abbildung 9.8: Verlauf der Emissionsraten des MeSAs und der Blattertemperatur während des Experimentes K2-H über mehrere Tage.

In der Abbildung deutet sich, unter anderem durch den deutlichen Hub der Emissionen zwischen Tag und Nacht, ein starker Einfluß der Temperatur an, wenn der Verlauf auch gleichzeitig zeigt, daß die Temperatur nicht die einzige Größe sein kann, die die Emissionen kontrolliert.

9.1.4 Experimente zum Nährstoffmangel

Experimente zum Nährstoffmangel wurden an Raps und Sonnenblume durchgeführt.

Das Experiment an einer einzelnen Rapspflanze in Kammer 2 wurde mit dem *Airmotec* GC durchgeführt. VOCs des Shikimatweges, wie das MeSA, werden mit diesem System nicht erfaßt. Daher läßt sich hier keine Aussage über den Einfluß des Nährstoffmangels auf die VOCs des Shikimatweges treffen.

10 Diskussion zu VOCs des Shikimatweges

10.1 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

Zu Emissionen von Produkten des Shikimatweges finden sich in der Literatur kaum Arbeiten. MeSA-Emissionen werden zwar in einigen Arbeiten beschrieben, aber nur selten quantifiziert (z. B. KAHL, 1997). Daher erfolgt der Vergleich mit Literaturdaten hier in erster Linie qualitativ.

10.1.1 Tabak

Emissionen von aromatischen Komponenten des Phenylpropanoidzweiges wurden von LOUGHRIN ET AL. (1990a) untersucht. Methylsalicylat, das auch in dieser Arbeit untersucht, aber unter streßfreien Bedingungen nicht gefunden wurde, wird von den Autoren nur für eine *Nicotiana*-Spezies beschrieben, die nicht in die Tabaklinie fällt. LOUGHRIN ET AL. (1990a; 1990b) beschreiben die Emission anderer aromatischer Komponenten, die nicht eindeutig dem Shikimatweg zugeordnet werden können, wie Benzaldehyd und Benzylalkohol. Allerdings werden auch diese Emissionen nicht an Tabakvarietäten, sondern hauptsächlich für *N. sylvestris* gefunden, die diese Komponenten auch nachts am stärksten emittieren (LOUGHRIN ET AL., 1990b).

Die Experimente mit *Pseudomonas syringae* ergaben ähnliche zeitliche Verläufe wie die nach Ozonexposition erhaltenen (Abbildung 9.1 und Abbildung 9.6). Dies zeigt, daß die Ozonexposition und der Pathogenbefall prinzipiell die gleichen Biosyntheseweige induzieren. Die Induktion des Shikimatweges (und auch die Bildung von Ethylen) nach Bakterienbefall wurde auch von ENYEDI ET AL. (1992) beschrieben. Daß das Maximum der MeSA-Emission mit dem zweiten Maximum der Emission der Sesquiterpene beim Tabak Bel W3 zusammenfällt, könnte die Hypothese von RÜFFER ET AL. (1995) unterstützen, daß es sich bei MeSA um ein Phytoalexin handelt, das der direkten Verteidigung dient.

SHULAEV ET AL. (1997) untersuchten den Zeitverlauf erhöhter MeSA-Emissionen an transgenem Tabak (*Nicotiana tabacum* L. cv. Xanthi-nc) nach Inokulation mit TMV und *P. syringae* pv. phaseolicola und stellten fest, daß die erhöhten Emissionen zeitgleich mit einer HR einsetzten. Die Zeiten des Auftretens der HR waren für beide Pathogene verschieden. Im Falle des TMV dauerte es etwa 48 Stunden und bei *P. syringae* etwa 12 - 18 Stunden bis zum Auftreten der HR und der SA, die ebenfalls detektiert wurde. Es ist anzunehmen, daß die Zeitpunkte des Auftretens der HR weniger von der Art des Pathogens als von der Konzentration anhängen. Höhere Konzentrationen an *P. syringae* pv. *syringae* führten bei Tabak Bel W3 nach einer visuellen Einschätzung schneller zu einer Bildung von Nekrosen (SCHUH, 1998). Wie die Emissionen des MeSAs durch Bel

B und bei Herbivorenbefall von Kiefern zeigen, ist eine Kopplung der Emissionen des MeSAs an die Nekrosenbildung nicht gegeben. Auch die Experimente zur Exposition von Tabak Bel W3 mit Ozon (mit teils unterschiedlichen O_3 -Konzentrationen) und auch zur Inokulation mit *P. syringae* pv. *syringae* in dieser Arbeit, zeigten immer ähnliche Zeitverläufe der Emissionen des MeSAs. Allerdings wurde auch in der vorliegenden Arbeit wie von SHULAEV ET AL. (1997) ein Einsetzen der MeSA-Emissionen zeitgleich mit dem Beginn der HR gefunden. Hier wird der Beginn der HR über den Beginn der Emissionen des LOX-Zweiges definiert.

Daß MeSA nicht nach einer Verletzung von Tabakpflanzen durch Schmirgeln oder das Abschneiden von Blättern in erhöhten Mengen emittiert wird, steht in Übereinstimmung mit Arbeiten von RÖSE ET AL. (1996) und SESKAR ET AL. (1998). Erstere zeigten, daß die Emissionen von *de novo* gebildetem Indol, einem andern Produkt des Shikimatweges, nur nach Herbivorenbefall von Baumwolle, nicht aber nach Verletzung mit einer Rasierklinge detektiert werden konnten. Letzere beschreiben, daß Emissionen von MeSA nie durch gesunde oder rein mechanisch verletzte Pflanzen erfolgten.

10.1.2 Sonnenblume, Kiefer und Fichte

Wie auch bei Tabak wurden Emissionen des MeSAs bei Sonnenblume und Kiefer unter dem Einfluß von Streßfaktoren gefunden. Im Rahmen der Messungen an der Fichte am Schauinsland bei Freiburg wurden nur in einer Probe geringe Mengen an MeSA detektiert. In der Literatur finden sich nur für Kiefern Arbeiten zur Bestimmung der Emissionsraten des MeSAs (GUENTHER ET AL., 1994; KAHL, 1997). Die in dieser Arbeit an Kiefern gefundenen Emissionsraten (bis zu $1,7 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) überwiegen die von KAHL (1997) genannte Emissionsrate von $4,7 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ um mehr als einen Faktor 35. Da es sich beim MeSA aber um eine durch Streß induzierte Komponente handelt, sind die Emissionsraten nicht ohne weiteres zu vergleichen.

10.1.3 Mais, Weizen, Ackerbohne und Tomate

Tomaten zeigten unter O_3 -Exposition keine induzierten Erhöhungen der Emissionen des MeSAs. Induzierte Emissionen des MeSAs wurden in dieser Arbeit bei den hier betrachteten landwirtschaftlichen Spezies nur für Mais gefunden. Mais emittierte im Anschluß an eine O_3 -Exposition auch Salicylaldehyd und Benzoesäure. Beide Substanzen sind in der Literatur kaum als biogene Emissionen beschrieben. KAHL (1997) beschreibt die Emission von Salicylaldehyd durch Blutbuchen (einer Kulturform der Rotbuche *Fagus sylvatica*). BUTTERY UND LING (1984) beschreiben qualitativ, daß MeSA in der Emission abgeschnittener Blätter von Mais gefunden wird. Ebenso untersuchten BUTTERY ET AL. (1985) die Emissionen von Weizen (Blätter und Stengel), beschreiben aber unter den identifizierten Komponenten kein MeSA. BUTTERY ET AL. (1990) identifizierten Substanzen, die bei der Hydrolyse von Glykosiden, die sie aus Tomaten extrahierten, gefunden werden können. Unter diesen Komponenten beschreiben sie kein

MeSA. In der Literatur finden sich keine Messungen zur Quantifizierung der Emissionen des MeSAs an diesen Spezies.

10.2 Emissionen aromatischer Komponenten durch Pflanzen

Nach dem bisherigen Stand der Forschung ist der Shikimatweg der einzige Zweig, der zur Biosynthese aromatischer Verbindungen führt. Daher werden zunächst alle detektierten aromatischen Komponenten diesem Zweig zugeordnet. Neben dem MeSA wurden im Rahmen der Experimente eine Reihe weiterer aromatischer Komponenten detektiert, deren Emission durch Pflanzen wie im Falle des p-Cymols auch schon von anderen Autoren (z. B. *GUENTHER ET AL.*, 1996; *CICCIOLI ET AL.*, 1997b) beschrieben wurde. Andere Aromaten als p-Cymol werden nach *CICCIOLI ET AL.* (1997b) jedoch nicht durch Pflanzen emittiert. Eine Übersicht über die hier detektierten aromatischen Substanzen gibt Tabelle 10.1.

Tabelle 10.1: Einige im Rahmen der Experimente detektierte aromatische Verbindungen.

Aromatische Substanzen	
Toluol	Methyl-1-Phenyl-Propen-Isomer II *
Benzaldehyd	Benzylalkohol *
Butylbenzol *	Salicylaldehyd
Methyl-1-Phenyl-Propen-Isomer I *	Acetophenon
o-Cymol *	Benzoessäure *
m-Cymol *	MeSA
p-Cymol	

* = nicht positiv identifiziert

Bei der Verletzung von z. B. Tomatenpflanzen wurde eine Reihe aromatischer Komponenten detektiert. Da die Expositionskammer zur Verwundung der Pflanzen kurzzeitig geöffnet werden mußte, verbleiben Unsicherheiten über die Herkunft der erhöhten Konzentrationen der aromatischen Komponenten bei solchen Experimenten. Andererseits wird ein exakt gleiches Verhalten der Erhöhungen der Emissionen auch für Komponenten des DMAP- und LOX-Zweiges gefunden. Daher erscheint es wahrscheinlich, daß die erhöhten Konzentrationen der aromatischen Komponenten tatsächlich auf die Verwundung der Pflanzen zurückzuführen sind.

Um zu untersuchen, ob ein Zusammenhang einiger dieser Komponenten zum Shikimatweg besteht, wurde anhand der Emissionen dieser Komponenten geprüft, ob Korrelationen zwischen den Emissionen der Substanzen bestehen. Da für einige Substanzen keine Kalibrationen vorliegen, wurden experimentell ermittelte Flächeneinheiten (FE) verwendet. Korrelationen wurden sowohl gegen FE des MeSAs als auch gegen die des Benzaldehyds (bzw. p-Cymols, das als biogene Emission beschrieben ist) durchgeführt. Da in Experiment M-O eine deutliche zeitliche Verschiebung der induzierten Emissionen aromatischer Komponenten beobachtet wurde (s. Abbildung 9.3), wurde auch hier die Zeitverschiebung variiert, um die Maxima der Korrelationen möglicher zeitabhängiger Prozesse zu erfassen. Die folgenden Tabellen zeigen die Bestimmtheitsmaße r^2 der Auftragungen der FE aromatischer Komponenten jeweils gegen die des MeSAs und

p-Cymols für ein Experiment an Kiefern (K2-H) unter Berücksichtigung etwaiger Zeitverschiebungen.

*Tabelle 10.2: Bestimmtheitsmaße r^2 für die Auftragung der Emissionen verschiedener aromatischer Verbindungen gegen die Emissionen des MeSAs aus Experiment K2-H. Es wurde keine Separierung der Daten in Tag und Nacht o. ä. vorgenommen. Δt bezeichnet die Zeit [Stunden], um die die Werte verschoben werden mußten und bezieht sich auf die Zeit der Chromatogramme. Ist Δt negativ erfolgt die Emission der Substanz vor der des MeSAs, ist Δt positiv erfolgt die Emission zeitlich nach der des MeSAs. Signifikante Bestimmtheitsmaße ($r^2 > 0,6$) bzw. die besten unter diesen sind fett gedruckt. Zum Vergleich sind in der letzten Zeile die r^2 für das Monoterpen Limonen angegeben. Bemerkungen: MN = meist unter Nachweissgrenze; * = nicht positiv identifizierte Substanz.*

Substanz	$\Delta t = -2$	$\Delta t = -1$	$\Delta t = 0$	$\Delta t = +1$	$\Delta t = +2$	$\Delta t = +3$	Bemerkung
o-Cymol *	0,55	0,63	0,62	0,51	0,40	0,31	MN
p-Cymol	0,58	0,64	0,65	0,56	0,44	0,34	
1,3,8-p-Menthatrien *	0,50	0,56	0,61	0,55	0,44	0,34	
Benzoessäureethylester	0,57	0,66	0,73	0,70	0,64	0,57	
Limonen	0,58	0,67	0,64	0,52	0,40	0,31	

Tabelle 10.3: wie Tabelle 10.2 jedoch Korrelationen gegen die Emissionen des p-Cymols.

Substanz	$\Delta t = -2$	$\Delta t = -1$	$\Delta t = 0$	$\Delta t = +1$	$\Delta t = +2$	$\Delta t = +3$	Bemerkung
o-Cymol *	0,66	0,83	0,96	0,80	0,63	0,50	MN
1,3,8-p-Menthatrien *	0,54	0,70	0,88	0,75	0,60	0,47	
Benzoessäureethylester	0,49	0,60	0,70	0,72	0,70	0,66	
MeSA	0,44	0,56	0,65	0,65	0,58	0,49	
Limonen	0,64	0,80	0,90	0,71	0,54	0,44	

Die Korrelationen der FE der Komponenten gegen die des MeSAs und p-Cymols wiesen in diesem Experiment K2-H in der Regel bereits ohne eine zeitliche Verschiebung hoch signifikante Korrelationen auf. Die Verschiebung um maximal eine Stunde führt zu nahezu unveränderten Bestimmtheitsmaßen wie sie ohne die Zeitverschiebung erhalten werden.

Da beim Mais unter O_3 -Exposition deutliche Zeitverschiebungen zu erkennen waren (s. Abbildung 9.3), wurden auch hier Korrelationen der Emissionen unter Berücksichtigung der Zeitverschiebung gegeneinander durchgeführt. Die folgenden beiden Tabellen zeigen die Bestimmtheitsmaße der Emissionen einiger aromatischer Verbindungen zunächst gegen die des Benzaldehyds und in der zweiten Tabelle gegen die des MeSAs. In beiden Fällen wurden auch zeitliche Verschiebungen berücksichtigt um maximale Bestimmtheitsmaße zu erhalten.

Tabelle 10.4: Ähnlich Tabelle 10.2 jedoch gegen die Emissionen des Benzaldehyds und für Mais (Experiment M-O). Zunächst wurden alle Daten (erste Spalte) betrachtet. Da die Emissionen einiger Komponenten erst durch die O₃-Exposition induziert wurden, wurden nur Daten nach Beginn der Exposition betrachtet. Desweiteren wurden nur Daten der ersten ca. 36 Stunden betrachtet, da die zeitliche Verschiebung der Maxima der Emissionen im Verlauf des Experimentes kleiner zu werden scheint. Die besten Bestimmtheitsmaße sind fett gedruckt.

Substanz	alle Daten; $\Delta t = 0$	$\Delta t = -2$	$\Delta t = -1$	$\Delta t = 0$	$\Delta t = +1$	$\Delta t = +2$	$\Delta t = +3$	$\Delta t = +5$
Toluol	0,79	0,76	0,89	0,84	0,66	0,47	0,29	
Benzylalkohol	0,57	0,28	0,47	0,61	0,61	0,46	0,29	
Acetophenon	0,85	0,62	0,74	0,77	0,64	0,52	0,42	
Benzoesäure	0,18	0,12	0,04	0,02	<0,01	0,01	0,10	
Benzoesäuremethylester	0,44	0,18	0,30	0,43	0,55	0,59	0,53	
Salicylaldehyd	0,46	0,45	0,56	0,47	0,28	0,12	0,04	
MeSA	0,09	<0,01	0,03	0,14	0,26	0,37	0,48	0,63
p-Cymol *	0,64	0,39	0,60	0,70	0,67	0,57	0,40	

Tabelle 10.5: wie Tabelle 10.4 jedoch gegen die Emissionen des MeSAs. Außerdem wird hier auf einen Eintrag der Korrelationen für alle Daten verzichtet.

Substanz	$\Delta t = 0$	$\Delta t = -1$	$\Delta t = -2$	$\Delta t = -3$	$\Delta t = -4$	$\Delta t = -5$	$\Delta t = -6$	$\Delta t = -7$	$\Delta t = -8$
Toluol	0,09	0,20	0,36	0,52	0,63	0,71	0,71	0,61	0,47
Benzylalkohol	<0,01	0,03	0,12	0,23	0,35	0,47	0,54	0,58	0,63
Benzaldehyd	0,14	0,26	0,37	0,48	0,57	0,63	0,61	0,51	0,35
Acetophenon	0,16	0,23	0,29	0,35	0,40	0,44	0,45	0,44	0,40
Benzoesäure	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,07	0,09
Benzoesäuremethylester	0,27	0,50	0,72	0,86	0,84	0,63	0,34	0,11	<0,01
Salicylaldehyd	<0,01	0,01	0,07	0,15	0,28	0,46	0,61	0,62	0,49
p-Cymol *	0,17	0,36	0,57	0,74	0,82	0,78	0,63	0,38	0,14

Die einzige Substanz, für die im Experiment zur O₃-Exposition an Mais (M-O) keine signifikante Korrelation der Emissionen gegen die des Benzaldehyds oder MeSAs gefunden wurde, ist Benzoesäure. Dies könnte auf den zeitlichen Verlauf, der starken Schwankungen unterworfen ist, zurückzuführen sein (vgl. Abbildung 9.3).

Die guten Korrelationen der Emissionen einiger aromatischer Komponenten können ein Hinweis auf einen ähnlichen Biosyntheseweg sein. Weitere Schlüsse über den Biosynthesezweig können aus solchen Korrelationen nicht direkt gezogen werden. Teils können die Korrelationen auch zufällig sein, wie die Korrelationen mit Limonen im Experiment K2-H zeigen. Eine Bildung der aromatischen Substanzen über DMAPP ist sehr unwahrscheinlich.

Für MeSA, das hier die dominierende Komponente unter den emittierten Substanzen war, konnten nach Einwirkung von Stressoren, wie Ozonexposition und Herbivoren- und Pathogenbefall, Flußdichten im Bereich von typischerweise $10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt werden. Signifikante Emissionen werden auch für Toluol gefunden. Für Toluol wurden nach Pathogenbefall von Kiefern Emissionsraten gefunden die etwas weniger als die Hälfte der Emissionen des MeSAs ausmachen. Für eine Sonnenblume unter Ozonexposition waren die Toluolflußdichten im Bereich von $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. In Summe der aromatischen Komponenten werden damit bedeutende Mengen durch die Vegetation an die Atmosphäre abgegeben. Aufgrund der vergleichsweise großen Flußdichten sollten diese

Emissionen bei der Modellierung der Oxidantienbildung in der Troposphäre nicht ausgeschlossen werden.

Die Zeitabhängigkeit der MeSA-Emissionen kurz nach dem Einwirken von Stressoren macht eine Beschreibung mit den bisher bekannten Algorithmen unmöglich. Im Experiment M-O wurde ein deutlicher zeitlicher Versatz der Emissionen des MeSAs gegenüber denen der BA und des Salicylaldehyds gefunden (vgl. Abbildung 9.3). Solche zeitlichen Verläufe, die sich im Rahmen mehrere Tage zudem gegeneinander verschieben, sind mit den bestehenden Algorithmen ebenfalls nicht wiederzugeben. Eine Modellierung ist nach den in der Literatur verfügbaren Algorithmen erst möglich, wenn sich ein Steady State ausgebildet hat.

Die Emissionen des MeSAs in Experiment K1-O erreichten zwischenzeitlich Steady State-Bedingungen (s. Abbildung 9.2) mit einem Tagesgang wie ihn auch andere Substanzen zeigen. Erste Ergebnisse zeigen, daß sich die induzierten Emissionen des MeSAs durch Kiefern dann nach dem Algorithmus von SCHUH ET AL. (1997) in Abhängigkeit der PAR und Temperatur beschreiben lassen (Abbildung 10.1). Die Daten wurden hier auf eine Temperatur von 18 °C normiert.

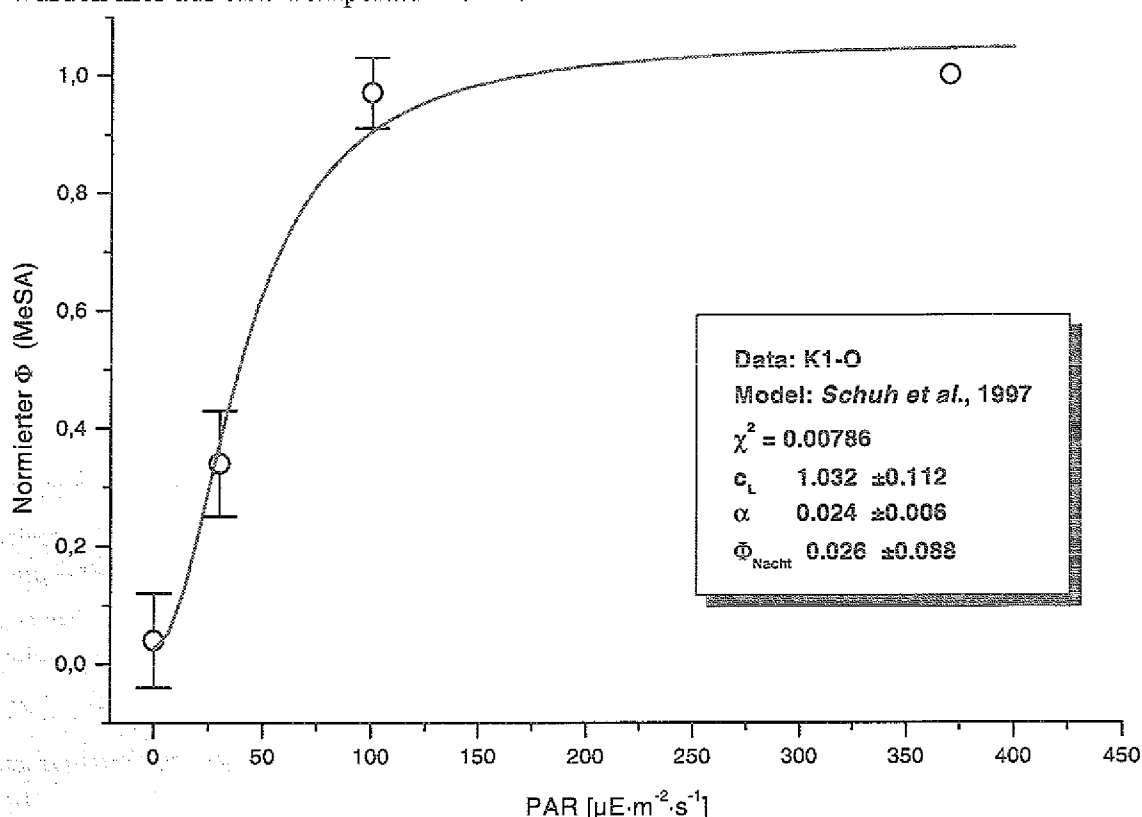


Abbildung 10.1: Beschreibung der Emissionen des MeSAs (Experiment K1-O) nach dem Algorithmus von SCHUH ET AL. (1997). Die Datenpunkte wurden auf eine Temperatur von 18 °C normiert und wurden bei einer Konzentration von 40 und 60 ppb O_3 in der Kammer gewonnen. Als Fehlerbalken wurde die einfache Standardabweichung der Werte für die entsprechende PAR eingezeichnet.

Da Temperatur und PAR aber nicht die einzigen Parameter sind, die die MeSA-Emissionen beeinflussen, ist eine Hochrechnung der Emissionen aufgrund der mangelnden Informationen über die Mechanismen, die diese Emissionen auslösen, noch nicht möglich. Wichtig ist aber festzustellen, daß Emissionen des MeSAs durch Ozonexpositionen ausgelöst werden können.

10.3 Induktion der Emissionen der VOCs des Shikimatweges und ihre Bedeutung für die Pflanze

Unter Ozonexposition wurden die Emissionen des MeSAs nur bei einigen Pflanzenspezies (Tabak, Mais und evtl. Tomate) induziert, bei anderen jedoch nicht (Raps, Sonnenblume, Kiefer). Das Auftreten der Emission des MeSAs steht nicht im Zusammenhang zu der bei den ozonsensitiven Pflanzen auftretenden HR. Zwar emittieren einige Spezies, die keine HR zeigten, in Folge der Ozonexposition auch kein MeSA, doch andererseits emittiert Tabak Bel B, der auch keine HR als Folge einer Ozonexposition zeigt, MeSA mit einem ähnlichen Zeitverlauf wie der ozonsensitive Tabak Bel W3. MeSA wurde zusätzlich nach Pathogenbefall von Tabak Bel W3 mit einem Bakterium (*P. syringae*; Experimente TW4-B und TW6-B) detektiert. In diesen beiden Experimenten kam es ebenfalls zu einer HR. MeSA wird aber auch durch Kiefern emittiert, wenn diese durch Herbivore (Wolläuse) befallen sind. Da bei Herbivorenbefall keine HR auftritt, läßt sich der Schluß ziehen, daß die Induktion des Shikimatweges bei einer HR auftritt, die HR aber nicht notwendige Bedingung der Induktion von Emissionen des Shikimatweges ist.

Nach mechanischer Verletzung durch Abschneiden von Blättern oder dem Schmirgeln der Blattoberflächen mit Schmirgelpapier wurde MeSA bei keiner der untersuchten Spezies detektiert. Dies deutet darauf hin, daß sich der Shikimatweg nur durch Pathogene oder Elicitoren, wie sie im Speichel von Herbivoren enthalten sind und zu denen auch O₃ als abiotischer Elicitor zählt, induzieren läßt. Andere aromatische Substanzen wie Toluol, das zunächst für ein Artefakt gehalten wurde, in einem Experiment zur Exposition mit ¹³C-markiertem CO₂ jedoch eine deutliche Markierung aufwies und p-Cymol wurden durch Tomaten und Sonnenblumen aber auch nach Verwundung emittiert. Dies deutet darauf hin, daß es auch Pools für aromatische Substanzen bzw. einen Vorläufer dieser Substanzen gibt. Diese könnten in den Drüsenhaaren, die sowohl Sonnenblumen als auch Tomaten besitzen, lokalisiert sein. Toluolemissionen wurden auf das Expositionsexperiment mit ¹³CO₂ folgend an vielen der untersuchten Spezies gefunden.

MeSA wurde nur unter dem Einfluß von Stressoren in detektierbaren Mengen durch Pflanzen emittiert. Daher besteht mit Messungen des MeSAs scheinbar eine nicht-invasive Methode, die Aussagen darüber möglich macht, ob die Pflanzen Stressoren ausgesetzt sind. Dies deckt sich mit Aussagen von MANN (1987), der beschreibt, daß die phenolischen Metaboliten des Shikimatweges den Gesundheitszustand einer Pflanze charakterisieren, da sie z. B. nach einer mikrobiellen Infektion gebildet werden.

Aus pflanzenphysiologischer Sicht ist MeSA als Ester der SA bedeutsam. SA reguliert bedeutende pflanzenphysiologische Prozesse und induziert einige Enzyme direkt, während Enzyme des sekundären Metabolismus durch SA stärker induzierbar werden (THULKE & CONRATH, 1998). Neuere Arbeiten beschreiben die Signalwirkung des MeSAs, das in benachbarten Pflanzen wieder zu SA hydrolysiert wird (SHULAEV ET AL., 1997) und dort als Signal wirken kann. Dies steht in Analogie zur Jasmonsäure und ihrem Ester, dem MeJA, der auch als Transportform der JA beschrieben wird (WEILER, 1997).

Ob MeSA Bedeutung zur Induktion einer SAR hat (z. B. MÉTRAUX ET AL., 1990), kann anhand der hier durchgeführten Experimente nicht entschieden werden. Dies wäre evtl. dadurch zu prüfen, daß man einen zuvor ozonexponierten Tabak Bel B einem zweiten O₃-Puls aussetzt oder mit einem Pathogen behandelt. Aber dann erhält man nur eine Aussage, ob es zu einer SAR gekommen ist, aber keine Aussage zur Bedeutung von MeSA bzw. SA. Geeignet wäre demnach ein Experiment zur Exposition von Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 mit MeSA, die zur Bildung von SAGs in den Pflanzen führen könnte. Eine anschließende Exposition mit O₃ oder Infiltration mit einem Pathogen könnte zu einer Aussage über die Induktion einer SAR erlauben. Dieses Experiment wäre dem von TENHAKEN UND RÜBEL (1997) ähnlich, die zu Zellkulturen von Sojabohnen SA zusetzten und dadurch eine durch *P. syringae* pv. *glycinea* ausgelöste HR unterdrücken konnten.

11 Ergebnisse zu oxygenierten VOCs unbekannter Herkunft

Neben den Terpenen und oxygenierten VOCs des LOX- und Shikimisäurezweiges wurden im Rahmen der Streßversuche der experimentellen Arbeiten viele Substanzen gefunden, von denen bisher nicht bekannt war, daß sie von Pflanzen emittiert werden und für die auch kein Biosyntheseweg vorgeschlagen wurde. Unter diesen Substanzen befinden sich Alkanale mit 6 bis 10 C-Atomen.

Viele Arbeitsgruppen haben diese Komponenten in der Atmosphäre detektiert (vgl. Abschnitt 2.3), trotzdem ist die Quelle für diese Komponenten bisher nicht eindeutig identifiziert worden. Hier wird gezeigt, daß diese Substanzen von Pflanzen emittiert werden. Allerdings finden Emissionen dieser VOCs durch die untersuchten Pflanzenspezies in der Regel nur unter Streßbedingungen statt. Während Ozonexpositionen wurden die Emissionen immer gefunden. Signifikante Emissionen wurden auch bei Kiefern unter Befall von Wolläusen und bei Tabakpflanzen unter Bakterienbefall gefunden. In einigen Fällen wurden die Substanzen auch unter vermeintlich streßfreien Bedingungen emittiert.

Da viele Autoren diese Substanzen für Artefakte bzw. Sekundärprodukte aus Gasphasenreaktionen halten (PELLIZZARI ET AL. 1984; JÜTTNER, 1988; AREY ET AL., 1991; CLAUSEN & WOLKOFF, 1997), wurde großer Wert auf den analytischen Nachweis dieser Substanzen und auf den Ausschluß von Artefakten als Quelle dieser Substanzen gelegt.

11.1 Untersuchung von Artefakten als Quelle der Alkanale

Bei den Messungen an den Expositionskammern handelt es sich immer um Differenzmessungen zwischen Konzentrationen der VOCs am Eingang und Ausgang der Expositionskammern. Somit erhält man im Falle der Eingangsmessungen, die regelmäßig durchgeführt wurden, eine Probe, die außer für die Kammer selbst nur einen geringfügig anderen Weg durch Leitungen und Ventile zum GC durchlaufen hat als eine Probe, die an Pflanzen erhalten wurde. Diese Eingangsproben wiesen in der Regel sehr viel geringere Konzentrationen der oxygenierten VOCs auf.

Desweiteren wurden stichprobenartige Blindwertmessungen des GC-Systems als solchem durchgeführt, indem Desorptionen der Probenahmeröhrchen ohne vorhergehende Adsorption der Inhaltsstoffe einer Luftprobe vorgenommen wurden. Durch Eingangs- und insbesondere Blindwertmessungen im Anschluß an Messungen großer Konzentrationen der Alkanale am Ausgang der Expositionskammern erhält man zusätzlich Informationen über ein eventuell vorhandenes Memory-Verhalten der Substanzen. Solch ein Memory-Verhalten konnte für keine der untersuchten Substanzen festgestellt werden.

Bei einem Teil der Experimente wurde die Abdichtung des oberirdischen Teils der Pflanzen gegen den Wurzelraum durch eine Knetmasse (Optosil, Bayer) unterstützt. Dieses Optosil wurde in zwei Experimenten mit Ozon exponiert, um eine eventuelle Bildung von Alkanalen durch Reaktionen von Ozon mit Inhaltsstoffen des Optosils zu untersuchen. Das erste Experiment erfolgte in einer Waschflasche. Dazu wurden zunächst zwei Chromatogramme einer leeren Waschflasche, die mit synthetischer Luft (ca. 3 L/min) durchströmt wurde, aufgenommen. Anschließend wurde eine Kugel eines Durchmessers von etwa 3 cm in die Waschflasche gegeben und es wurden erneut zwei Proben an der Waschflasche gezogen. Im Anschluß daran wurden etwa 400 ppb Ozon durch die Waschflasche geleitet und es wurden erneut zwei Proben genommen.

Das zweite Experiment wurde mit einer ähnlichen Menge an Optosil in einem Tiegel bei einem Luftfluß von 50 L/min in Expositions-kammer 1 durchgeführt. Die Vorgehensweise war bei diesem Experiment ähnlich (300 ppb O₃), allerdings wurde hier zusätzlich mit und ohne Beleuchtung sowie bei einer höheren Temperatur gearbeitet. Die erhaltenen Chromatogramme dieser Experimente zeigen vier nicht weiter charakterisierte Siloxanverbindungen, die das Chromatogramm dominieren.

Neben den Siloxanen lassen sich geringe Mengen an Alkanen und Alkanalen (< 9 ppt) detektieren, die jedoch mindestens um einen Faktor 80 kleiner als die Siloxanpeaks sind. In den Chromatogrammen, die an den Kammerexperimenten mit Pflanzen erhalten wurden, wurde oft nur der größte dieser Siloxanpeaks mit einem Signal-Rauschverhältnis von etwa 25 detektiert, d. h. daß die Alkanale, die aus dem Optosil oder dessen Reaktionen stammen, in Konzentrationen unter 3 ppt vorliegen können. Somit kann das Optosil selbst und Reaktionen seiner Inhaltsstoffe mit O₃ in den Experimenten mit Pflanzen als Quelle der Alkanale vernachlässigt werden.

11.2 Ausschluß von Gasphasenreaktionen als Quelle der Alkanale

Um die Bildung von Alkanalen aus emittierten Terpenen auszuschließen, wurden Experimente mit den Permeationsquellen durchgeführt. Das Gasgemisch der Kalibrationsquellen (Mischungsverhältnisse 20 - 200 ppt) mit Ausnahme der oxygenierten Substanzen wurde durch eine der Expositions-kammern geleitet. Nach einigen Messungen unter Steady State-Bedingungen wurde Ozon in Mischungsverhältnissen um die 100 ppb in die Expositions-kammer eingeleitet. Die erhaltenen Chromatogramme wurden auf die Bildung spezifischer Alkanale hin untersucht. In keinem der erhaltenen Chromatogramme waren Alkanale in nachweisbaren Mengen (< 2 ppt) enthalten.

11.3 Ausschluß der Ozonolyse von Lipiden als möglicher Quelle der Alkanale

Ein weiterer denkbarer Mechanismus der Bildung oxygenierter VOCs ist der Abbau von Lipiden im Inneren der Blätter. In Frage kommen hier hauptsächlich höhere Terpene wie das Triterpen Squalen (FRUEKILDE ET AL., 1998) und die ungesättigten Fettsäuren als Bestandteile der Plasmamembranen (vgl. Abschnitt 2.3.1).

Zur Untersuchung, ob Alkanale durch die Ozonolyse ungesättigter Fettsäuren in ähnlichen Verhältnissen gebildet werden, wie sie bei Messungen an Pflanzen in der Expositionskammer gefunden wurden, wurden Experimente zur Ozonexposition an Liposomen mit verschiedenen Fettsäureestern oder freien Fettsäuren durchgeführt (s. Tabelle 3.2 in Kapitel 3.6).

Die Mischungsverhältnisse des Ozons am Ausgang der Waschflasche, die die Liposomen enthielt, waren im Falle der Liposomen, die ungesättigte Fettsäuren enthalten, gegenüber denen am Eingang auf deutlich unter 100 ppb bis etwa 10 ppb reduziert. Unter den Reaktionsbedingungen kommt es neben der hauptsächlich Ozonolyse zur Bildung anderer sauerstoffhaltiger Spezies (Reactive Oxygen Species, ROS, z. B. OH-Radikalen) und zur Autoxidation. Im weiteren wird von einer Peroxidation gesprochen.

Eine genauere Beschreibung der bei diesen Versuchen gefundenen Substanzen befindet sich im Anhang 17.2 in Tabelle 17.9. Hier wird nur die Verteilung der aus der Peroxidation unterschiedlicher Fettsäuren entstehenden Alkanale betrachtet. Ein Vergleich der Ergebnisse aus den Ozonolyseversuchen an Liposomen mit denen der Ozonexpositionen von Pflanzen kann nicht auf Basis der detektierten absoluten Mengen erfolgen, da Emissionsraten aus Pflanzen z. B. auch die Blattfläche als Normierungsfaktor beinhalten. Daher wurden hier die Verhältnisse der gemessenen Mengen einzelner Alkanale auf die Menge an gefundenem Nonanal normiert. Die Daten sind in Tabelle 11.1 aufgelistet.

Tabelle 11.1: Verhältnisse der Emissionsraten der Alkanale gegenüber denen des Nonanals bei der Peroxidation verschiedener Liposomen (Phosphatidylcholin, PC) und einer Fettsäure (FS). Die Tabelle gibt die Anzahl der Messungen N sowie den Mittelwert des Verhältnisses und die einfache Standardabweichung ($\pm$) an.

	PC di-20:0 N = 13	PC 20:4/16:0 N = 15	PC di-18:1 N = 15	PC di-18:2 N = 15	FS 18:3 N = 13	PC Soja N = 15
Hexanal	---	177 $\pm$ 28	---	32,1 $\pm$ 11,9	4,8 $\pm$ 2,8	3,7 $\pm$ 0,3
Heptanal	---	0,89 $\pm$ 0,22	9 $\cdot$ 10 ⁻³ $\pm$ 1 $\cdot$ 10 ⁻³	0,13 $\pm$ 0,06	0,29 $\pm$ 0,11	0,35 $\pm$ 0,04
Octanal	---	0,12 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,01	8 $\cdot$ 10 ⁻³ $\pm$ 12 $\cdot$ 10 ⁻³	0,09 $\pm$ 0,08	0,03 $\pm$ 0,004
Decanal	---	0,15 $\pm$ 0,03	1 $\cdot$ 10 ⁻³ $\pm$ 0,1 $\cdot$ 10 ⁻³	---	0,07 $\pm$ 0,03	0,03 $\pm$ 0,004

Die Verhältnisse der Konzentrationen der Alkanale gegenüber denen des Nonanals in Tabelle 11.1 zeigen, daß die Peroxidation der Liposomen in der Regel hauptsächlich Hexanal und Nonanal, die anderen Alkanale aber nur in geringeren Mengen liefert.

Abbildung 11.1 zeigt einen Vergleich der Produktverteilung aus der Peroxidation der Liposomen sowie die für die Ozonexposition von Kiefern gefundene Verteilung der Emissionsraten. In allen Fällen wurde auf die Ausbeute von Nonanal bzw. die Emissionsrate von Nonanal normiert.

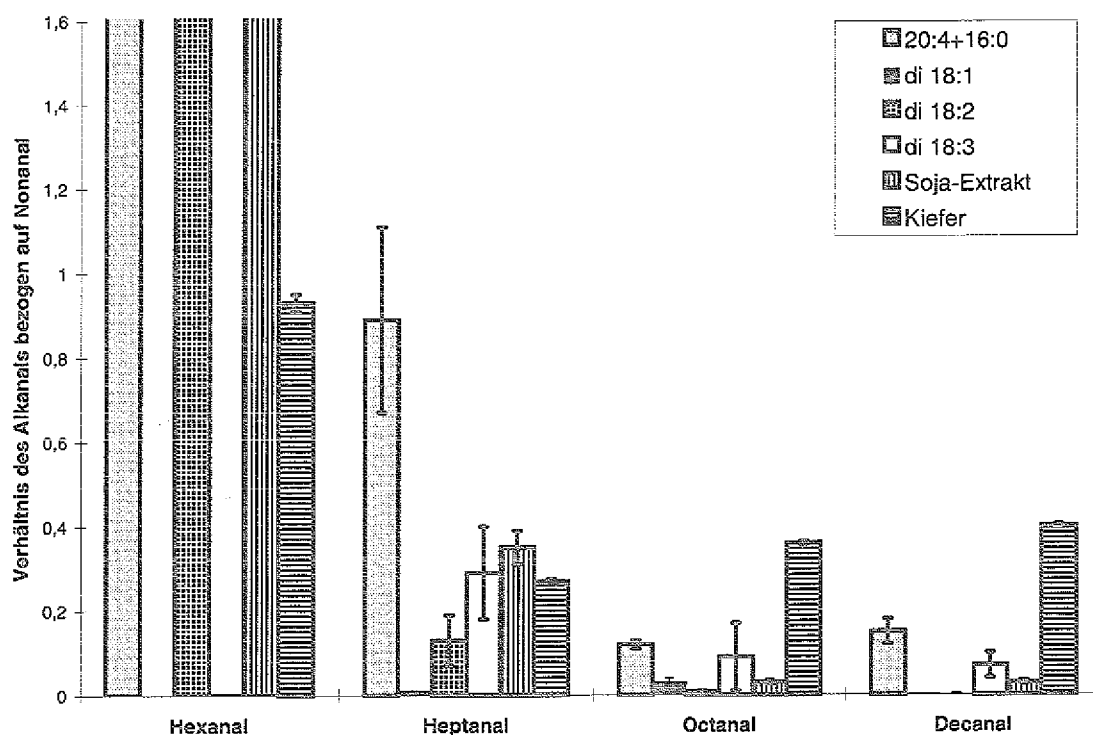


Abbildung 11.1: Verteilung der Alkanalemissionen aus Kiefern und Produktspektrum der Peroxidation von Liposomen (Hexanal außer für di-18:1 oberhalb von 3,7; s. Tabelle 11.1).

Der Vergleich zeigt, daß die Verteilung der aus Kiefern unter Ozonexposition emittierten Alkanale sich von denen der aus der Peroxidation der Liposomen entstehenden Alkanale deutlich unterscheidet. Die Verteilung der Emissionsraten der Alkanale, wie sie aus Kiefern gefunden wurden, läßt sich auch nicht durch eine Kombination der Produktverteilungen einzelner Liposomen erklären. Die Peroxidation der hier aufgelisteten Substanzen kann zumindest nicht die einzige Quelle der Alkanale sein.

11.4 Experimente zur Ozonexposition an Pflanzen

Experimente zur Ozonexposition mit kurzzeitigen Pulsen mit einer Dauer von wenigen, in der Regel etwa fünf, Stunden wurden an Raps, Tabak und Sonnenblume durchgeführt. An Raps, Kiefern, Mais und Tomate wurden zudem Experimente zur Ozonexposition über einen längeren Zeitraum und auch mit wechselnden Ozonkonzentrationen oder auch in Kombination mit Experimenten zur Variation der PAR und Temperatur durchgeführt. In einem Feldexperiment mit einer mobilen Pflanzeneinschlußkammer (Enclosure) wurden über etwa 20 Stunden Messungen mit einer Zeitauflösung von 1 Stunde an einer Solitär-Fichte auf dem Schauinsland bei Freiburg durchgeführt. Diese

Messungen erfolgten nicht unter kontrollierten Bedingungen wie in der Expositions-kammer.

Die in dieser Arbeit angegebenen Emissionsraten der Aldehyde können stets als Untergrenzen angenommen werden, da durch Reaktionen mit NO_2 auf den Adsorbentien Verluste an Alkanalen von 20 bis 30 % zu erwarten sind (vgl. Tabelle 3.8). Die Verluste sind von der NO_2 -Konzentration abhängig. Da bei den Experimenten zur Ozonexposition, jedoch selten mehr als etwa 120 ppb O_3 exponiert wurde, sind die angegebenen Verluste realistisch. Es ist aber zu beachten, daß die NO_2 -Konzentrationen mit der O_3 -Konzentration am Ausgang der Kammer variieren.

Abbildung 11.2 zeigt am Beispiel der mit Ozon exponierten Kiefern (Versuch K1-O) den Zeitverlauf der Emissionen des Nonanals und Decanals zusammen mit der Ozonkonzentration.

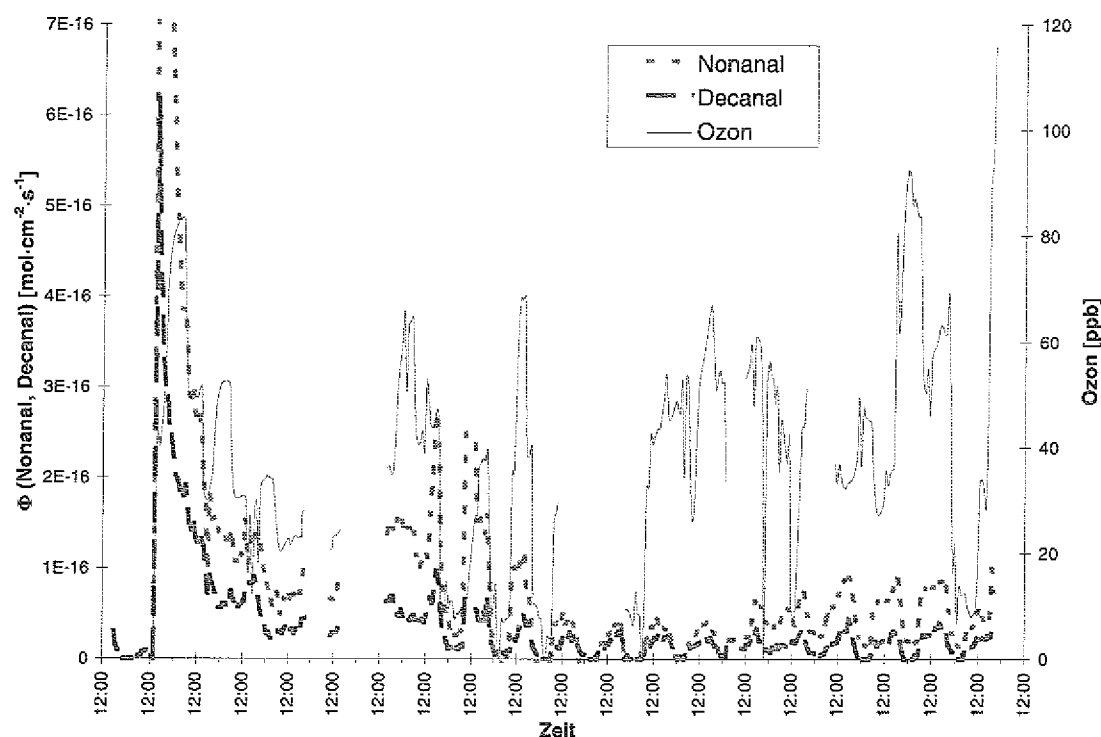


Abbildung 11.2: Darstellung der Emissionsraten des Nonanals und Decanals (linke Achse, gestrichelte und gepunktete Linie) und der Ozonkonzentration (0 - 115 ppb, rechte Achse, durchgezogene Linie) aus Kiefern über einen Zeitraum von ca. 3 Wochen (Experiment K1-O). Teilweise fehlen in der Abbildung Daten der O_3 -Konzentration, da diese nicht vorliegen.

11.4.1 Kurzzeitige Ozonpulse

In fast allen Experimenten zeigen die Emissionsraten der Alkanale eine starke Erhöhung zu Beginn der Ozonexposition und einen anschließenden Abfall bis zu einem Steady State (s. auch Abbildung 11.2). Dieses Verhalten ist unabhängig von der Pflanzenart. Für den zu Anfang der Ozonexposition beobachteten Puls der Emissionen wurden die Verhältnisse der Emissionsraten zueinander weiter untersucht.

Da Hexanal auch durch die LOX-Aktivität entstehen kann, die bei Experimenten zur Ozonexposition auch induziert werden kann, ist es als Basis für die Korrelationen der Emissionsraten untereinander ungeeignet. Als Basis für Korrelationen der Emissionsraten untereinander wurden die des Nonanals gewählt. Tabelle 11.2 stellt die Verhältnisse der Emissionsraten der verschiedenen Alkanale gegenüber denen des Nonanals für verschiedene Experimente an den unterschiedlichen Spezies zusammen.

Tabelle 11.2: Relative Verteilung der Alkanale (C_6 - C_{10}) unter Normierung der Emissionsraten auf die des Nonanals für verschiedene Pflanzenspezies und einen Zeitraum von 2 bis 4 Stunden nach Beginn der Ozonexposition. + in Spalte Burst bezeichnet, ob eine signifikante Erhöhung zu Beginn der Exposition stattgefunden hat. Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung des Verhältnisses der Emissionsraten

Experiment	Burst	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Decanal
TB2-O	+	0,55±0,04	1,17±0,08	1,05±0,27	1,00±0,28	0,98±0,18
TW1-O	+	0,71±0,05	0,90±0,12	1,09±0,39	1,00±0,36	0,08±0,04
TW2-O	+	0,31±0,00	0,46±0,03	0,42±0,08	1,00±0,23	5,58±1,75
R4-O	+	0,64±0,13	0,44±0,06	0,44±0,06	1,00±0,19	0,47±0,10
R4-OII	+	0,71±0,05	0,41±0,03	0,40±0,02	1,00±0,14	0,31±0,02
K1-O	+	0,91±0,15	0,28±0,05	0,31±0,03	1,00±0,14	0,38±0,05
K2-O	+	1,06±0,26	0,23±0,05	0,30±0,03	1,00±0,22	0,36±0,10

Auch die Verhältnisse der Emissionsraten, wie sie hier unter kurzzeitiger Ozonexposition für verschiedene Pflanzenspezies ermittelt wurden, zeigen keine Übereinstimmung mit den Produktverteilungen, wie sie bei der Ozonolyse der verschiedenen Liposomen gefunden wurden (s. Tabelle 11.1).

Die Emissionen der Alkanale waren bei allen untersuchten Spezies meist hoch miteinander korreliert. Tabelle 11.3 stellt die Steigungen und Korrelationen der Emissionsraten der Alkanale an den untersuchten Spezies für Kurz- und Langzeitexpositionen mit Ozon zusammen. Bei den Langzeitexpositionen wurden alle Daten verwendet.

Tabelle 11.3: Verhältnisse und Korrelationen der Emissionsraten der C_6 - bis C_{10} -Alkanale gegenüber denen des Nonanals für verschiedene Pflanzenspezies während der O_3 -Exposition. Angegeben sind jeweils die Anzahl Wertepaare N , die Steigung m , der Achsenabschnitt b und das Bestimmtheitsmaß r^2 für die lineare und doppelt-logarithmische orthogonale Regression. Im Experiment F1 wurden Flüsse bezogen auf das Trockengewicht betrachtet.

	linear			doppelt-logarithmisch		
	m	$b \cdot (10^{15})$	r^2	m	b	r^2
TB2-O; N = 5						
Hexanal	0,146±0,009	1,36±0,04	0,979	1,01±0,07	-1,68±2,36	0,975
Heptanal	0,463±0,070	2,38±0,26	0,884	1,02±0,19	-0,04±6,44	0,821
Octanal	0,890±0,096	0,35±0,36	0,942	1,07±0,11	2,05±3,72	0,945
Decanal	0,487±0,160	1,39±0,60	0,462	1,02±0,28	0,01±9,25	0,631
TW1-O; N = 4						
Hexanal	0,178±0,029	1,25±0,10	0,894	1,01±0,20	-1,35±6,76	0,841
Heptanal	0,621±0,088	0,71±0,30	0,920	0,92±0,15	-3,11±4,91	0,899
Octanal	1,189±0,046	-0,23±0,16	0,994	0,98±0,06	-0,57±1,94	0,986
Decanal	0,064±0,044	-0,40±0,41	0,860	0,98±0,69	-3,28±2,45	0,978
TW2-O; N = 5						
Hexanal	0,086±0,008	1,00±0,06	0,958	0,95±0,14	-4,13±4,63	0,890
Heptanal	0,180±0,005	1,24±0,04	0,996	1,00±0,05	-1,59±1,54	0,989
Octanal	0,373±0,008	0,24±0,06	0,998	0,98±0,04	-1,67±1,21	0,993
Decanal	5,726±0,205	-1,49±1,44	0,994	1,05±0,05	3,23±1,72	0,988
R4-O; N = 5						
Hexanal	0,555±0,053	0,52±0,40	0,955	1,04±0,09	0,84±3,06	0,960
Heptanal	0,319±0,013	0,90±0,10	0,991	0,99±0,05	-1,55±1,64	0,987
Octanal	0,332±0,019	0,81±0,14	0,984	0,98±0,06	-1,81±1,88	0,983
Decanal	0,545±0,011	-0,50±0,08	0,998	0,99±0,02	-0,83±0,57	0,998
R4-OII; N = 73						
Hexanal	0,537±0,029	2,42±0,08	0,780	1,10±0,08	2,73±2,85	0,578
Heptanal	0,333±0,015	1,03±0,04	0,858	1,29±0,11	8,98±3,77	0,469
Octanal	0,351±0,016	0,73±0,04	0,848	1,17±0,09	4,70±3,17	0,537
Decanal	0,302±0,008	-0,08±0,02	0,947	0,97±0,03	-2,22±0,94	0,942
K1-O; N = 278						
Hexanal	0,928±0,019	0,11±0,01	0,860	1,51±0,05	18,00±1,82	0,685
Heptanal	0,272±0,005	0,02±0,004	0,895	1,06±0,03	1,16±0,96	0,822
Octanal	0,360±0,004	0,01±0,003	0,955	1,06±0,02	1,34±0,64	0,921
Decanal	0,404±0,004	-0,02±0,003	0,974	1,03±0,02	0,23±0,78	0,875
K2-O; N = 318						
Hexanal	1,472±0,040	0,05±0,006	0,770	1,42±0,04	16,00±1,59	0,718
Heptanal	0,750±0,034	-0,03±0,006	0,342	0,55±0,02	-16,83±0,58	0,752
Octanal	0,919±0,040	-0,03±0,007	0,411	0,66±0,01	-12,42±0,48	0,883
Decanal	0,366±0,007	-0,02±0,001	0,872	0,70±0,02	-11,89±0,66	0,800
F1; N = 13						
	m	b	r^2	m	b	r^2
Hexanal	0,259±0,035	4,04±2,40	0,765	1,00±0,23	-1,21±0,82	0,388
Heptanal	0,260±0,039	3,43±2,68	0,711	1,11±0,27	-1,63±0,99	0,281
Octanal	0,913±0,236	-5,77±17,65	0,132	0,79±0,20	0,67±0,75	0,209
Decanal	2,787±0,295	-35,59±20,18	0,855	0,71±0,10	2,13±0,37	0,753

Insgesamt werden oft sehr gute Korrelationen der Emissionsraten der Alkanale untereinander gefunden. Nur in einzelnen Fällen werden schlechte Korrelationen erhalten. Allerdings sind die Steigungen dieser Auftragungen in einigen Fällen deutlich außerhalb

des üblichen Schwankungsbereiches (z. B. Emissionsraten des Decanals in den Experimenten TW2-O und F1). Die Daten zeigen, daß die Variabilität der Verhältnisse der Alkanalemissionen innerhalb einer Spezies genauso groß ist wie zwischen den verschiedenen Spezies. Das Muster der Alkanalemissionen ist damit unabhängig von der Pflanzenart. Die Steigungen der doppelt-logarithmischen Auftragungen liegen bis auf wenige Ausnahmen bei einem numerischen Wert von 1. Die Emissionen der Alkanale sind daher in erster Ordnung miteinander verknüpft.

Eine Ausnahme bildet Hexanal. Hexanal kann durch andere Prozesse wie die LOX-Aktivität produziert werden. In einigen Experimenten (R4-OII und K1-O, s. Tabelle 11.3) wurden für die Auftragungen der Emissionsraten des Hexanals gegen die des Nonanals deutlich größere Achsenabschnitte gefunden, als für die Emissionsraten der anderen Alkanale. Dies ist beispielhaft in Abbildung 11.3 für Experiment R4-OII gezeigt.

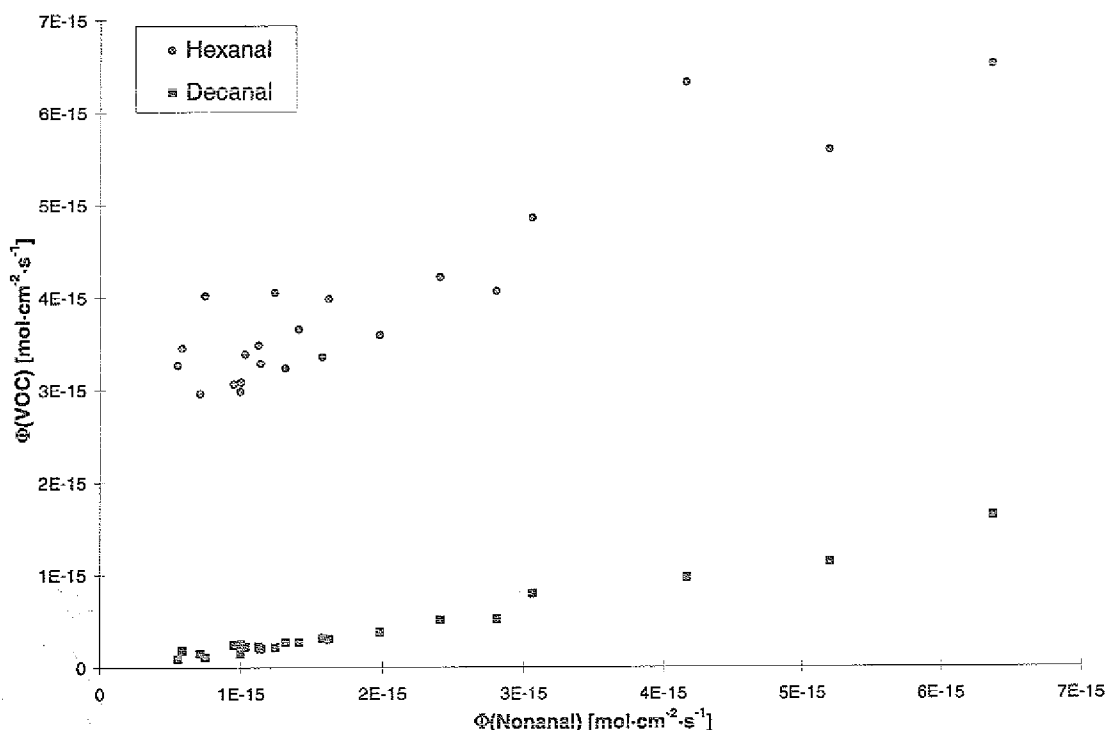


Abbildung 11.3: Auftragung der Emissionsraten des Hexanals und Decanals gegen die des Nonanals in Experiment R4-OII.

Der große Achsenabschnitt des Hexanals in der Auftragung der Emissionsraten gegen die des Nonanals weist darauf hin, daß Hexanal auch noch durch weitere Prozesse wie die Ozonolyse von Fettsäuren und unbekannte enzymatische und oxidative Prozesse entstehen kann. Ein weiteres Beispiel dafür, daß zusätzliche Prozesse für die Bildung von Hexanal verantwortlich sind, ist, daß in einigen Experimenten nur Hexanal in signifikanten Mengen detektiert wird. Im folgenden werden oft Mittelwerte für Daten der Alkanalemissionen gebildet. Bei diesen Mittelwertbildungen wird Hexanal nicht berücksichtigt.

11.4.2 Langzeitexpositionen mit Ozon

11.4.2.1 Experimente zur Ozonexposition an Kiefer

Schon vor der Ozonexposition der Kiefern wurde die Emission von Alkanalen detektiert. Ursache dafür kann ein vorhergehender Temperaturstreß oder der beobachtete Befall der Pflanzen mit Wolläusen sein. Trotzdem kam es zu Beginn der Ozonexposition zu dem auch für andere Pflanzenarten beobachteten starken Anstieg der Emissionen (s. Abbildung 11.2). Etwa acht Tage nach Beginn der Ozonexposition war kein Abfall der Emissionen von Tag zu Tag mehr zu beobachten und es kam zu einem Steady State-Verhalten der Alkanalemissionen mit einem deutlich ausgeprägten Tagesgang. Unter Beleuchtung sind die Emissionsraten der Alkanale etwa einen Faktor 5 höher als während der Dunkelheit. Abbildung 11.4 zeigt diesen Tagesgang und gleichzeitig die Ozonkonzentrationen in der Expositions-kammer.

Anhand der Abbildung 11.4 ist zu sehen, daß weitestgehend eine Antikorrelation zwischen den Emissionsraten des Hexanals und Nonanals und den O_3 -Konzentrationen zu bestehen scheint. Während der Dunkelheit sind die Ozonkonzentrationen höher als unter Beleuchtung, für die Emissionen gilt das Gegenteil. Daraus folgt, daß kein direkter Bezug zwischen den Emissionsraten der Alkanale und den Ozonkonzentrationen besteht. Da anzunehmen ist, daß sich die Beschaffenheit der Kutikula zwischen Dunkelheit und Beleuchtung nicht unterscheidet, werden durch dieses Verhalten auch Ozonolyseprozesse auf der Blattoberfläche als Quelle der Alkanale unwahrscheinlich.

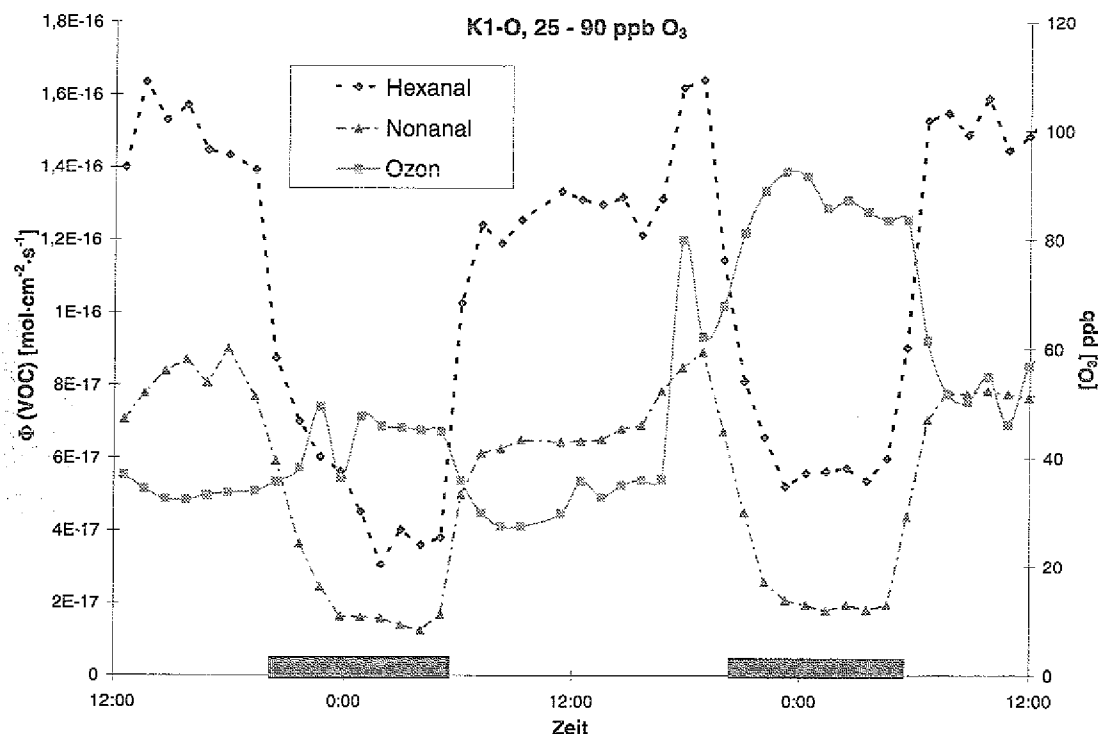


Abbildung 11.4: Flußdichten des Hexanals und Nonanals (linke Achse, gestrichelte Linien) und Konzentration des Ozons (rechte Achse, durchgezogene Linie) für einen Zeitraum von 2 Tagen (Experiment K1-O). Die Balken zeigen den Zeitraum der Dunkelheit.

Zur Unterscheidung, ob die Emissionsraten der Alkanale direkt von der Lichtintensität abhängig sind, oder ob die Lichtintensität indirekt über die Öffnungsweite der Stomata und damit über die Ozonflußdichte einen Einfluß auf die Emissionsraten hat, wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem die Lichtintensität um einen Faktor 10 verändert wurde, die Ozonflußdichte über die Einstellung der Ozonkonzentration aber konstant gehalten wurde. Abbildung 11.5 zeigt das Ergebnis dieses Versuches.

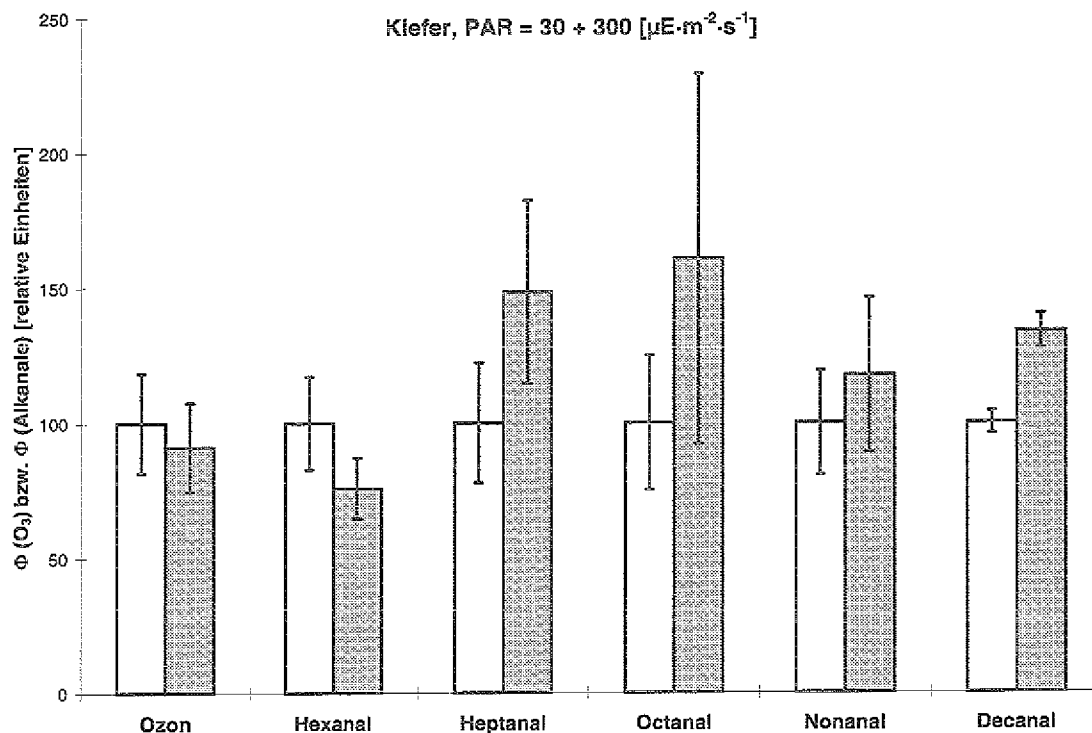


Abbildung 11.5: Relative Ozonflußdichten und Emissionsraten der Alkanale bei PAR = 30 (linke Balken) und 300 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (rechte Balken). Die Emissionsraten sind auf die bei PAR = 30 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ gemessenen Emissionsraten normiert (linke Balken entsprechen 100 %). Anzahl der Wertepaare $N = 14$. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der Mittelwerte wieder.

Nach den Ergebnissen dieses Experimentes scheint keine signifikante, direkte Abhängigkeit der Alkanalemissionen von der PAR zu bestehen. Die Alkanalemissionen sind eher mit den Ozonflußdichten in die Pflanzen korreliert, die selbst von der PAR abhängig sind. Den Zusammenhang zwischen den Emissionen der Alkanale und den Ozonflußdichten zeigt Abbildung 11.6 am Beispiel des Hexanals und Nonanals.

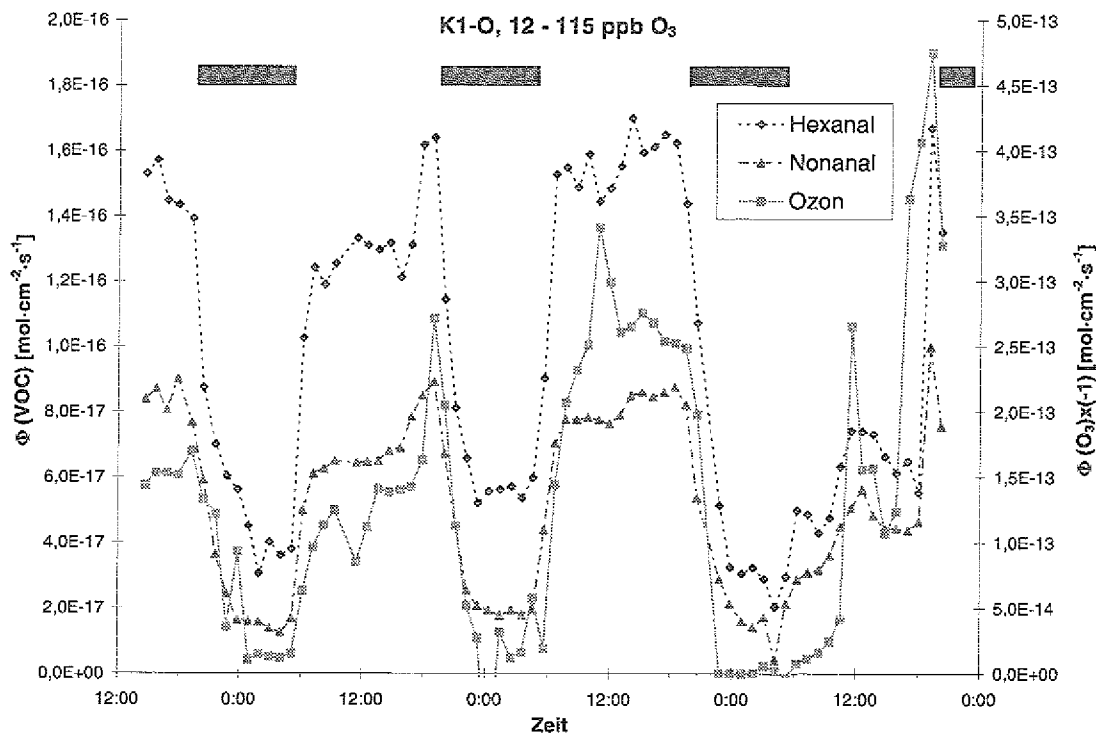


Abbildung 11.6: Zeitlicher Verlauf der Emissionsraten der Alkanale Hexanal und Nonanal (linke Achse, gestrichelte Linien) und der Ozonflußdichten (rechte Achse, durchgezogene Linie). Die O₃-Flußdichten wurde mit (-1) multipliziert.

Abbildung 11.7 zeigt die für einige Alkanale gemessenen Emissionsraten aus Kiefern als Funktion der Ozonflußdichte. Die Daten, die über einen Zeitraum von 4 Tagen erhalten wurden, sind nur für eine konstante Temperatur (27,5 bis 27,8 °C) gezeigt. Anhand der Abbildung ist zu sehen, daß kein linearer Zusammenhang zwischen diesen Größen besteht. Hier ist ein Sättigungsverhalten vorhanden. Ab einer Ozonflußdichte von etwa $2 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (in diesem Fall $180 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und $[\text{O}_3] > 40 \text{ ppb}$) ist kein signifikanter Anstieg der Alkanalemissionen mit steigenden Ozonflußdichten zu erkennen.

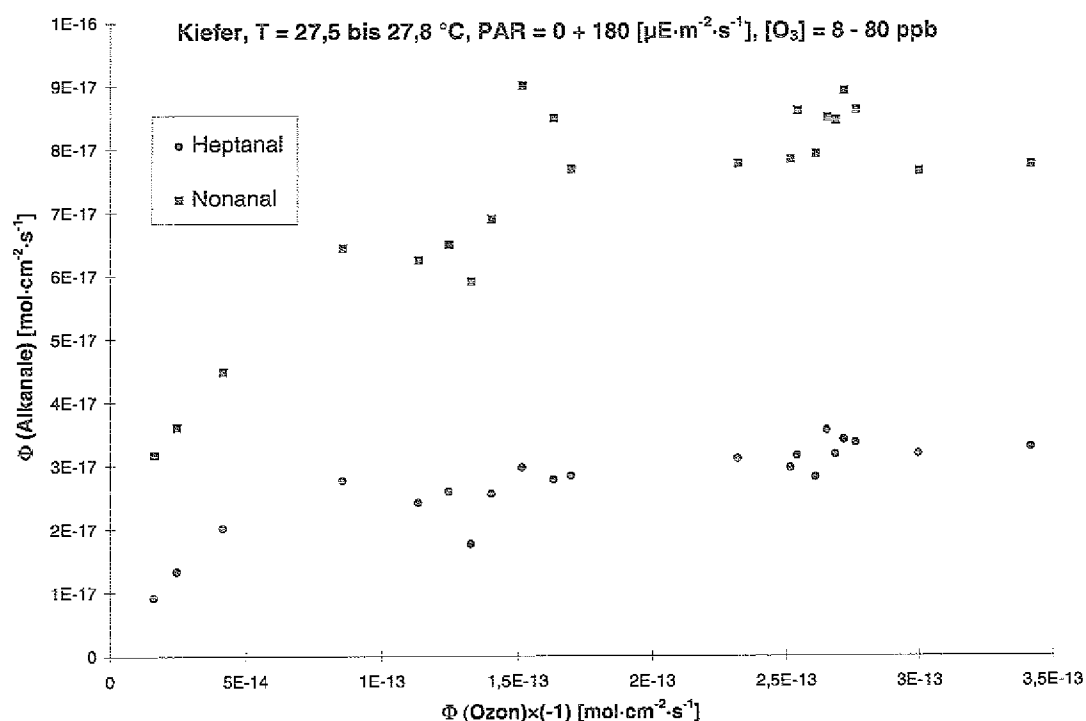


Abbildung 11.7: Emissionsraten des Heptanals und Nonanals als Funktion der Ozonflußdichten. Die Ozonflußdichte wurde mit (-1) multipliziert.

Abbildung 11.8 zeigt eine Auftragung von Φ_{Nonanal} gegen Φ_{Ozon} für ein Experiment, bei dem Temperatur und Ozonkonzentration variiert wurden.

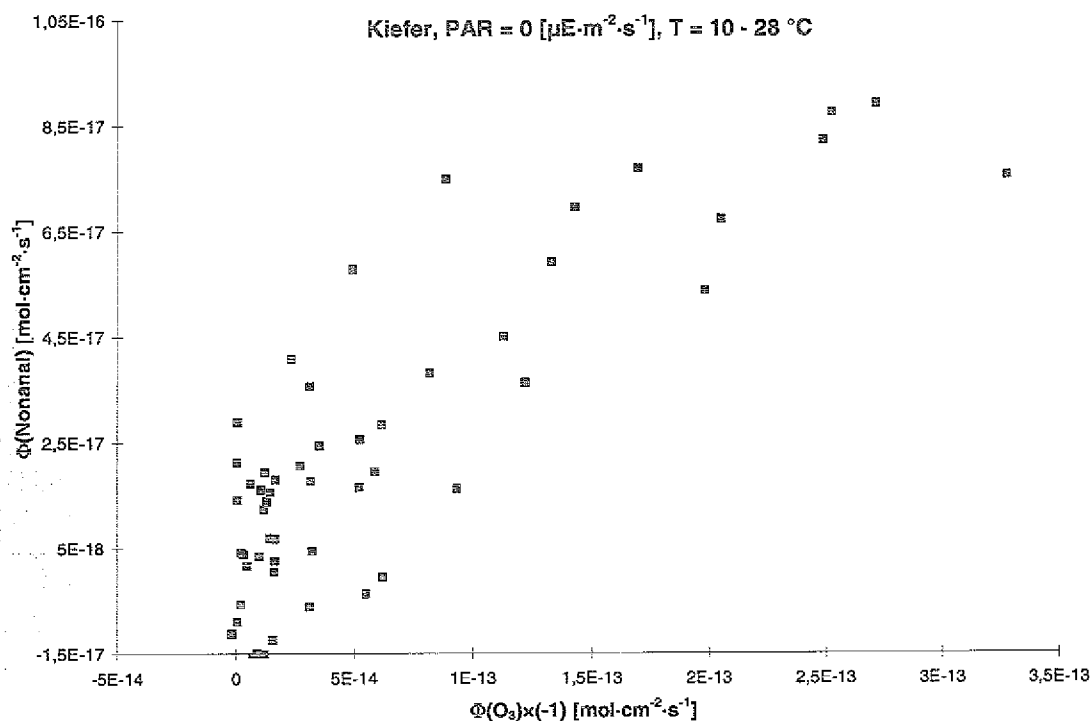


Abbildung 11.8: Auftragung der Emissionsrate des Nonanals gegen die Ozonflußdichten. Die O_3 -Flußdichten wurde hier mit (-1) multipliziert.

Bei konstanter Lichtintensität (Beispiel Abbildung 11.8: $\text{PAR} = 0 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) und variabler Temperatur sind die Emissionsraten der Alkanale mit den Ozonflußdichten korreliert.

Auftragungen der Logarithmen der Emissionsraten gegen die inverse Blattemperatur führten für die Alkanale oft zu schlechten Korrelationen. Auftragungen der Logarithmen, der durch die zeitgleich gemessenen Ozonflüsse dividierten Emissionsraten (auf Ozonflußdichten normierte Emissionsraten) gegen die inverse Blattemperatur, führten zu deutlich besseren Korrelationen.

Die Abhängigkeit der Emissionsraten von der Ozonflußdichte sowie die deutlich besseren Korrelationen sind ein Hinweis darauf, daß die Ozonflußdichte in die Pflanze berücksichtigt werden muß, wenn die Abhängigkeit der Emissionsraten der Alkanale von der Temperatur bestimmt werden soll.

Während des Experimentes K1-O wurden die Alkanalemissionen bei unterschiedlichen Lichtintensitäten und unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Gleichzeitig wurden auch die Ozonkonzentrationen variiert. Tabelle 11.4 zeigt die Temperaturkoeffizienten, die für die Datensätze bei unterschiedlichen Lichtintensitäten erhalten wurden. In einem weiteren Experiment mit denselben Kiefern (Versuch K2-O) wurde etwa 3 Monate später die Temperatur variiert. Die aus diesem Versuch erhaltenen Werte für die Steigungen der Logarithmen der auf die Ozonflußdichten normierten Emissionsraten sind in Tabelle 11.5 aufgelistet.

Bis auf wenige Ausnahmen lassen sich keine signifikanten Unterschiede der Steigungen der auf die Ozonflüsse normierten Emissionsraten als Funktion der inversen Blattemperatur für die einzelnen Substanzen finden. Auch die in Tabelle 11.4 ($\text{PAR} = 0$ und $180 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) und Tabelle 11.5 aufgelisteten Werte dieser Temperaturkoeffizienten unterscheiden sich nur in wenigen Fällen signifikant.

Tabelle 11.4: Steigungen m , Achsenabschnitte b und Bestimmtheitsmaße r^2 der Auftragungen der Logarithmen der auf die Ozonflußdichten normierten Emissionsraten gegen $1/T$ für verschiedene PAR in Experiment K1-O. Die angegebenen Fehler entsprechen den Fehlern in der Steigung und den Achsenabschnitten. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare. Ferner ist der Temperaturbereich und der Bereich der Ozonflußdichten angegeben.

PAR [$\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	N	T [°C]	$\Phi(\text{O}_3)$ $\cdot 10^{-14}$	Hexanal			Heptanal			Octanal			Nonanal			Decanal		
				m [K] $\cdot 10^{-3}$	b	r^2	m [K] $\cdot 10^{-3}$	b	r^2	m [K] $\cdot 10^{-3}$	b	r^2	m [K] $\cdot 10^{-3}$	b	r^2	m [K] $\cdot 10^{-3}$	b	r^2
0	7	17-28	1-6	4,0 $\pm$ 3,9	7 $\pm$ 13	0,11	8,7 $\pm$ 5,0	22 $\pm$ 17	0,30	5,2 $\pm$ 5,3	10 $\pm$ 18	0,11	9,2 $\pm$ 3,2	24 $\pm$ 11	0,50	0,5 $\pm$ 4,5	-6 $\pm$ 15	0,001
30	8	17-29	1,3-14	18,0 $\pm$ 3,0	54 $\pm$ 10	0,82	14,8 $\pm$ 3,0	42 $\pm$ 10	0,75	15,4 $\pm$ 3,1	44 $\pm$ 11	0,75	17,5 $\pm$ 3,0	52 $\pm$ 10	0,81	11,4 $\pm$ 5,5	30 $\pm$ 18	0,46
90	6	18-28	2,4-29	10,6 $\pm$ 3,7	29 $\pm$ 12	0,48	10,0 $\pm$ 3,9	25 $\pm$ 11	0,52	9,3 $\pm$ 3,7	23 $\pm$ 13	0,41	12,5 $\pm$ 3,5	35 $\pm$ 12	0,59	13,6 $\pm$ 5,1	38 $\pm$ 17	0,55
180	9	26-29	10-44	13,9 $\pm$ 7,2	10 $\pm$ 18	0,29	15,8 $\pm$ 4,5	33 $\pm$ 26	0,49	21,6 $\pm$ 3,8	67 $\pm$ 31	0,71	17,6 $\pm$ 3,5	42 $\pm$ 29	0,65	31,6 $\pm$ 5,1	89 $\pm$ 18	0,83
360	6	10-18	16-36	21,7 $\pm$ 3,5	66 $\pm$ 12	0,89	21,3 $\pm$ 4,7	64 $\pm$ 16	0,81	24,0 $\pm$ 4,8	74 $\pm$ 17	0,83	32,1 $\pm$ 5,8	102 $\pm$ 20	0,86	19,3 $\pm$ 5,5	57 $\pm$ 19	0,76

Tabelle 11.5: Steigungen m , Achsenabschnitte b und Bestimmtheitsmaße r^2 der Auftragungen der Logarithmen der auf die Ozonflußdichten normierten Emissionsraten gegen $1/T$ für einen Temperaturbereich von 12 bis 20 °C (Experiment K2-O). Die angegebenen Fehler entsprechen den Fehlern der Steigungen und Achsenabschnitte. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare.

PAR [$\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	N	$\Phi(\text{O}_3)$ $\cdot 10^{-14}$	Hexanal			Heptanal			Octanal			Nonanal			Decanal		
			m [K] $\cdot 10^{-3}$	b	r^2	m [K] $\cdot 10^{-3}$	b	r^2	m [K] $\cdot 10^{-3}$	b	r^2	m [K] $\cdot 10^{-3}$	b	r^2	m [K] $\cdot 10^{-3}$	b	r^2
0	10	6-58	13,2 $\pm$ 2,4	40 $\pm$ 8	0,79	10,6 $\pm$ 4,2	29 $\pm$ 14	0,45	8,7 $\pm$ 3,1	23 $\pm$ 11	0,5	15,0 $\pm$ 1,9	45 $\pm$ 7	0,88	4,5 $\pm$ 2,3	7 $\pm$ 8	0,32
180	17	2-4,4	11,8 $\pm$ 2,2	35 $\pm$ 8	0,72	13,3 $\pm$ 2,8	38 $\pm$ 10	0,67	11,8 $\pm$ 2,0	33 $\pm$ 7	0,76	13,9 $\pm$ 2,1	42 $\pm$ 7	0,81	4,1 $\pm$ 3,3	6 $\pm$ 11	0,21

Für die Achsenabschnitte zeigte sich kein eindeutiger Trend, wenn die Substanzen einzeln betrachtet werden (s. Tabelle 11.4). Eine Ursache dafür können variable Konzentrationen der Alkanale am Kammereingang sein. Zur Berechnung der Emissionsraten wurden die bei verschiedenen Messungen am Kammereingang bestimmten Konzentrationen interpoliert. Variieren diese Konzentrationen am Kammereingang, können sich insbesondere bei den extrapolierten Achsenabschnitten der Auftragungen von $\ln(\Phi_{\text{ALK}}/\Phi_{\text{Ozon}})$ gegen $1/T$ Fehler ergeben. Zur Minimierung dieses Fehlers wurde der Mittelwert der Achsenabschnitte, der für alle C_7 - bis C_{10} -Alkanale erhalten wurde, betrachtet. Eine parallel verlaufende Variation der Konzentrationen aller Alkanale am Kammereingang ist unwahrscheinlich und die Emissionen sind sehr gut untereinander korreliert. Die vorgenommene Mittelwertbildung kann daher den Einfluß der beschriebenen Fehler minimieren. Wie auch in den anderen Fällen wurde der Wert für die Emissionsraten von Hexanal bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Abbildung 11.9 zeigt diese Mittelwerte als Funktion der Lichtintensität.

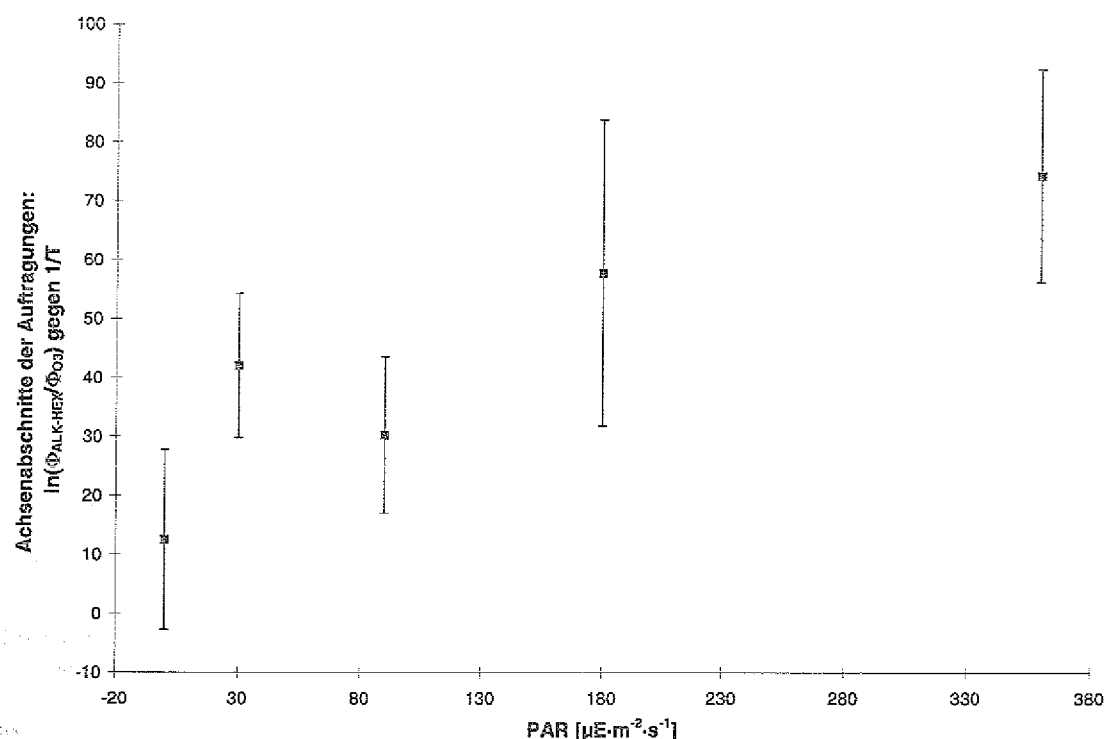


Abbildung 11.9: Achsenabschnitte der Auftragungen der Logarithmen, der auf die jeweiligen Ozonflußdichten normierten Emissionsraten der Alkanale, gegen die inverse Temperatur. Die Fehlerbalken geben den Mittelwert des Fehlers des Logarithmus der Achsenabschnitte der Flußdichten der Alkanale an (Hexanal nicht berücksichtigt).

Trotz der großen Fehlergrenzen deutet sich in Abbildung 11.9 ein ähnlicher Verlauf, wie bei den Auftragungen der Emissionsraten der Alkanale gegen die Ozonflußdichten (s. Abbildung 11.7), an. Das Experiment bei variabler Lichtintensität und nahezu gleichen Ozonflußdichten zeigt, daß keine direkte Abhängigkeit der Emissionsraten der Alkanale von der Lichtintensität besteht. Damit wird es wahrscheinlich, daß auch hier die Lichtintensität diese Achsenabschnitte nur indirekt über die Ozonflußdichte bestimmt. Auch für das Experiment mit Rapspflanzen (Daten nicht gezeigt) wurden für $\text{PAR} = 0$

$\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ kleinere Achsenabschnitte gefunden als für $\text{PAR} = 528 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Dieses Verhalten ist zumindest qualitativ nicht spezifisch für Kiefern.

11.4.2.2 Experimente zur Ozonexposition an Raps und Tabak

Für Raps wurden keine Versuche zur Abhängigkeit der Emissionsraten der Alkanale von externen Größen durchgeführt. Aufgrund eines Ausfalls der Kühlung der Klimakammer konnten über einen Tag und eine Nacht Daten erhalten werden, mit denen die Temperaturabhängigkeit der Emissionen überprüft werden kann. Während des betrachteten Versuches wurden Blattemperaturen von bis zu 37°C erreicht. Bis zu 37°C sind keine signifikante Abweichung der Temperaturabhängigkeiten der Alkanalemissionen von einem exponentiellen Verhalten vorhanden (Abbildung 11.10).

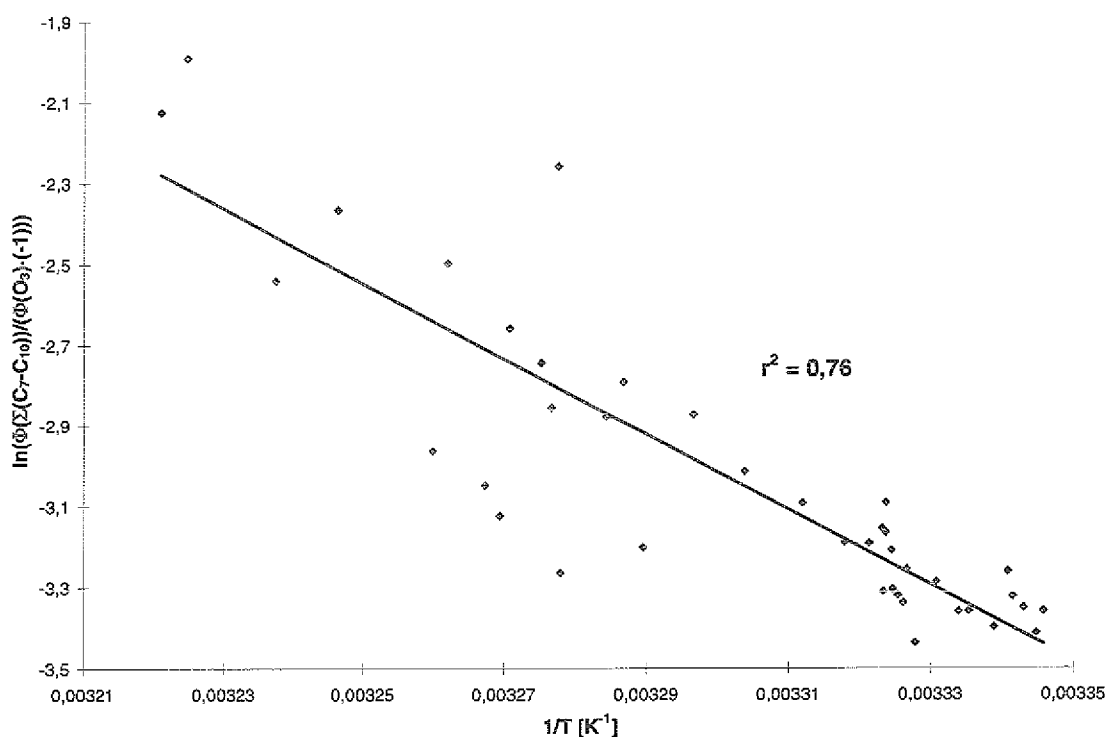


Abbildung 11.10: Logarithmus der Summe der Flußdichten der C_7 - bis C_{10} -Alkanale dividiert durch die Ozonflußdichten als Funktion der inversen Blattemperatur für Experiment R4-OII.

Das Ausbleiben einer Abweichung von einem linearen Verhalten für die Alkanale steht im Gegensatz zu den Ergebnissen in bezug auf die Terpenemissionen aus Raps. Dort zeigte sich eine optimale Temperatur für die Enzymaktivitäten zur Biosynthese der Monoterpene von etwa 35°C . Würden die Alkanale über enzymatische Prozesse produziert, wäre die optimale Temperatur dieser Enzymaktivitäten deutlich über 35°C .

Auch in einem Experiment zur Ozonexposition von Tabakpflanzen erhöhte sich die Temperatur der Expositionskammer durch einen Ausfall der Kühlung bis auf etwa 50°C . Die Emissionen der Alkanale zeigten dabei eine stetige Zunahme bis zur maximal erreichten Temperatur.

12 Diskussion zu oxygenierten VOCs unbekannter Herkunft

12.1 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

In Kapitel 2.3 wurde eine Übersicht über bisherige Beobachtungen oxygenierter VOCs gegeben, die zu einem großen Teil auch Alkanale beschreibt (s. Tabelle 2.2). Viele dieser Arbeiten beschreiben, daß die Alkanale mögliche Artefakte durch Reaktionen auf den Adsorbentien sind. Oft handelt es sich auch um Feldmessungen. Da solche Messungen nicht unter kontrollierten Bedingungen für die Pflanzen durchgeführt wurden, blieb es bei Spekulationen zur Herkunft der Alkanalemissionen. Die Erklärungen zur Herkunft der Alkanale sind verschiedenartig. Ozonolyseprodukte der Adsorbentien oder von Terpenen auf den Adsorbentien (JÜTTNER, 1988; KÖNIG ET AL., 1995), Ozonolyseprodukte von Fettsäuren bzw. Lipiden (z. B. YOKOUCHI ET AL., 1990), Bestandteile essentieller Öle (z. B. CICCIOLE ET AL., 1993) oder Ozonolyseprodukte von Bestandteilen der Blattoberflächen (FRUEKILDE ET AL., 1998) werden diskutiert. Die beschriebenen Konzentrationen erstrecken sich über sehr große Bereiche (wenige ppt bis zu 10 ppb). Da die Messungen nur in den seltensten Fällen an den gleichen Spezies durchgeführt wurden wie in dieser Arbeit, ist ein quantitativer Vergleich mit den in dieser Arbeit gefundenen Konzentrationen nicht gerechtfertigt.

12.2 Abhängigkeiten der Alkanalflußdichten von Temperatur und Ozonflußdichte in die Pflanze

Die Emissionsraten der Alkanale sind von der Temperatur und der Ozonflußdichte in die Pflanze abhängig. Eine Beschreibung der Emissionsraten über einen Algorithmus muß daher diese beiden Größen berücksichtigen.

Bei konstanter Temperatur zeigte sich ein Sättigungsverhalten der Emissionen mit steigenden Ozonflußdichten (s. Abbildung 11.7). Dieses Sättigungsverhalten ähnelt einer MICHAELIS MENTEN-Kinetik. Daher wird hier versucht, die Alkanalemissionen als Funktion der Ozonflußdichte in die Pflanze nach einer solchen Kinetik zu beschreiben. Hier wird die Form

$$\Phi_{ALK} = \Phi_{ALK}^0 + \Phi_{ALK}^S \cdot c_{O_3} \cdot \left(\frac{\alpha_{O_3} \cdot \Phi_{O_3}}{\sqrt{1 + \alpha_{O_3}^2 \cdot \Phi_{O_3}^2}} \right) \quad (12.1)$$

gewählt. In Gleichung 12.1 ist Φ_{ALK}^S die Emissionsrate unter Standardbedingungen. c_{O_3} ist ein Faktor, der die Emissionsrate unter Standardbedingungen auf 1 normiert. α_{O_3} ist der Parameter, der die Abhängigkeit der Alkanalemissionen von der Ozonflußdichte be-

schreibt und Φ_{ALK}^0 bezeichnet die Emission, die für eine Extrapolation auf eine Ozonflußdichte von Null erhalten wird.

Die Herkunft von Φ_{ALK}^0 , die hier als "Nullflußemission" bezeichnet wird, ist nicht bekannt. Es wird allerdings vermutet, daß diese Nullflußemissionen auf einen anderen Stressor wie etwa den Wollausbefall zurückzuführen sind.

Zur Beschreibung der Alkanalemissionen in Abhängigkeit der Ozonflußdichten wurde folgendermaßen vorgegangen: In einem ersten Schritt wurden die gemessenen Emissionsraten auf Standardbedingungen (hier: Ozonflußdichte $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $T \approx \text{konstant} \approx 27,6^\circ \text{C}$) normiert, d. h. die bei Standardbedingungen gemessene Emissionsrate wurde zu 1 gesetzt und die anderen gemessenen Emissionsraten wurden durch die bei Standardbedingungen gemessene Emissionsrate dividiert. Die so erhaltenen Daten wurden an Gleichung 12.1 angepaßt. Tabelle 12.1 zeigt die Werte, die für die einzelnen Parameter erhalten wurden.

Tabelle 12.1: Aus Anpassungen der Emissionsraten der Alkanale an Gleichung 12.1 erhaltene Daten ($T = 27,5$ bis $27,8^\circ \text{C}$, $\text{PAR} = 0 + 180 [\mu \text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$, $[\text{O}_3] = 8$ bis 80 ppb , $\Phi(\text{O}_3) = 2 \cdot 10^{-14}$ – $3,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Decanal
$\Phi^S \cdot 10^{17} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	16,5	3,2	5,2	8,6	3,7
$\Phi^0 \cdot 10^{17} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	$-1,3 \pm 2,8$	$-0,16 \pm 0,6$	$1,7 \pm 0,63$	$0,86 \pm 1,5$	$0,84 \pm 0,88$
Φ^0/Φ^S	$-0,08 \pm 0,17$	$-0,05 \pm 0,19$	$0,34 \pm 0,12$	$0,1 \pm 0,18$	$0,23 \pm 0,24$
c_{O_3}	$1,23 \pm 0,12$	$1,16 \pm 0,16$	$0,90 \pm 0,16$	$1,03 \pm 0,13$	$0,90 \pm 0,26$
$\alpha_{\text{O}_3} \cdot 10^{-13} [\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$1,95 \pm 0,87$	$2,39 \pm 1,16$	$0,73 \pm 0,57$	$1,95 \pm 1,1$	$0,84 \pm 1,2$

Die für Φ^0 erhaltenen Daten zeigen außer für Octanal keine signifikanten Nullflußemissionen. Im Rahmen der Unsicherheiten aus den Anpassungen sind die Werte für c_{O_3} alle etwa 1. Das ist dadurch begründet, daß die Emissionen der Alkanale unter Standardbedingungen nahezu gesättigt sind. Auch α_{O_3} unterscheidet sich im Rahmen der Unsicherheiten für die Emissionen einzelner Substanzen nicht. Dies ist konsistent mit den guten Korrelationen der Substanzen untereinander (s. Tabelle 11.3).

Aufgrund der guten Korrelationen der Emissionsraten dieser Substanzen untereinander, kann auch eine Beschreibung der Abhängigkeit dieser Substanzen von der Ozonflußdichte mit einem Satz von Parametern erfolgen. Um diesen Datensatz zu erhalten, wurden die Flußdichten der Substanzen addiert, auf die Summe dieser Flußdichten bei Standardbedingungen normiert und an Gleichung 12.1 angepaßt. Auch hier wurde Hexanal nicht berücksichtigt. Tabelle 12.2 zeigt den so erhaltenen Datensatz.

Tabelle 12.2: Parameter der Anpassung der Daten der Summe der Alkanale ohne Hexanal an Gleichung 12.1.

	Σ Alkanale ohne Hexanal
$\Phi^S \cdot 10^{17} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	21,0
$\Phi^0 \cdot 10^{17} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	$4,1 \pm 3,1$
Φ^0/Φ^S	$0,2 \pm 0,15$
c_{O_3}	$0,95 \pm 0,10$
$\alpha_{\text{O}_3} \cdot 10^{-13} [\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$1,35 \pm 0,85$

Die Abbildung 12.1 und Abbildung 12.2 zeigen die normierten Flußdichten sowie die mit den in Tabelle 12.1 (Hexanal) und Tabelle 12.2 aufgelisteten Werten für die einzelnen Parameter erfolgten Anpassungen.

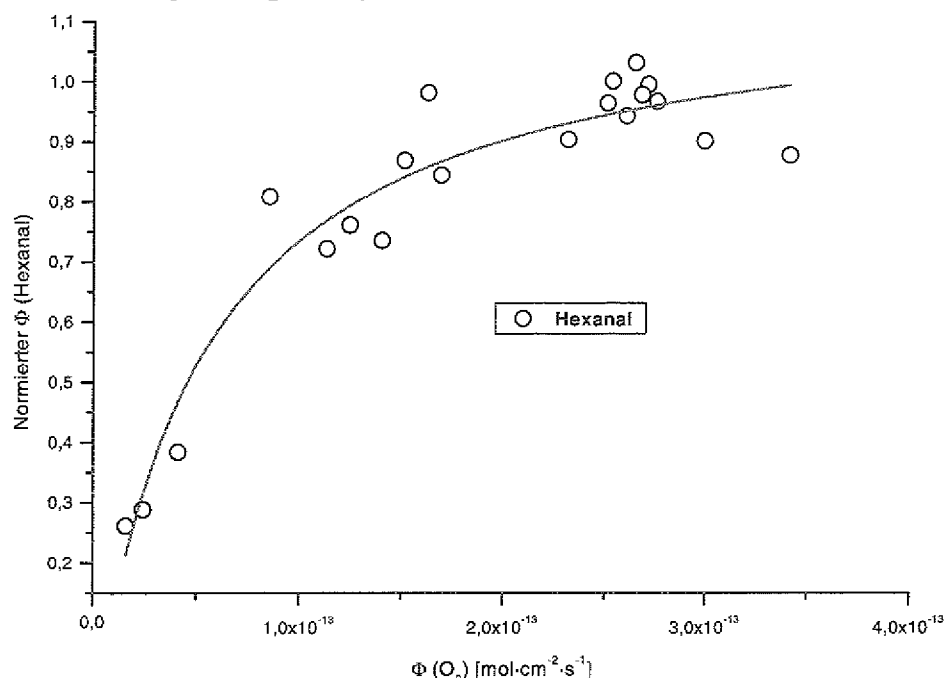


Abbildung 12.1: Auf die bei einer Ozonflußdichte von $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und einer Temperatur von $27,5$ bis $27,8^\circ \text{C}$ gemessenen Emissionsraten normierten Emissionsraten von Hexanal (Punkte) und eine Simulation des Verlaufs nach Gleichung 12.1 mit Hilfe der in Tabelle 12.1 angegebenen Werte für die einzelnen Parameter.

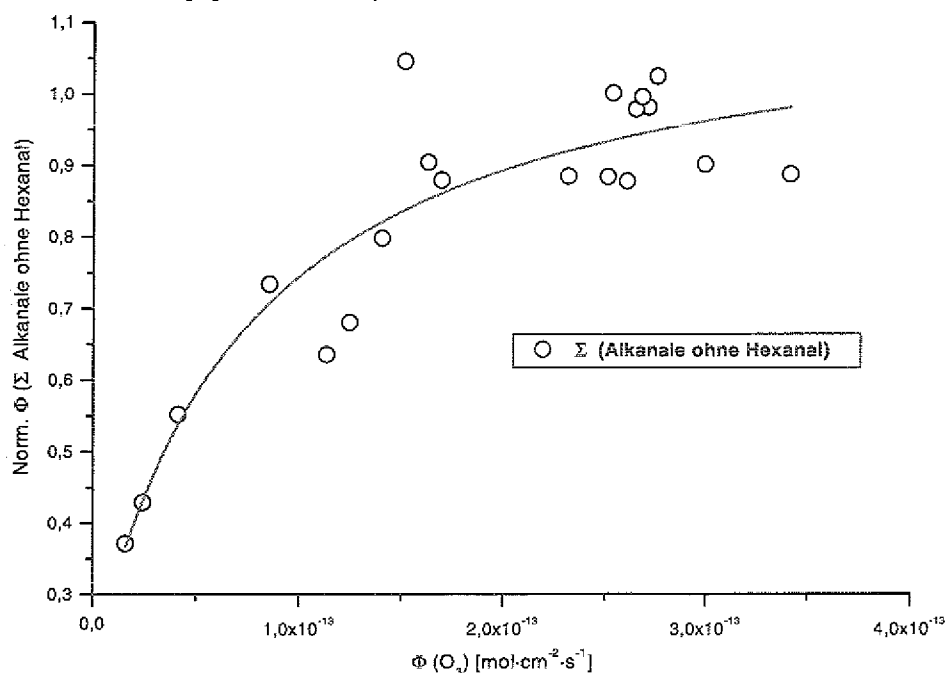


Abbildung 12.2: Auf die bei einer Ozonflußdichte von $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und einer Temperatur von $27,5$ bis $27,8^\circ \text{C}$ gemessene Summe der Emissionsraten der C_7 bis C_{10} -Alkanale normierten Emissionsraten der Summe dieser Substanzen (Punkte) und eine Simulation des Verlaufs nach Gleichung 12.1 mit Hilfe der in Tabelle 12.2 angegebenen Werte für die einzelnen Parameter.

Die in Tabelle 12.2 aufgelisteten Werte für die einzelnen Parameter werden als bester Datensatz zur Beschreibung der Alkanalemissionen als Funktion der Ozonflußdichte angesehen. Daß diese Werte im Rahmen der Unsicherheiten gleich den Werten sind, die für Hexanal angepaßt wurden, ist ein Hinweis darauf, daß die Emission von Hexanal während dieses Experimentes überwiegend durch den gleichen Mechanismus hervorgerufen wurde, wie die Emissionen der anderen Alkanale.

Zusammen mit den Ergebnissen zur Abhängigkeit der Alkanalemissionen von der Temperatur wird hier eine Beschreibung der Abhängigkeit der Emissionsraten der Alkanale von der Ozonflußdichte und der Temperatur nach Gleichung 12.2 vorgeschlagen:

$$\Phi_{ALK} = \Phi_{ALK}^S \cdot c_{O_3} \cdot \frac{\alpha_{O_3} \cdot \Phi_{O_3}}{\sqrt{1 + \alpha_{O_3}^2 \cdot \Phi_{O_3}^2}} \cdot \exp \left[\frac{c_T}{R} \cdot \left(\frac{T - T_S}{T \cdot T_S} \right) \right] \quad (12.2)$$

- Φ_{ALK}^S = Emissionsrate bei einer Standardtemperatur und einer Standard-Ozonflußdichte
 c_T = Empirische Konstante zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit
 R = Allgemeine Gaskonstante
 T = Blattemperatur
 T_S = Standardtemperatur
 c_{O_3} = Normierungsfaktor zur Normierung der Standardemissionsrate auf 1 bei einer Ozonflußdichte von $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.
 α_{O_3} = Parameter, der die Abhängigkeit von der Ozonflußdichte beschreibt

Das Experiment mit Raps zeigte, daß eine Abweichung der Temperaturabhängigkeiten der auf die Ozonflußdichten normierten Emissionsraten von einem exponentiellen Verhalten bis zu einer Blattemperatur von 37 °C nicht zu erkennen ist. Solch hohe Temperaturen werden in Mitteleuropa nicht häufig erreicht. Bei einer Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Alkanalemissionen kann daher auf den Term, der dieses Verhalten für die Isopren- (GUENTHER ET AL., 1993) und Monoterpenemissionen (SCHUH ET AL., 1997) berücksichtigt, vernachlässigt werden.

Mit den in Tabelle 11.4 und Tabelle 12.1 angegebenen numerischen Werten für die einzelnen Parameter wurde versucht, einen einige Tage nach den Versuchen zur Temperatur und Lichtintensitätsabhängigkeit gemessenen Tagesgang zu simulieren. Abbildung 12.3 zeigt das Ergebnis.

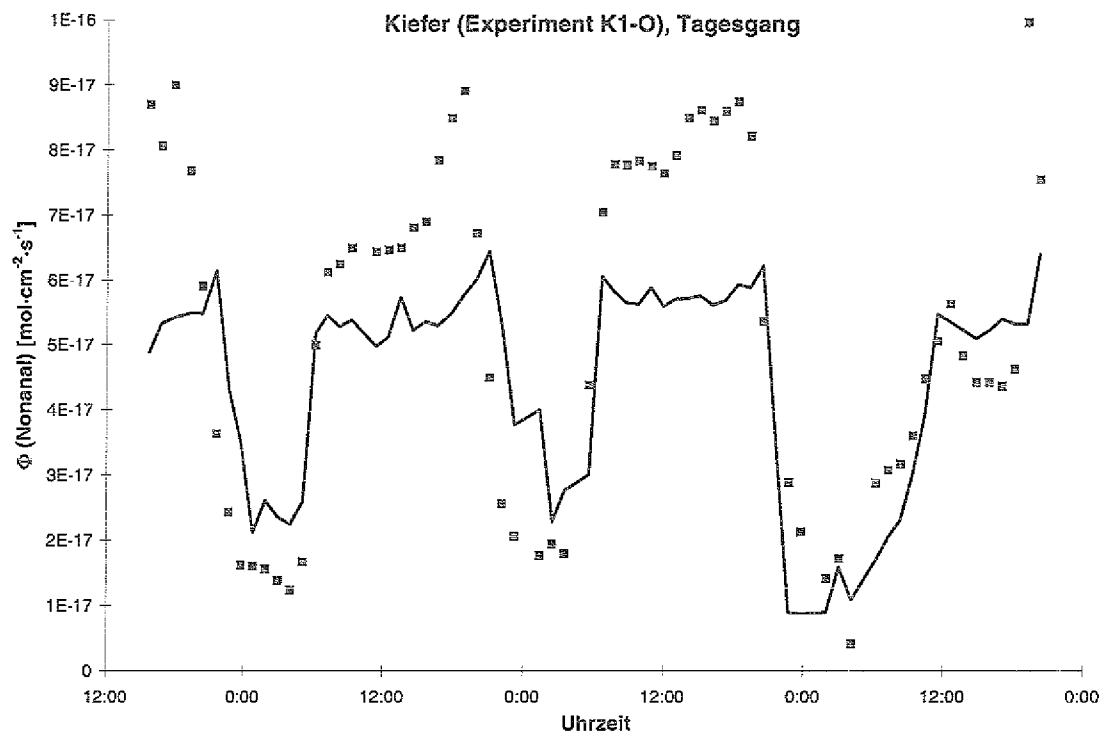


Abbildung 12.3: Tagesgang der Emissionsraten des Nonanals (Punkte) und Simulation dieses Tagesgangs mit Hilfe von Gleichung 12.2 und den in Tabelle 11.4 und Tabelle 12.1 angegebenen Werten für die einzelnen Parameter in Gleichung 12.2 (durchgezogene Linie).

Anhand der Abbildung 12.3 ist zu erkennen, daß der gemessene Tagesgang nicht ganz korrekt wiedergegeben wird. Versuche zur Variation von α_{O_3} und c_T innerhalb der Unsicherheiten der Anpassungen führten zu keinen signifikanten Verbesserungen.

Nach Änderung der Standardemissionsrate Φ_{ALK}^S (für Nonanal von $8,6 \cdot 10^{-16}$ [mol·cm⁻²·s⁻¹] auf $1,3 \cdot 10^{-15}$ [mol·cm⁻²·s⁻¹]) und Φ_{ALK}^0 (für Nonanal von $8,6 \cdot 10^{-17}$ [mol·cm⁻²·s⁻¹] auf 0 [mol·cm⁻²·s⁻¹]) ergab sich bei konstant gehaltenen Werten für α_{O_3} ($1,95 \cdot 10^{13}$ [mol⁻¹·cm²·s]) und c_T/R (17600 [K], vgl. Tabelle 11.4 und Tabelle 11.5) eine gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Tagesgänge. Abbildung 12.4 zeigt das Ergebnis.

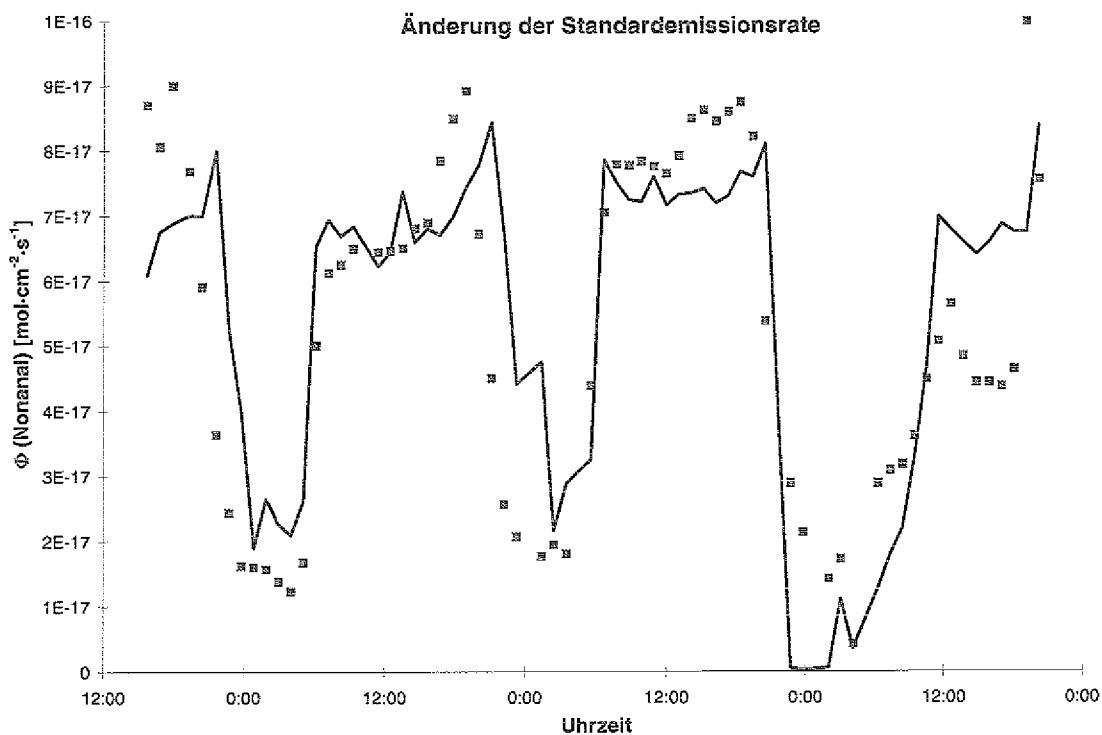


Abbildung 12.4: Simulation eines Tagesgangs der Nonanalemission. $\alpha_{O_3} = 1,95 \cdot 10^{13} [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}]$, $c_T/R \approx 17600 [\text{K}]$, Φ_{ALK}^S geändert von $8,6 \cdot 10^{-16} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ auf $1,3 \cdot 10^{-15} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ und Φ_{ALK}^0 von $8,6 \cdot 10^{-17} [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ auf $0 [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$.

Innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen und der Unsicherheiten der Werte für die einzelnen Parameter aus den Anpassungen, kann der Tagesgang der Emissionen des Nonanals gut wiedergegeben werden.

Als Test, ob Gleichung 12.2 mit identischen Werten für einzelne Parameter genutzt werden kann, wurde ein weiterer Tagesgang, der an den selben Kiefern etwa 3 Monate später gemessen wurde, mit den in Tabelle 11.4 und Tabelle 12.1 aufgelisteten Werten simuliert. Abbildung 12.5 zeigt das Ergebnis.

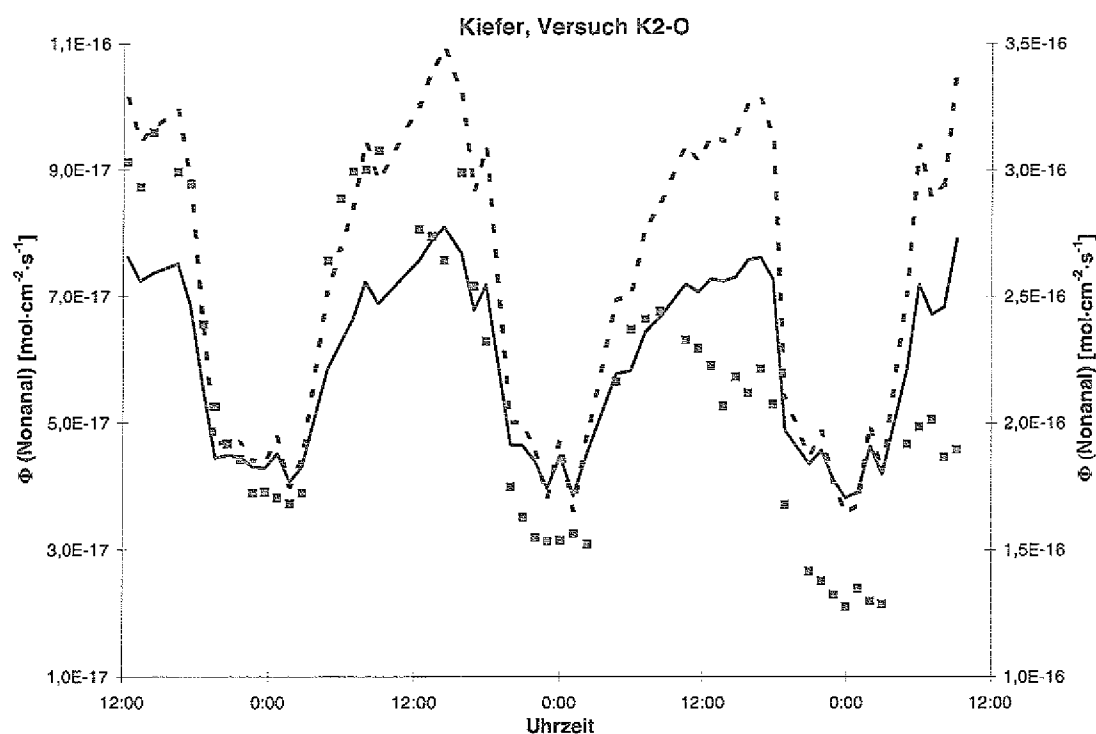


Abbildung 12.5: Tagesgang der gemessenen Emissionsraten des Nonanals (linke Achse, Punkte) und Simulation dieses Tagesgangs mit Hilfe der Gleichung 12.2 und den in Tabelle 11.4 und Tabelle 12.1 angegebenen Werten (rechte Achse, gestrichelte Linie). Die durchgezogene Linie ist eine Simulation des Tagesgangs mit Hilfe der gleichen Werte für c_T und α_{O_3} , aber mit einem Wert von $2\cdot 10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ anstelle von $8,6\cdot 10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, für Φ_{ALK}^S und $\Phi_{ALK}^0 = 0$ (linke Achse).

Mit den aus den Experimenten im August gewonnenen Daten (Experiment K1-O) für c_T und α_{O_3} läßt sich die Modulation des Ende Novembers gemessenen Tagesganges beschreiben. Die absolute Höhe der Emissionsraten aus den Berechnungen ist allerdings deutlich zu groß. Auch hier kann nach Änderung der Werte für die Standardemissionsraten eine gute Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Emissionsrate gefunden werden.

Wie auch bei den Terpenemissionen aus Kiefern (SHAO, 1998) und Raps (s. Kapitel 6.2) ändern sich offensichtlich die Standardemissionsraten der Alkanale mit der Zeit. Hier liegt die Vermutung nahe, daß die Standardemissionsraten von anderen Größen abhängig sind. Dagegen ändern sich die Werte für die Parameter, die die Abhängigkeiten der Emissionsraten von der Ozonflußdichte und der Temperatur beschreiben, nicht signifikant. Gleichung 12.2 kann daher als Algorithmus genutzt werden, um die Abhängigkeit der Alkanalemissionsraten von den Ozonflußdichten in die Pflanzen und von der Temperatur zu beschreiben.

12.3 Bedeutung oxygenierter VOCs unbekannter Herkunft für die Chemie der Atmosphäre

Der Eintrag der durch Pflanzen emittierten Alkanale in die Atmosphäre ist möglicherweise nicht unerheblich. Die Emissionen sind dabei zum Teil an die Ozonflußdichten in die Pflanzen gekoppelt. Damit liegt ein Rückkopplungsmechanismus zwischen Ozonkonzentrationen in der Atmosphäre bzw. Ozonflüssen in die Pflanze und den Konzentrationen emittierter Alkanale vor. Neben der ozoninduzierten Emission von Alkanalen durch Pflanzen wurden aber auch signifikante Emissionen von Alkanalen in einem Experiment unter Herbivorenbefall an Kiefern und nach Pathogenbefall von Tabakpflanzen gefunden. Da die Prozesse, die zusätzlich zur Alkanalemission führen, nicht bekannt sind, ist eine Extrapolation der aus den Kammerexperimenten erhaltenen Daten auf Freilandbedingungen nicht möglich. Nur für die durch Ozon induzierten Emissionen sind grobe Abschätzungen möglich.

Sicher ist, daß die Aufnahme von Ozon durch Pflanzen einen Beitrag zu diesen Emissionen leistet. Zur Abschätzung globaler Emissionen wird hier eine Ausbeute definiert, die den Anteil des in Form der C₆- bis C₁₀-Alkanale abgegebenen Kohlenstoffs bezogen auf die Ozonaufnahme bezeichnet. Da der Zusammenhang zwischen Ozonflußdichten und Emissionen nicht linear ist, wird hier eine Ozonflußdichte von $1,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (entsprechend einer Ozonkonzentration von 30 ppb bei einem stomatären Leitwert von $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, typischer Wert für Kiefern bei 25 °C und PAR = 300 $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) angenommen. Unter diesen Bedingungen beträgt die Gesamtflußdichte an Kohlenstoff in Form der Alkanale etwa $2,6 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, was einer Ausbeute von 1,7 % mol(C) pro mol O₃ entspricht. Für Rapspflanzen wird bei deutlich höheren Ozonflußdichten ($5 - 8 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) eine Ausbeute von etwa 1,4 % mol(C) gefunden. Berücksichtigt man die bei hohen Ozonflußdichten gefundenen Sättigungseffekte, ist dieser Wert in recht guter Übereinstimmung mit den bei Kiefern gefundenen Ausbeuten.

GALBALLY UND ROY (1980) sowie CHAMEIDES (1989) schätzen die globale Aufnahme von Ozon durch die Vegetation auf etwa 10^9 t/a , was etwa $2 \cdot 10^{13} \text{ mol O}_3/\text{a}$ entspricht. Mit einer Ausbeute von 1,7 % mol(C) pro aufgenommenen mol O₃ ergäbe sich eine globale Emissionsrate der Alkanale von $3,5 \cdot 10^{11} \text{ mol(C)} \approx 4,1 \text{ Mt(C)}$ pro Jahr.

Diese abgeschätzte globale Emissionsrate ist deutlich kleiner als die des Isoprens oder die der Monoterpene. Das steht allerdings nicht im Einklang mit den beobachteten Emissionsraten, insbesondere bei den untersuchten landwirtschaftlich genutzten Pflanzenarten. Für diese Pflanzen, die keine starken Monoterpenemittenten sind, können die Emissionsraten der Alkanale größer als die des Isoprens und ähnlich hoch wie die der Monoterpene sein.

Aus den in den Pflanzenkammern gemessenen Emissionsraten sollten sich Mischungsverhältnisse abschätzen lassen, die in der Atmosphäre zu erwarten sind, wenn die Aufnahme von Ozon einzige Quelle für die Alkanalemissionen wäre. Dazu werden Steady State-Bedingungen angesetzt. Die Quellstärke für ein emittiertes VOC, Q_{VOC} beträgt:

$$Q_{VOC} = \frac{\Phi_{VOC}}{z_h} \quad (12.3)$$

wobei z_h die Dicke der gut durchmischten Grenzschicht ist. Die Senkenstärke S_{VOC} beträgt:

$$S_{VOC} = k_{OH} \cdot [OH] \cdot [VOC] + J_{VOC} \cdot [VOC] \quad (12.4)$$

Mit: $[VOC]$ = Konzentration des betrachteten VOCs, k_{OH} = Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion des VOCs mit OH und J_{VOC} = Photolysefrequenz des VOCs.

Mit $Q_{VOC} = S_{VOC}$, der Annahme eines LAI von 5, einer Höhe der gut durchmischten Grenzschicht von etwa 700 m und den während der Tagstunden in der Expositionskammer gemessenen Emissionsraten für Kiefern nach Einstellung des Steady State für die Emissionsraten ergeben sich die in Tabelle 12.3 aufgelisteten Werte für Konzentrationen der Alkanale, die im Freiland zu erwarten sind.

Tabelle 12.3: Die für Kiefern (Experiment K1-O) nach Erreichen der Steady State-Emissionen gefundenen typischen Emissionsraten der Alkanale während der Tagstunden ($T = 27^\circ\text{C}$, $\Phi_{\text{Ozon}} = 0,1$ bis $4,8 \cdot 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Zur Berechnung der Konzentrationen der Alkanale ($[ALK]$) wurde $[OH] = 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und eine mögliche Photolysefrequenz von etwa $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ angenommen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen der Alkanale mit OH wurden von HELMIG (1996) abgeschätzt (vgl. Tabelle 2.1).

Substanz	Φ_{max} [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	$k_{OH} \cdot 10^{11}$ [cm ³ ·s ⁻¹]	[ALK] [ppt] ohne Photolyse	[ALK] [ppt] mit Photolyse
Hexanal	0,5 - $1,7 \cdot 10^{-16}$	2,90	3,0 - 10,2	1,2 - 4,3
Heptanal	1 - $3 \cdot 10^{-17}$	3,04	0,6 - 1,7	0,2 - 0,7
Octanal	2 - $6 \cdot 10^{-17}$	3,18	1,1 - 3,3	0,5 - 1,5
Nonanal	0,3 - $1,1 \cdot 10^{-16}$	3,32	1,6 - 5,8	0,7 - 2,6
Decanal	1 - $4,4 \cdot 10^{-17}$	3,46	0,5 - 2,2	0,2 - 1,0

In einem Feldexperiment (SLOPE Schauinsland Ozone Precursor Experiment 1996) wurden von KOLAHGAR (1998) an drei Meßstationen Außenluft-Proben genommen und anschließend im Labor ausgewertet. Eine Beschreibung des Experimentes findet sich in KOLAHGAR (1998) und KOLAHGAR ET AL. (1998). Die Meßstation Kappel befindet sich am Eingang des Großen Tals bei Freiburg i. Br. und ist als überwiegend anthropogen beeinflusst einzustufen. Eine weitere Meßstation, die Mittelstation, befindet sich direkt im Großen Tal und ist auch durch biogene Emissionen beeinflusst. Die Meßstelle Schauinsland befindet sich auf 1220 m (über NN) etwa 8 km Luftlinie von den Vororten der Stadt Freiburg entfernt. Im Meßgebiet befindet sich ein Mischwald, der hauptsächlich aus Fichten (*Picea abies*) und wenigen Buchen (*Fagus sylvatica*) besteht. An den Meßstellen wurden die in Tabelle 12.4 gezeigten Konzentrationen für die Alkanale gemessen (KOLAHGAR, 1998).

Tabelle 12.4: Konzentrationen der C_6 - bis C_{10} -Alkanale, die während der SLOPE Kampagne am 5. Juni 1996 15:30 Uhr gemessen wurden (KOLAHGAR, 1998).

Slope-Daten	Kappel [ppt]	Mittelstation [ppt]	Schauinsland [ppt]
Hexanal	1,9	27,2	29,0
Heptanal	86,9	20,0	32,6
Octanal	49,3	28,9	31,7
Nonanal	57,1	60,6	72,7
Decanal	115,9	165,5	151,4

Die in Tabelle 12.4 gezeigten Daten für den 05.06.96 um 15:30 Uhr wurden unter folgenden Bedingungen erhalten (HORLACHER, 1998):

Höhe der Inversionsschicht um 15:00 Uhr [m über NN]: 1330 (Flugzeugdaten)
Höhe Meßstation Kappel [m über NN]: 360
Höhe Mittelstation [m über NN]: 640
Höhe Meßstation Schauinsland [m über NN]: 1220

Die Dicke der gut durchmischten Grenzschicht von 700 m, wie sie für die Abschätzung der Daten in Tabelle 12.3 genutzt wurde, ist damit vergleichbar zur Höhe der Inversionsschicht, wie sie an der Mittelstation zur Meßzeit vorlag. Ein Vergleich der Daten aus Tabelle 12.3 mit denen in Tabelle 12.4 zeigt zum Teil erhebliche Diskrepanzen.

Die Extrapolationen zu erwartender Konzentrationen der Alkanale im Freiland mit Hilfe der an den Pflanzenkammern bestimmten Emissionsraten führt zu deutlich kleineren Werten als sie tatsächlich gemessen werden. Die Annahme eines höheren Blattflächenindex oder einer langsamen vertikalen Durchmischung der Luftmassen würde zu höheren Werten für die abgeschätzten Konzentrationen führen. Um zu einer Übereinstimmung der aus den hier gemessenen Emissionsraten extrapolierten Konzentrationen mit den tatsächlich gemessenen zu kommen, müßte die Höhe der gut durchmischten Schicht nach diesem Boxmodell um eine Größenordnung geringer sein. Die Annahme höherer OH-Konzentrationen ($1,0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$), wie sie von KOLAHGAR ET AL. (1998) abgeschätzt werden, würde die Diskrepanzen allerdings noch vergrößern.

Die Diskrepanzen sind so hoch, daß trotz der vorhandenen Unsicherheiten die in den Pflanzenkammern gemessenen Emissionsraten wahrscheinlich nicht ausreichen, die im Freiland gemessenen Konzentrationen zu erklären. Dazu kommt, daß die Alkanalkonzentration, wie sie von KOLAHGAR ET AL. (1998) an den drei Meßstationen bestimmt wurden, möglicherweise auch anthropogene Quellen vermuten lassen. Im Übergangsbereich von deutlich anthropogen belasteter Luft zu auch durch biogene Emissionen beeinflusster Luft wird nur für Hexanal ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen gefunden. Insbesondere die Emission von Hexanal ist auch durch andere Prozesse in den Pflanzen verursacht. Möglicherweise kann, verursacht durch diese anderen Prozesse wie z. B. die LOX-Aktivität, eine deutlich größere Emission vorhanden gewesen sein. Das könnte den im Vergleich zu den Konzentrationen der C_7 - C_{10} Alkanale signifikanten Anstieg der Hexanalkonzentrationen in diesem Übergangsbereich erklären.

Konzentrationen der Alkanale im ppb-Bereich (bis zu 9 ppb), wie sie z. B. von CICCIOLE ET AL. (1993; 1994a; 1994b) und YOKOUCHI ET AL. (1990; vgl. Tabelle 2.2) angegeben

werden, können durch die ozoninduzierten Alkanalemissionen aus Pflanzen alleine sicherlich nicht erklärt werden.

12.4 Mögliche Ursachen der Emission der Alkanale

Über die Ursache der Alkanalemissionen aus Pflanzen kann bisher nur spekuliert werden. Ausgeschlossen wurden Artefakte bei der Probennahme, eine Entstehung aus Monoterpenen in der Gasphase, eine Ozonolyse von Substanzen auf der Blattoberfläche sowie eine Entstehung der Substanzen aus Reaktionen von Ozon mit einzelnen Bestandteilen der Zellmembranen.

Betrachtet man den Weg, auf dem Ozon in die Pflanze eindringt, könnte vermutet werden, daß es sich bei den emittierten Alkanalen um Produkte der Reaktionen von Ozon mit Substanzen im apoplastischen Wasser handelt. Hier kämen vor allen Dingen Antioxidantien in Frage, da deren Reaktionen mit Ozon schnell verlaufen. Ein Hinweis darauf wäre, daß die Verteilung der Alkanalemissionen nicht spezifisch für einzelne Pflanzenarten ist. Die Zusammensetzung der Substanzen, die im apoplastischen Wasser mit Ozon reagieren, kann auch für unterschiedliche Pflanzenarten ähnlich sein.

Auch die starken Emissionen zu Beginn einer Ozonexposition ließen sich deuten. Die im apoplastischen Wasser vorhandenen Substanzen werden abgebaut, und die Nachlieferung dieser Substanzen durch die Pflanzen reicht nicht aus, den Abbau durch Ozon zu kompensieren. Im Laufe der Zeit kommt es zu einem Steady State, wobei die Nachlieferung der durch Ozon oxidierten Substanzen in das apoplastische Wasser die Umsätze mit Ozon und damit die Emissionen der Alkanale limitieren. Ähnlich könnten auch die Sättigungseffekte der Emissionen mit steigender Ozonflußdichte interpretiert werden. Auch hier wäre die Nachlieferung der Substanzen in das apoplastische Wasser der limitierende Schritt für die Alkanalemissionen.

Daß die Alkanalemissionen in einzelnen Experimenten auch ohne eine Ozonexposition gefunden wurden, ist kein zwingender Ausschluß dieser Hypothese. Für die Emissionen der Alkanale können mehrere Prozesse verantwortlich sein, die Entstehung als Ozonolyseprodukte von Substanzen im apoplastischen Wasser könnte einer dieser Prozesse sein. Ob die Alkanale, die über andere Prozesse als die hier beschriebene Ozonexposition in der Pflanze entstehen, eine Bedeutung für die Pflanze haben, ist nicht bekannt.

13 Vergleich der Emissionen der Produkte verschiedener Biosyntheseweige

Die mögliche Bedeutung der Emissionen der Produkte verschiedener biosynthetischer Zweige für die Chemie der Troposphäre wird hier am Beispiel von Tabakpflanzen der Varietäten Bel W3 und Bel B aufgezeigt. Die ozonsensitive Varietät Bel W3 hat zwar heute keinerlei landwirtschaftliche Bedeutung mehr, eignet sich aber aufgrund der stark ausgeprägten Reaktionen auf Stressoren hervorragend für Prozeßstudien.

Tabakpflanzen beider Varietäten sind unter streßfreien Bedingungen nur sehr schwache Emittenten von VOCs. Unter dem Einfluß von Stressoren, wie der O₃-Exposition oder Verletzung (Tabak Bel W3 und Bel B) sowie dem Pathogenbefall (Tabak Bel W3), kann es aber zu Induktionen der Aktivitäten verschiedener Biosyntheseweige und damit zu einer Vervielfachung der Emissionen der Produkte dieser Zweige kommen. Solch induzierte Emissionen wurden bereits in den Kapiteln zu dem DMAPP- (Kap. 5.2, Abbildung 5.10 und Abbildung 5.14), LOX- (Kap. 7.1; Abbildung 7.1, Abbildung 7.3 und Abbildung 7.4) und Shikimisäurezweig (Kap. 9.1, Abbildung 9.1 und Abbildung 9.6) sowie dem Kapitel über Emissionen oxygenierter VOCs unbekannter Herkunft (Kap. 11.4, Abbildung 11.2) gezeigt.

Die Bedeutung induzierter Emissionen wird deutlich, wenn man die integrale Emission aller detektierten VOCs über 24 Stunden unter streßfreien Bedingungen und nach Einwirken eines Stressors gegenüberstellt. Dazu wird die gesamte Erhöhung der Emissionsraten aller VOCs (= Summe über alle Emissionsraten multipliziert mit der Anzahl der C-Atome in den einzelnen Substanzen), die von Tabakpflanzen vor Eintreten des Stressors über 24 Stunden integriert emittiert werden, mit den Gesamtemissionen (ebenfalls über 24 Stunden integriert) nach Einwirken des Stressors verglichen. Dies ist zusammen mit der Dosis des Stressors und dem Erhöhungsfaktor EF, der den Quotienten aus der integralen Emission nach Einwirken des Stressors und der unter streßfreien Bedingungen darstellt, in Tabelle 13.1 gezeigt. EF wird nach Gleichung 13.1 bestimmt:

$$EF = \frac{\sum_t \sum_i \sum_j E_n^{i,j}}{\sum_t \sum_i \sum_j E_v^{i,j}} \quad (13.1)$$

$\sum_t$ = Summation über jeweils 24 Stunden

$\sum_i$ = Summation über alle Biosyntheseweige

$\sum_j E_n^{i,j}$ bzw. $\sum_j E_v^{i,j}$ = Summen der Emissionsraten einzelner Substanzen j aus dem Biosynthesezweig i multipliziert mit der Anzahl der C-Atome in den einzelnen Substanzen nach bzw. vor Einwirken des Stressors.

Der Anteil der Emissionen der Produkte einzelner Zweige soll hier zunächst an den Mengen, die durch diese Zweige nach dem Einwirken von Stressoren emittiert werden können, verdeutlicht werden. Dazu werden die jeweils anteiligen Erhöhungsfaktoren (AEF) berechnet. Dies ist die Summe der Emissionen des jeweiligen Zweiges nach Einwirken des Stressors und der Emission aller Zweige unter streßfreien Bedingungen dividiert durch die Emission aller Zweige unter streßfreien Bedingungen (Gleichung 13.2):

$$AEF = \frac{\sum_t \sum_j E_n^{i,j} + \sum_t \sum_i \sum_j E_v^{i,j}}{\sum_t \sum_i \sum_j E_n^{i,j}} \quad (13.2)$$

$\sum_j E_n^{i,j}$ = Integrale Emission aller VOCs j multipliziert mit der Anzahl der jeweiligen C-Atome im VOC nur des Zweiges i nach Einwirken eines Stressors

Da Emissionen des Hexanals je nach Bedingungen für die Pflanzen, sowohl aus dem LOX-Zweig als auch aus anderen unbekannten Quellen stammen können, werden die Hexanalemissionen hier bei den VOCs, die aus der LOX-Aktivität resultieren und den Alkanalen berücksichtigt.

In Tabelle 13.2 sind die integralen Emissionen der Produkte einzelner Zweige und die anteiligen Erhöhungsfaktoren dargestellt.

Tabelle 13.1: Übersicht über die Erhöhung der Gesamtemissionen von Tabakpflanzen durch Emissionen von VOCs aller in dieser Arbeit untersuchten Biosyntheseweige. Hier wurde die Summe aller VOCs in mol(C) gebildet und als Integral über 24 Stunden betrachtet. Die Erhöhung der Gesamtemissionen wird auf die Gesamtemissionen unter streßfreien Bedingungen bezogen. Bei den Experimenten TB1-O und TW1-O erfolgte keine Probenahme in der Nacht. Daher bezieht sich der Faktor hier auf die integrale Emission über 7 Stunden. Die Daten sind hier nur der Vollständigkeit halber gezeigt. Für die Experimente zur Ozonexposition (-O) ergibt sich der Faktor über den Vergleich mit der integralen Emission über den selben Zeitraum am Tage vor der Exposition und bei den Experimenten zum Bakterienbefall (-B) bezieht sich die Erhöhung auf das Integral für das Kontrollexperiment (Infiltration mit MgCl₂-Lösung).

Tabakvarietät	Versuch	Stressor-Dosis	Gesamtemission [mol(C)·cm ⁻² ·(24 h) ⁻¹]·10 ¹⁰		EF
			Streßfrei (alle Zweige)	Nach Stressor (alle Zweige)	
Bel B	TB1-O	125 ppb·5 h	0,58 *	7,1 *	12,3
	TB2-O	170 ppb·5 h	13,7	41,0	3,0
Bel W3	TW1-O	120 ppb·5 h	26,5 *	21,8 *	0,8
	TW2-O	175 ppb·5 h	13,4	434	32,5
	TW3-O	190 ppb·11,5 h	0,17	503	3031
	TW4-B	2,1·10 ⁹ cfu	1,6	210	129
	TW6-B	1,8·10 ⁹ cfu	1,6	194	119

* = [mol(C)·cm⁻²·(7 h)⁻¹]·10¹⁰

Tabelle 13.2: wie Tabelle 13.1, jedoch hier nur Emissionen nach Einwirken des Stressors und unterteilt nach einzelnen Zweigen. Da es sich um anteilige Erhöhungen einzelner Zweige handelt, berechnet sich der anteilige Erhöhungsfaktor AEF hier aus der Summe der Emissionen des betreffenden Zweiges und der Emission aller Zweige unter streßfreien Bedingungen dividiert durch die Emission aller Zweige unter streßfreien Bedingungen (Gleichung 13.2).

Tabakvarietät	Versuch	Emission nach Stressor [mol(C)·cm ⁻² ·(24 h) ⁻¹]·10 ¹⁰							
		(nur DMAPP-Zweig)	AEF	(nur LOX-Zweig)	AEF	(nur MeSA)	AEF	(nur Alkanale)	AEF
Bel B	TB1-O	0,29 *	1,5 *	0,15 *	1,3 *	0,0 *	1,0 *	6,8 *	12,7 *
	TB2-O	8,5	1,6	2,9	1,2	2,8	5,9	29,7	3,2
Bel W3	TW1-O	6,5 *	1,2 *	2,5 *	1,1 *	0,0 *	1,0 *	15,0 *	1,6 *
	TW2-O	89,3	7,7	259	20,3	22,3	2,7	65,3	5,7
	TW3-O	45,3	267	450	2648	4,3	26,3	11,1	66,3
	TW4-B	26,4	17,5	174	110	8,2	6,1	8,0	6,0
	TW6-B	9,2	6,8	176	111	6,2	4,9	9,0	6,6

* = [mol(C)·cm⁻²·(7 h)⁻¹]·10¹⁰

Abbildung 13.1 zeigt die Verteilung der Emissionen der Substanzen auf die einzelnen Zweige vor und nach Einwirkung der Stressoren.

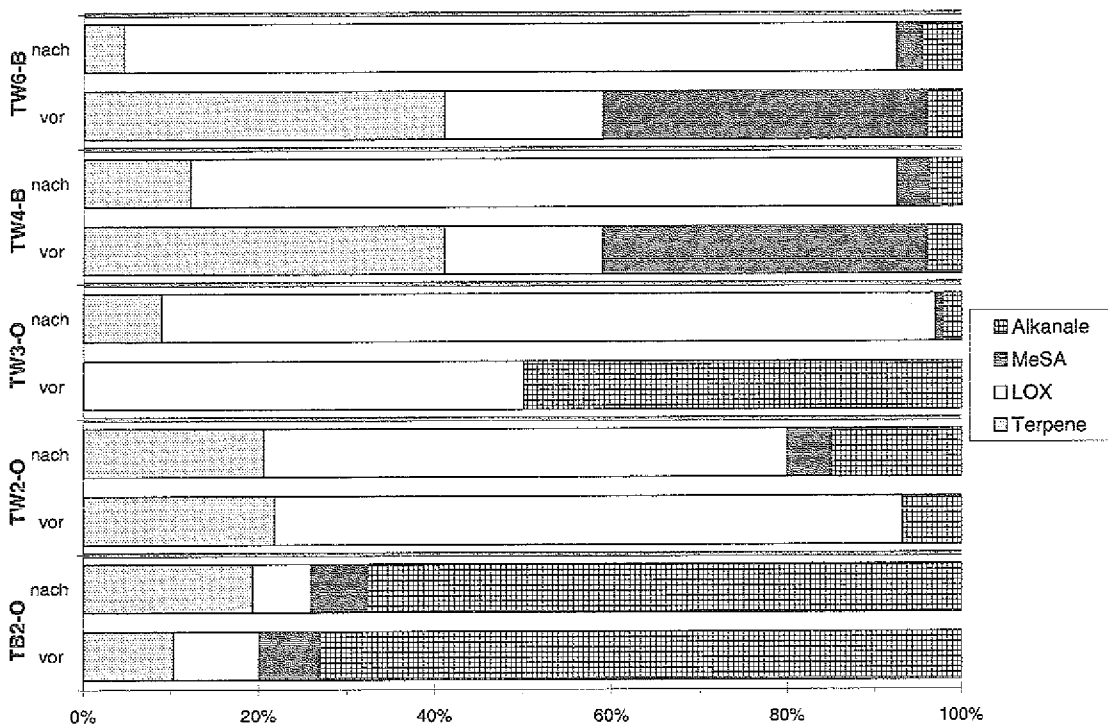


Abbildung 13.1: Darstellung der Aufteilung der integralen Emissionen über 24 Stunden vor und nach Einwirken des Stressors (-O = Ozonexposition, -B = Bakterienbefall) auf die verschiedenen Biosyntheseweige für alle Experimente an Tabak (Ausnahme TW1-O und TB1-O). Für die Experimente TW4-B und TW6-B dient jeweils das Kontrollexperiment TW5 als Referenz.

Unter streßfreien Bedingungen entfallen nach Abbildung 13.1 bis zu etwa 40 % der Emissionen auf die Terpene, insbesondere der Sesquiterpene. In zwei Experimenten (TB2-O und TW3-O) entfallen unter scheinbar streßfreien Bedingungen 50 bis mehr als 70 % der Emissionen auf die Alkanale als Vertreter der Substanzen unbekannter Synthesewege. MeSA kann in Folge der Einwirkung von Stressoren stark erhöhte Emissionen zeigen, so daß diese einzelne Komponente Anteile an der Gesamtemission von bis zu etwa 5 % erreichen kann. In allen Experimenten an Tabak Bel W3 wird nach Einwirken des Stressors, sei es eine Ozonexposition oder ein Befall mit Bakterien, der größte Teil der Emissionen (etwa 60 bis 90 %) durch VOCs des LOX-Zweiges gestellt.

Insgesamt erhöhen sich die absoluten Emissionsraten für Tabak cv. Bel W3 nach Einwirkung von Ozon oder Bakterienbefall erheblich (s. Tabelle 13.1). Innerhalb eines Tages nach der Exposition mit O₃ kann so viel Kohlenstoff in Form von VOCs emittiert werden, wie unter streßfreien Bedingungen innerhalb der gesamten Vegetationsperiode.

Die ozontolerantere Sorte cv. Bel B zeigt nach O₃-Expositionen moderate Erhöhungen von bis zu einem Faktor 3 (Tabelle 13.1) für das 24 h Zeitintervall. Die insgesamt geringere Erhöhung der Emissionen ist darauf zurückzuführen, daß bei Bel B keine Emissionen von VOCs des LOX-Zweiges nach O₃-Exposition detektiert werden und auch die

Erhöhungen der Emissionen des MeSAs und der VOCs, die über DMAPP gebildet werden, geringer als beim Tabak Bel W3 sind. Der LOX-Zweig wird vermutlich in den ozontoleranteren Spezies, wie Tabak Bel B, Raps und Sonnenblume, nicht induziert. Dies wird durch das Ausbleiben der Nekrosenbildung, die mit einer HR einhergeht, unterstützt.

Der Bakterienbefall von Tabak Bel W3 mit *P. syringae* führt in beiden Experimenten (TW4-B und TW6-B) zu ähnlichen integralen Emissionen während der 24 Stunden nach Einwirken des Stressors und damit auch zu sehr ähnlichen Erhöhungsfaktoren. Die induzierten Emissionen entsprechen der Menge an VOCs (als Kohlenstoff), die unter Kontrollbedingungen (streßfrei) in fast 4 Monaten durch Tabakpflanzen emittiert wird. Für den Bakterienbefall von Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 werden für alle Zweige anteilige Erhöhungsfaktoren gefunden wie im Rahmen der Experimente zur O₃-Exposition.

Die durch Ozonexposition oder Bakterienbefall induzierten Emissionen sind transient. Abbildung 13.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Emissionen von VOCs einzelner Zweige aus Bel W3.

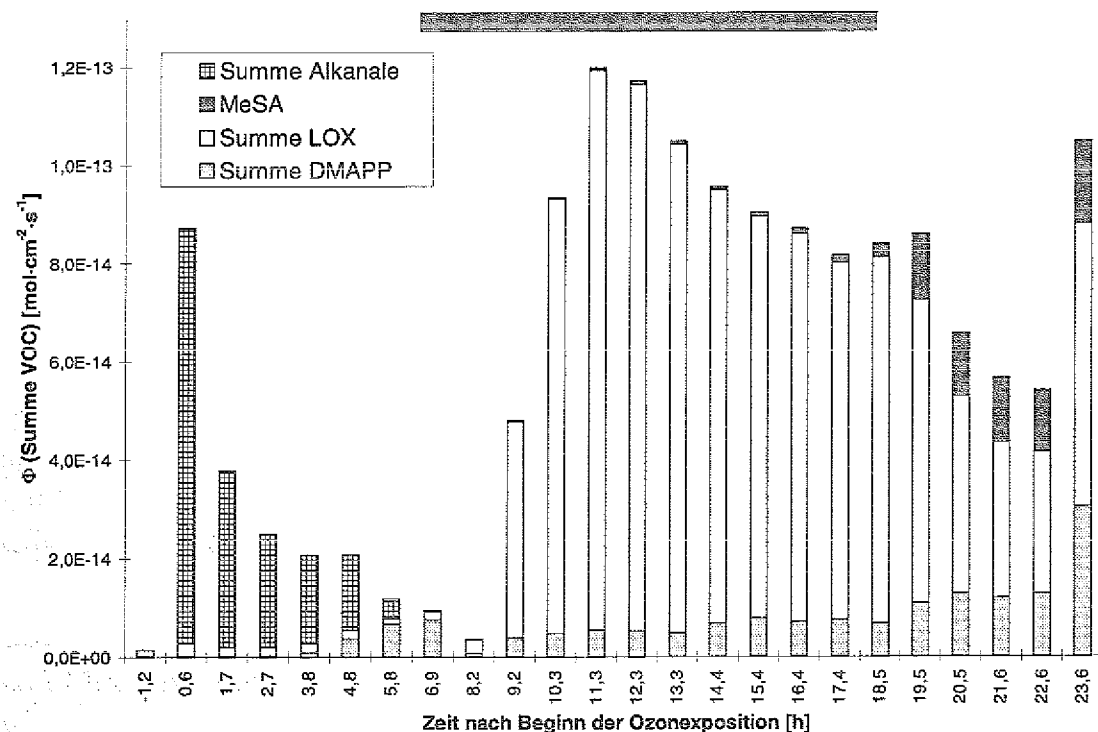


Abbildung 13.2: Verlauf der Summe der Emissionsraten (ohne Berücksichtigung der Anzahl der C-Atome in den einzelnen Substanzen) aller betrachteten VOCs eingeteilt in die einzelnen Zweige über 24 h nach Zugabe des Stressors am Beispiel von Experiment TW2-O. Der Zeitpunkt $t = 0$ h (Ende bei $t = 5$ h) bezeichnet den Beginn der O₃-Exposition für die Emissionen nach Einwirken des Stressors. Der schwarze Balken symbolisiert die Dauer der Nacht.

Die Emissionsraten der Alkanale fallen nach Beginn der O₃-Exposition (vgl. Kapitel 11.4.1) zum Abend hin ab, nach Beendigung der Ozonexposition sind die Alkanalemissionen nicht mehr von Bedeutung. Mit beginnender Dunkelheit kommt es zu stark er-

höhten Emissionen der VOCs des LOX-Zweiges, die bis zum Morgen abfallen und dann noch einmal leicht steigen (vgl. Abbildung 7.1). Die letzte starke Erhöhung ist auf die Steigerung der Emissionen des MeSAs (vgl. Abbildung 9.1), der Sesquiterpene (vgl. Abbildung 5.10) und eine Erhöhung der VOCs des LOX-Zweiges zurückzuführen.

Die mechanische Verwundung von Tabakpflanzen führt ebenfalls zu einer Induktion von Emissionen, jedoch nur des LOX-Zweiges. Der zeitliche Verlauf ist gegenüber der O₃-Exposition und dem Pathogenbefall deutlich transients. In der Regel sind die Emissionen des LOX-Zweiges bereits nach 2 bis 3 Stunden wieder unter die Nachweisgrenze zurückgegangen. Die folgende Tabelle 13.3 stellt die integralen Emissionen der C₆-Komponenten des LOX-Zweiges vor und nach einer mechanischen Verletzung über 2 Stunden, einer O₃-Exposition und einem Pathogenbefall am Beispiel von Experimenten an Tabak Bel W3 dem Erhöhungsfaktor der Emissionen gegenüber.

Tabelle 13.3: Übersicht über die Gesamtemissionen des LOX-Zweiges von Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 vor und nach einer mechanischen Verletzung, einer O₃-Exposition und einem Pathogenbefall. Hier wurde die Summe aller C₆-VOCs des LOX-Zweiges in mol(C) gebildet und im Falle der Verletzung als Integral über 2 Stunden und für die anderen Stressoren über 24 Stunden betrachtet. Der Erhöhungsfaktor ergibt sich durch Division der Emissionen nach Streß durch die unter streßfreien Bedingungen (Gleichung 13.1). Im Falle der Verletzung (-V) sind die streßfreien Bedingungen durch integrale Emissionen über 2 Stunden vor der Verletzung gegeben. Für die Experimente zur Ozonexposition (-O) ergibt sich der Faktor über den Vergleich mit der integralen Emission über den selben Zeitraum am Tag vor der Exposition und bei den Experimenten zum Bakterienbefall (-B) bezieht sich die Erhöhung auf das Integral für das Kontrollexperiment (Infiltration mit MgCl₂-Lösung).

Experiment	TW2-V [mol(C)·cm ⁻² ·(2 h) ⁻¹]·10 ¹⁰	TW2-O/TW3-O [mol(C)·cm ⁻² ·(24 h) ⁻¹]·10 ¹⁰	TW4-B/TW6-B [mol(C)·cm ⁻² ·(24 h) ⁻¹]·10 ¹⁰
Φ vor Stressor	5,0	12,5/3,7	0,93
Φ nach Stressor	21,0	262/451	174/177
Erhöhungsfaktor	4,2	20,9/123	188/191

Tabelle 13.3 zeigt, daß die Erhöhung der integralen Emissionen über die C₆-VOCs, deren Emission durch die LOX-Aktivität ausgelöst wird, für mechanische Verletzungen deutlich kleiner ist als für O₃-Expositionen und den Befall mit Bakterien. Dabei ist die Erhöhung durch die Verletzung sogar überbewertet worden, da der Erhöhungsfaktor kleiner wäre, wenn das Integral nicht nur über die Dauer der Erhöhung gebildet worden wäre.

Die Experimente zeigen, daß die Erhöhung der Emissionen durch Verletzungen innerhalb weniger Stunden wiederholbar ist (vgl. Abbildung 7.3). Inwieweit die auf Ozonexpositionen oder Bakterienbefall folgenden Emissionen wiederholbar sind, ist bislang nicht bekannt. Die verletzungsbedingten Emissionen könnten somit bei mehrmaliger Verletzung nicht unerheblich zu den VOC Emissionen beitragen.

Es ist anzunehmen, daß die Größe der verletzten Blattfläche (Ausmaß der Verletzung) einen Einfluß auf die Erhöhung der Emissionen hat. In Abbildung 7.3 zeigen sich für Bel B, der nach O₃-Exposition keine HR zeigt, sowohl nach Schmirgeln der Blattoberflächen einiger Blätter als auch nach dem Abschneiden von Blättern größere Emissionen des (Z)-3-Hexenols als sie für Bel W3 beobachtet wurden. Die verletzte Blattfläche wur-

de in diesen Experimenten nicht quantifiziert, so daß hier keine weitere Aussage möglich ist. Über das Vorkommen rein mechanischer Verletzungen und die Übertragbarkeit auf z. B. Raupenfraß ist kaum etwas bekannt. Daher ist keine Aussage über die Bedeutung von Verletzungen unter Freilandbedingungen möglich.

Anhand von Abbildung 8.1 und Abbildung 8.2 ist zu erkennen, daß sich die durch die LOX-Aktivität induzierten Emissionen für verschiedene Spezies qualitativ nur unwesentlich unterscheiden. Die Unterschiede, die hier für verschiedene Pflanzenspezies auftreten, lassen sich durch verschiedene Enzymaktivitäten insbesondere der Alkohol-Dehydrogenasen erklären. Auch bei der Anwendung verschiedener Stressoren auf die gleiche Pflanzenspezies sind nahezu identische Verteilungen der emittierten VOCs vorhanden. Die Ähnlichkeit der Emissionen aus dem LOX-Zweig sollte Extrapolationen erleichtern, da das Spektrum der Substanzen unabhängig von der Pflanzenart und vom Stressor ist. Extrapolationen können aber erst dann sinnvoll durchgeführt werden, wenn Modelle zum räumlichen und zeitlichen Auftreten von Stressoren und zur Abhängigkeit der Menge der Emissionen von der Dosis der Stressoren entwickelt sind.

Da bei Exposition mit moderaten O_3 -Konzentrationen auch bei Raps oder Sonnenblumen keine signifikanten Emissionen aus dem LOX-Zweig induziert wurden, ist anzunehmen, daß die Auswirkung der Ozonaufnahme auf die Induktion des LOX-Zweiges pflanzenspezifisch sind. Prinzipiell können, wie anhand der Experimente mit Mais und Tomate gezeigt, die Emissionen aus dem LOX-Zweig bei verschiedenen Pflanzenarten induziert werden. Schwellkonzentrationen für Ozon, bei denen diese induzierten Emissionen auftreten, sind aber aus den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen nicht abzuleiten. Auch das macht eine Extrapolation auf Freilandbedingungen bisher unmöglich.

In Abschnitt 6.4 wurde am Beispiel des Weizens als einem der weitverbreitetsten Vertreter der landwirtschaftlichen Pflanzen in Europa und auch weltweit aufgezeigt, daß die Emissionen von VOCs unter streßfreien Bedingungen gegenüber denen von Kiefern als bedeutendem Vertreter der Nadelbäume nahezu vernachlässigbar sind. Gleiches gilt in ähnlicher Weise auch für Tabakpflanzen unter streßfreien Bedingungen. In Kapitel 6.4 wurde die Monoterpenemission durch Kiefern unter streßfreien Bedingungen als etwa $1 \cdot 10^{-13} \text{ mol(C) \cdot cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ angegeben. Das entspricht einer integralen Emission von $8,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol(C) \cdot cm}^{-2}$ über ein 24 Stunden Zeitintervall. Diese integrale Emission ist mindestens einen Faktor 6 größer als die Emissionen aller Zweige (über 24 Stunden) durch Tabakpflanzen unter streßfreien Bedingungen. Unter dem Einfluß verschiedener Stressoren können die Emissionen einzelner biosynthetischer Zweige durch Tabakpflanzen aber so signifikant erhöht werden, daß die integrale Emission über 24 Stunden bis zu nahezu einen Faktor 6 größer wird als die integrale Emission aus Kiefern unter streßfreien Bedingungen im gleichen Zeitintervall.

Nach den hier durchgeführten Messungen sind die VOC-Emissionen aus mehreren landwirtschaftlich genutzten Pflanzenarten deutlich kleiner als z. B. aus Koniferen. Das gilt aber nur für Emissionen der Pflanzen ohne Einwirkung von Stressoren. Die Komponen-

ten, die dann emittiert werden sind Alkohole und Aldehyde, die meist ungesättigt sind, oder Ester dieser Alkohole. Die ungesättigten Verbindungen weisen gegenüber OH teilweise ähnlich große Reaktivitäten auf wie die Terpene. Auch die in Folge der Einwirkung von Stressoren emittierten Sesquiterpene sind hoch reaktiv. Für einige dieser Sesquiterpene sind die Reaktivitäten gegenüber Ozon so hoch, daß deren atmosphärische Lebensdauer nur wenige Minuten beträgt. Solche Substanzen werden in der Troposphäre nicht einfach meßbar sein, ihr chemischer Umsatz, der in der näheren Umgebung der Pflanzen stattfindet, ist aber sicherlich nicht zu vernachlässigen.

Wenn auch der Effekt des Nährstoffmangels im Experiment R1-N an Raps nicht so stark ausgeprägt ist wie bei der von *SCHUH ET AL.* (1996) beschriebenen Sonnenblume, ist doch der Nährstoffmangel als ein wichtiger Faktor zur Beeinflussung der Emissionen, zumindest terpenoider VOCs, einzuordnen. Während viele der anderen Stressoren zu transienten Veränderungen der Emissionen führen, beeinflußt der Nährstoffmangel die Emissionen auf einer Zeitskala von Tagen bis Wochen. Damit kann eine große Veränderung des Eintrags biogener VOCs in die Atmosphäre erfolgen. Nährstoffmangel ist ein nicht zu vernachlässigender Faktor für die Modellierung biogener Emissionen in bezug auf die photochemische Oxidantienbildung. Da Sommersmog-episoden während austauscharmer Wetterlagen und oft bei hohen Temperaturen auftreten, ist zu erwarten, daß der Boden trocken ist. Das kann neben Wassermangel auch zu Nährstoffmangel führen, da die Verfügbarkeit der Nährelemente auch vom Wassergehalt des Bodens abhängt.

14 Ergebnisse und Diskussion des Experimentes zum Nitratmangel und zur $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition einer Sonnenblume

Dieses Experiment zur Exposition einer einzelnen Sonnenblume mit $^{13}\text{CO}_2$ soll hier in einem eigenen Kapitel beschrieben werden, da unter bzw. im Anschluß an die Exposition Emissionen aus verschiedenen biosynthetischen Zweigen und der Einfluß verschiedener Stressoren auf diese Emissionen in einer Übersicht untersucht wurde.

Die Sonnenblume wurde für etwa acht Stunden mit etwa 300 ppm $^{13}\text{CO}_2$ (> 96 Atom-%) exponiert. Um die Konzentrationen an $^{12}\text{CO}_2$ so gering wie möglich zu halten, wurde die Kammer mit synthetischer Luft betrieben. Da die synthetische Luft aus einer Gasflasche entnommen wurde, waren für dieses Experiment während der Exposition nur dem markierten CO_2 nur Flüsse von 20 L/min durch die Expositionskammer möglich. Damit ergibt sich für den ersten Tag dieses Experimentes eine vergleichsweise lange Aufenthaltszeit der Luft in der Kammer von etwa 55 Minuten. Eine Stunde nach Beginn des Versuches wurde die Pflanze mit 40 ppb O_3 exponiert um die Emissionen der Alkanale beobachten zu können. Bei Beendigung der $^{13}\text{CO}_2$ -Zugabe wurde das Licht in der Kammer plötzlich abgeschaltet, wodurch sich bei Sonnenblumen die im Zusammenhang mit der LOX stehenden Emissionen auslösen lassen.

Vier Tage nach der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition wurde die Nährlösung der Pflanze gegen eine nitratfreie Nährlösung ausgetauscht, einen Tag später die Ozonzugabe (25 - 40 / 70 - 100 ppb O_3 Tag / Nacht) gestoppt und eine weitere Woche später wurde der Pflanze ein Blatt abgeschnitten. Die Pflanze wurde für 17 Tage unter Stickstoffmangel gehalten, dann wurde die ursprüngliche Nitratkonzentration (750 μM) wieder eingestellt.

Zu Anfang des Versuchs wurde an parallel aufgezogenen Pflanzen die Konzentration der Stärke bestimmt. Das Gleiche wurde mit dem abgeschnittenen Blatt und am Ende des Versuchs für die Versuchspflanze durchgeführt.

14.1 Einfluß der Stickstoffversorgung auf die Emissionsraten

Die Exposition mit Ozon zeigte keinen Einfluß auf die Emissionsraten der Monoterpene. Erst nach der Entfernung des Stickstoffs in der Nährlösung steigen die Emissionsraten vieler VOCs an. In Abbildung 14.1 sind als Beispiele die Emissionsraten des Isoprens, α -Pinens, Toluols und MeSAs über den Zeitraum des Versuches gezeigt.

14 Ergebnisse und Diskussion des Experimentes zum Nitratmangel und zur $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition einer Sonnenblume

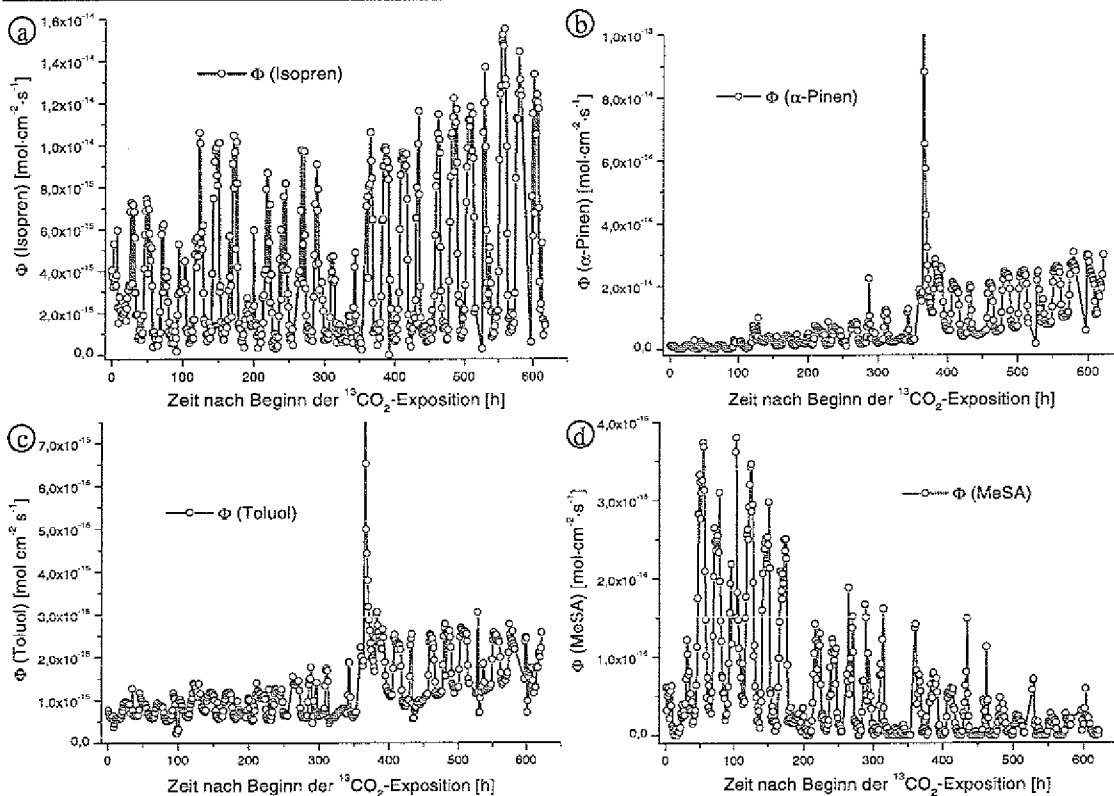


Abbildung 14.1a-d: Zeitverläufe der Emissionsraten des Isoprens, α -Pinsens, Toluols und MeSAs durch eine Sonnenblume unter Stickstoffmangel. Der Stickstoff wurde zum Zeitpunkt $t = 100$ h durch Austausch der Nährlösung gegen eine nitratfreie Lösung entfernt und zum Zeitpunkt $t = 461$ h wieder zugegeben. Die Verletzung fand zum Zeitpunkt $t = 364$ h statt.

Anhand Abbildung 14.1 sind die Tagesgänge der Emissionen dieser VOCs zu sehen. Der Anstieg der Emissionsraten des α -Pinsens und Toluols unter Stickstoffmangel ist deutlich erkennbar. Die Emissionsraten des α -Pinsens und Toluols zeigen große Ähnlichkeiten im Zeitverlauf. Für beide Substanzen ist auch bei Verletzung (Zeitpunkt $t = 364$ h) ein Anstieg der Emissionsraten zu sehen.

Der zeitliche Verlauf der Emissionsraten des Isoprens unterscheidet sich erheblich von dem der Monoterpene und des Toluols. Weder unter dem lange anhaltenden Stickstoffmangel noch zum Zeitpunkt der Verletzung ist eine so deutliche Erhöhung der Emissionsraten wie bei den Monoterpenen zu erkennen. Die Emissionsraten des MeSAs werden nach Entfernung des Stickstoffs in der Nährlösung kleiner und auch unter Verletzung ist kein Anstieg der MeSA-Emissionen zu erkennen.

Bis zum Zeitpunkt der Verletzung beträgt der Anstieg der Emission von α -Pinen etwa eine Größenordnung. Verursacht durch die Verletzung wird ein weiterer Anstieg um etwa eine Größenordnung gemessen. Diese verletzungsbedingten Emissionen gehen im Verlaufe eines Tages wieder zurück. Bis zur Zugabe des Nitrats steigen die Emissionsraten weiter an. Im Gegensatz zu der Reduzierung der Emissionsraten, die von SCHUH ET AL. (1996) nach erneuter Zugabe von Nitrat beobachtet werden, steigen die Emissionsraten der Monoterpene während dieses Versuches trotz der Zugabe von Nitrat wei-

ter an. Die Pflanze hatte hier schon vor Zugabe des Stickstoffs eine Notblüte ausgebildet. Eventuell war der Metabolismus zur Samenbildung schon so weit fortgeschritten, daß eine Rückstellung auf den Zustand vor Einsetzen der Blüte nicht mehr möglich war (Überschreitung des "point of no return").

Daß unter Exposition mit Ozon in diesem Versuch keine starken Erhöhungen der Monoterpenemissionen gefunden werden, wie von SCHUH ET AL. (1996) beschrieben, ist erklärbar. Starke Erhöhungen dieser Emissionen wurden von SCHUH ET AL. (1996), nur dann gefunden, wenn die Pflanze vorher keinem anderen Streß ausgesetzt war. Etwa 30 Stunden vor der Ozonexposition war in diesem Experiment der pH-Wert in der Nährlösung für kurze Zeit von 6 auf unter 5 abgefallen. Möglicherweise hat dieser vorhergehende Streß dazu geführt, daß die Emissionsraten der Monoterpene unter der Ozonexposition nicht angestiegen sind.

Ein Ziel des Versuches war es, zu untersuchen, ob die Erhöhungen der Monoterpenemissionen aus Sonnenblumen unter Stickstoffmangel auf eine erhöhte Produktion an Stärke zurückzuführen sind. DENG ET AL. (1989) zeigten, daß sich bei Tabakpflanzen nach Unterdrückung der Nitratreduktase die Konzentrationen an Stärke und Zucker erhöhen.

Es wurde erwartet, daß die Entfernung des Nitrats zu einer zusätzlichen Bildung von Stärke in der Pflanze führt. Da Stärke ein Vorläufer der Glukose ist, aus der nach LICHTENTHALER ET AL. (1997a; 1997b) wiederum DMAPP gebildet wird, sollten sich aus dem Vergleich der Stärkekonzentration mit den Emissionsraten Rückschlüsse darauf ergeben, ob die Erhöhung der Monoterpenemissionen unter Stickstoffmangel auf eine erhöhte Stärkeproduktion der Pflanze zurückzuführen ist. Die Proben zeigten jedoch keinen signifikanten Anstieg der Stärkekonzentration. Tabelle 14.1 zeigt die für die Stärkekonzentrationen erhaltenen Daten.

Tabelle 14.1: Stärkekonzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten des Experimentes SB1-¹³C. Bei den Zeitpunkten werden die relative Zeit gegenüber der ¹³CO₂-Exposition und die Tageszeit angegeben. Der erste Wert zum Zeitpunkt t = -45 h wurde an Kontrollpflanzen erhalten, die parallel und unter gleichen Bedingungen angezogen wurden.

Zeit [h]	Uhrzeit	Stärke [mg/g FW]
-45	14:00	2,5
364	16:17	3,0
623	10:00	1,0

Der Anstieg der Monoterpenemissionen unter Stickstoffmangel um etwa einen Faktor 20 ist deutlich stärker als die Änderung der Stärkekonzentration. Daraus kann jedoch der von LICHTENTHALER ET AL. (1997a; 1997b) beschriebene zweite Biosyntheseweg für DMAPP als Ursache der Erhöhung der Emissionsraten unter Stickstoffmangel der Pflanze noch nicht ausgeschlossen werden. Möglicherweise wird trotz ähnlicher Stärkekonzentration in der Pflanze mehr Glukose aus der Stärke oder auch bei gleicher Glukosekonzentration aus der vorhandenen Glukose mehr DMAPP produziert.

Die Erhöhung der Emissionsraten des Isoprens unter Stickstoffmangel ist mit einem Faktor von etwa zwei wesentlich geringer als die der Monoterpene. Nach bisherigem

Stand des Wissens ist die Bildung des Isoprens aus DMAPP sehr schnell (*DELWICHE & SHARKEY*, 1993), was auf eine Limitierung der Isoprenemission durch die Verfügbarkeit von DMAPP deutet. Daher kann aufgrund der Erhöhung der Isoprenemissionen darauf geschlossen werden, daß sich die Verfügbarkeit des Substrats DMAPP auch um etwa einen Faktor zwei erhöht. Nach Gleichung (6.6) gilt im Steady State näherungsweise:

$$\frac{\partial[\text{GPP}]}{\partial t} = [\text{DMAPP}] \cdot [\text{IPP}] \cdot k_B = [\text{DMAPP}]^2 \cdot K \cdot k_B \quad (6.6)$$

Wenn die Bildung des GPP bei Sonnenblumen nach einer Kinetik 2. Ordnung verläuft, kann eine erhöhte Monoterpenemission durch die Erhöhung der Verfügbarkeit von DMAPP um maximal einen Faktor 4 erklärt werden. Verläuft die GPP-Bildung nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung, kann eine Erhöhung der Monoterpenemissionen durch die Erhöhung der DMAPP-Verfügbarkeit, um maximal einen Faktor 2 erfolgen. Welchen Anteil der von *LICHTENTHALER ET AL.* (1997a; 1997b) aufgezeigte Mechanismus zur DMAPP-Biosynthese an der Erhöhung der DMAPP-Verfügbarkeit hat, kann hier nicht geklärt werden.

Sowohl eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen DMAPP und IPP (K) als auch eine verstärkte Bildung von GPP aus DMAPP und IPP (k_B) kann zu einer überproportionalen Erhöhung der GPP-Verfügbarkeit führen. Ob die überproportionalen Erhöhungen der Monoterpenemissionen auf Änderungen von K oder k_B zurückzuführen sind, läßt sich anhand der Monoterpenemissionen selbst nicht klären, da sich auch die Enzymaktivitäten zur Bildung der Monoterpene aus dem vorhandenen GPP ändern können.

Dies ist bei der untersuchten Sonnenblume der Fall, wie sich anhand der folgenden Überlegung zeigen läßt. Ändert sich das Verhältnis der Emissionen zweier Substanzen, die aus dem gleichen Substrat gebildet werden, muß dafür eine Änderung der relativen Enzymaktivitäten verantwortlich sein. Diese relativen Änderungen der Enzymaktivitäten können zwar auch durch eine Änderung der GPP-Verfügbarkeit hervorgerufen werden, ein Rückschluß auf eine Erhöhung der GPP-Verfügbarkeit ist allerdings hier nicht möglich.

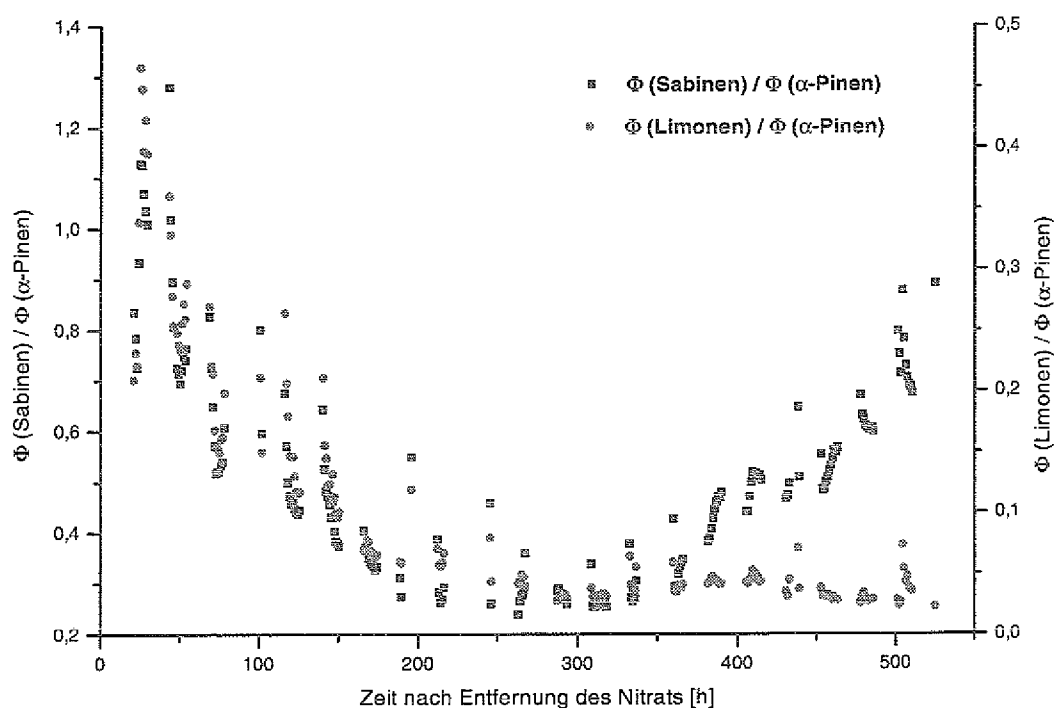


Abbildung 14.2 zeigt das Verhältnis der Emissionsraten zweier Monoterpene zu denen des α -Pinen vom Zeitpunkt der Entfernung des Nitrats bis zum Ende des Experimentes.

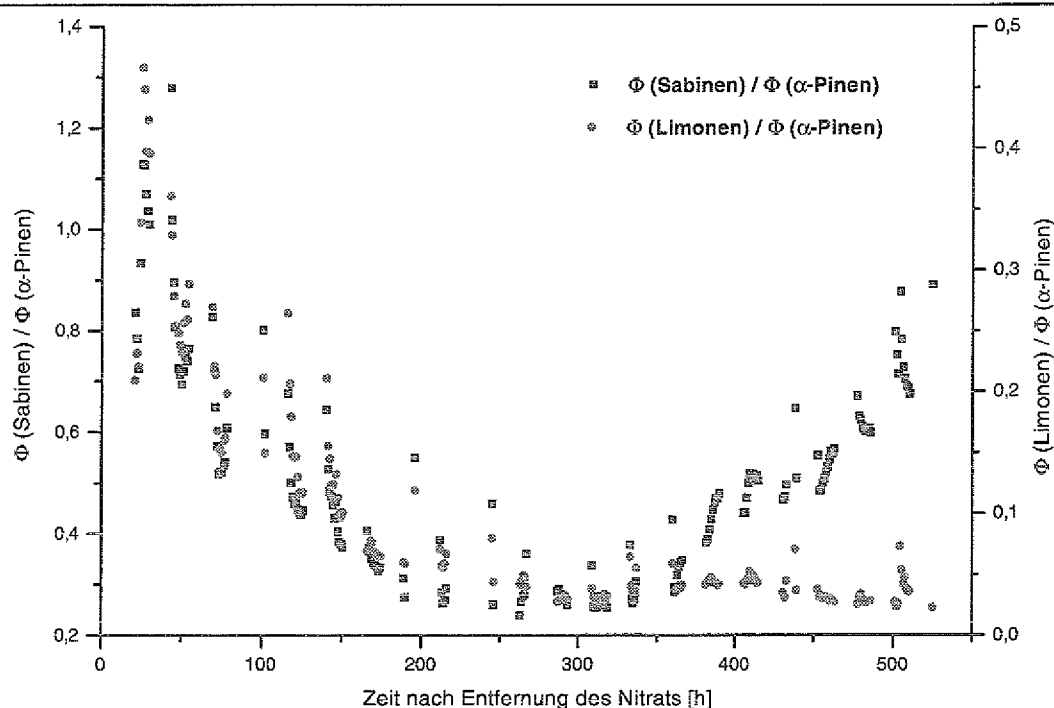


Abbildung 14.2: Verhältnis der Emissionsraten $\Phi(\text{Sabinen}) / \Phi(\alpha\text{-Pinen})$ und $\Phi(\text{Limonen}) / \Phi(\alpha\text{-Pinen})$ als Funktion der Zeit. Aufgetragen sind nur die Verhältnisse, die während der Beleuchtungsphase ($\text{PAR} = 430 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) gemessen wurden. Die Daten, die während der verletzungsbedingten Erhöhung gewonnen wurden (auf dieser Skala $t = 270 \text{ h}$), sind nicht dargestellt. Das Nitrat wurde zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ h}$ entfernt und zum Zeitpunkt $t = 360 \text{ h}$ wieder zugegeben.

Die Abbildung zeigt, daß sich die Verhältnisse der Emissionsraten einzelner Monoterpene mit der Zeit ändern. Nach Entfernung des Nitrats sinken die Werte für diese Verhältnisse. Bei Zugabe des Nitrats wird das Verhältnis $\Phi(\text{Sabinen}) / \Phi(\alpha\text{-Pinen})$ wieder größer, das Verhältnis $\Phi(\text{Limonen}) / \Phi(\alpha\text{-Pinen})$ ändert sich dabei kaum. Wahrscheinlich wird die Änderung des Verhältnisses unter Stickstoffmangel durch den Stickstoffmangel hervorgerufen. Nach der erneuten Nitratzugabe kann sowohl der Einsatz der Notblüte als auch die erhöhte Stickstoffverfügbarkeit für die Änderungen der Verhältnisse der Emissionsraten verantwortlich sein.

14.2 Ergebnisse zum Methylsalicylat und Toluol

Da die Bildung von SA über Phenylalanin, eine aromatische Aminosäure verläuft, ist die Verfügbarkeit von Stickstoff Voraussetzung zur Emission von MeSA. Die Erniedrigung der MeSA-Emission unter Stickstoffmangel kann daher auch auf die geringe Verfügbarkeit von Stickstoff zurückgeführt werden. Das unterschiedliche Verhalten der Emissionsraten des MeSAs und Toluols deutet darauf hin, daß eine parallele Bildung dieser beiden aromatischen Verbindungen unwahrscheinlich ist.

Die Emissionsraten des Toluols und α -Pinens sind hingegen gut korreliert. Abbildung 14.3 zeigt eine Auftragung der Emissionsraten des Toluols gegen die des α -Pinens.

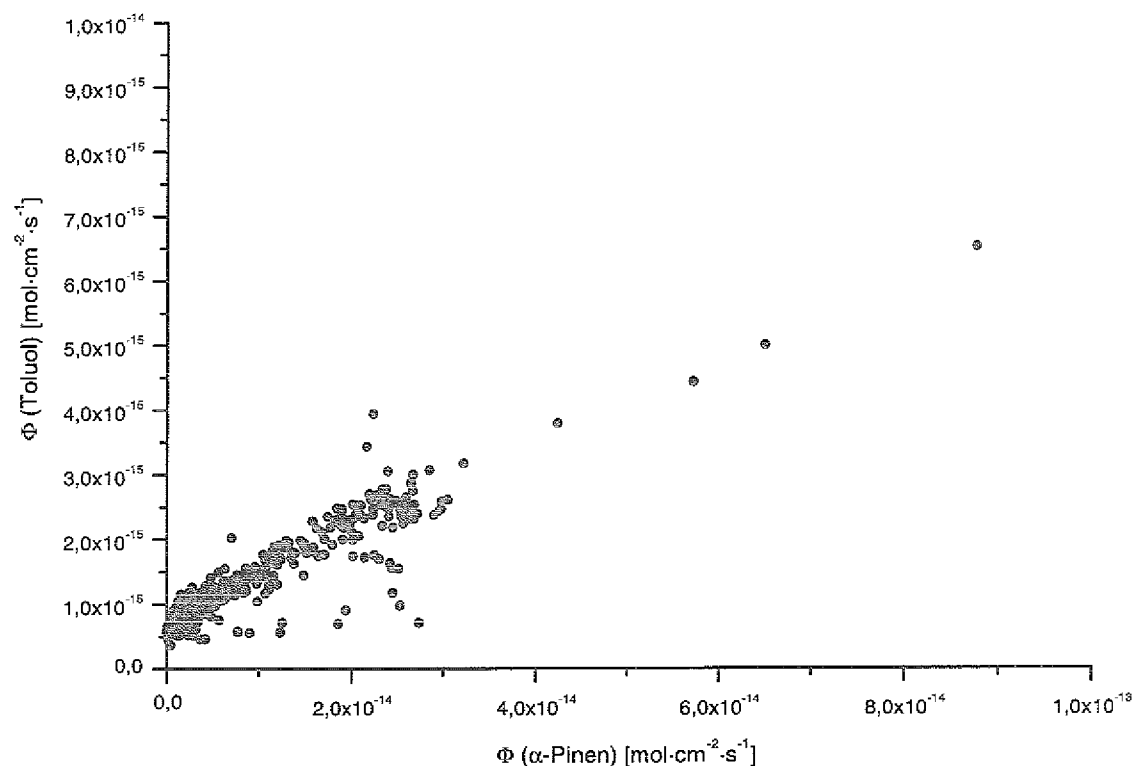


Abbildung 14.3: Auftragung der Emissionsraten des Toluols gegen die des α -Pinen.

Tabelle 14.2 zeigt die Werte, die aus linearen Regressionen der Auftragungen der Emissionsraten des Toluols, Sabinens und Limonens gegen die des α -Pinen erhalten werden.

Tabelle 14.2: Korrelationen der Emissionsraten verschiedener VOCs mit denen des α -Pinen. m bezeichnet die Steigung, b den Achsenabschnitt und r^2 das Bestimmtheitsmaß.

Substanz	m	b	r^2
Toluol	0,074	$7 \cdot 10^{-16}$	0,91
Sabinen	0,500	$3 \cdot 10^{-16}$	0,87
Limonen	0,015	$4 \cdot 10^{-16}$	0,01

Die Korrelation zwischen den Emissionsraten des Toluols und α -Pinen ist höher als die zwischen Limonen und α -Pinen. Da für die Monoterpene bekannt ist, daß GPP der gemeinsame Vorläufer ist, Toluol aber mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht über GPP gebildet wird, ist diese hohe Korrelation erstaunlich. Unabhängig davon, daß der Biosyntheseweg des Toluols unbekannt ist, zeigt diese Korrelation aber, daß eine Beschreibung der Temperatur- und Lichtintensitätsabhängigkeit der Toluolemission über den Algorithmus von SCHUH ET AL. (1997) möglich sein sollte.

14.3 Quantitative Auswertung des Zeitverhaltens der Emissionen

Abbildung 14.4 zeigt die unter Beleuchtung gemessenen Emissionsraten des α -Pinen als Funktion der Zeit und Abbildung 14.5 die des Toluols.

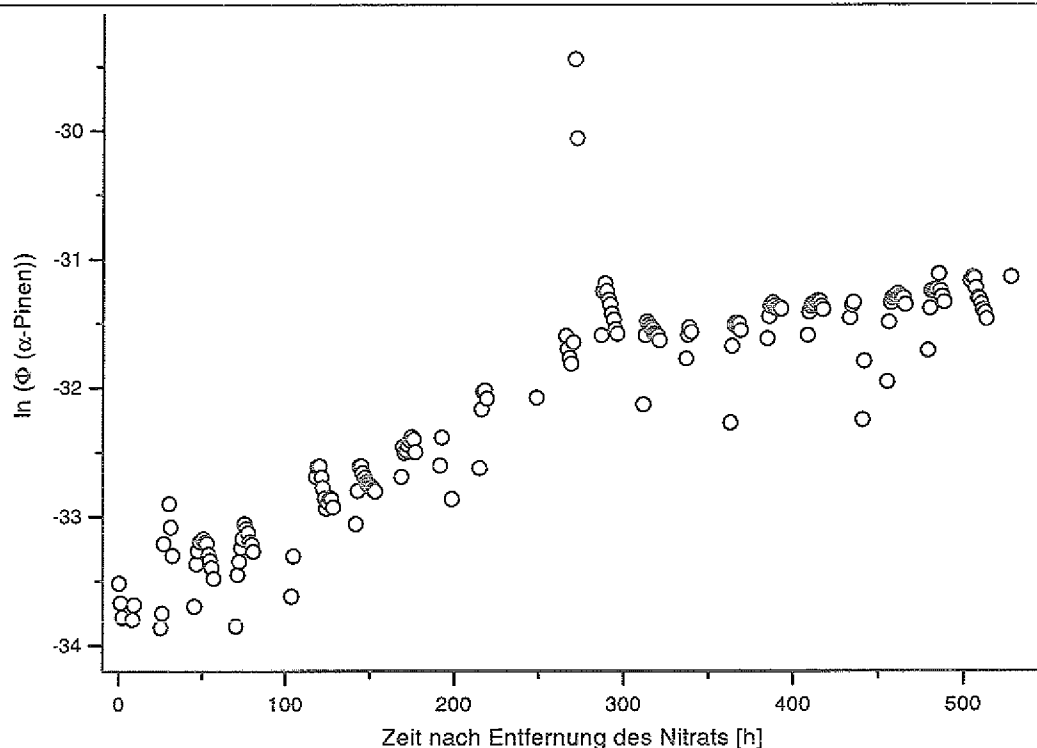


Abbildung 14.4: Auftragung der Logarithmen der Flußdichten des α -Pinsens aus einer Sonnenblume unter Stickstoffmangel. Das Nitrat wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ h aus der Nährlösung entfernt und zum Zeitpunkt $t = 360$ h wieder zugegeben.

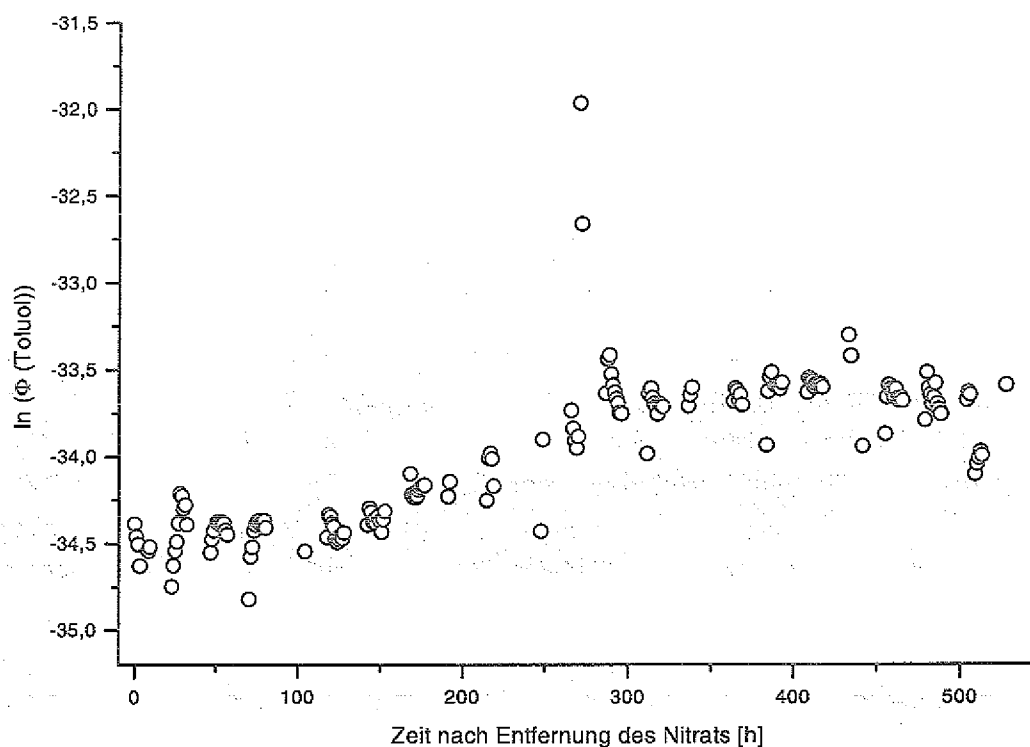


Abbildung 14.5: Auftragung der Logarithmen der Flußdichten des Toluols aus einer Sonnenblume unter Stickstoffmangel. Das Nitrat wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ h aus der Nährlösung entfernt und zum Zeitpunkt $t = 360$ h wieder zugegeben.

Anhand von Abbildung 14.4 und Abbildung 14.5 ist zu erkennen, daß die Emissionsraten, die für α -Pinen und Toluol unter Beleuchtung gemessen werden, in guter Näherung exponentiell zunehmen. Der Zeitverlauf der Emissionsraten wurde daher für α -Pinen, Sabinen und Toluol an folgende Exponentialfunktion angepaßt:

$$y = A_N \cdot \exp(k_N \cdot t) \quad (14.1)$$

A_N Emissionsrate vor Entfernung des Nitrats aus der Nährlösung bzw. nach erneuter Zugabe des Nitrats

k_N Geschwindigkeitskoeffizient der den zeitlichen Anstieg der Emissionsrate der Substanz beschreibt

Für die Anpassungen nach Gleichung 14.1 wurden einmal die Werte ab dem Zeitpunkt der Entfernung des Nitrats bis zur Zugabe des Nitrats ohne Berücksichtigung der verletzungsbedingten Erhöhung der Emissionsraten benutzt. Zum anderen wurden die Werte genutzt, die nach erneuter Zugabe des Nitrats bis zum Ende des Versuches gewonnen wurden. Die Daten wurden nach Tag und Nacht getrennt ausgewertet.

Tabelle 14.3 und Tabelle 14.4 zeigen die bei den Anpassungen erhaltenen Werte für A_N und $1/k_N$.

Tabelle 14.3: Parameter der Anpassung der Erhöhung der Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen und Toluol an die Exponentialfunktion 14.1.

	α -Pinen		Sabinen		Toluol	
	Tag	Nacht	Tag	Nacht	Tag	Nacht
$A_N [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot 10^{15}$	$2,4 \pm 0,14$	$1,4 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,1$
$1/k_N [\text{h}] \cdot 1/100$	$1,45 \pm 0,05$	$3,4 \pm 0,7$	$4,1 \pm 0,6$	$4,0 \pm 0,01$	$2,7 \pm 0,1$	76 ± 150

Tabelle 14.4: Anpassung der Erhöhung der Emissionsraten nach erneuter Zugabe von Nitrat an Gleichung 14.1.

	α -Pinen		Sabinen		Toluol	
	Tag	Nacht	Tag	Nacht	Tag	Nacht
$A_N [\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot 10^{15}$	$20 \pm 0,6$	$3,6 \pm 0,6$	$5,9 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$
$1/k_N [\text{h}] \cdot 1/100$	$5,1 \pm 1,0$	$2,3 \pm 1,2$	$1,5 \pm 0,3$	$2,2 \pm 1,1$	13 ± 20	$2,9 \pm 1,2$

Bis zur erneuten Zugabe des Nitrats läßt sich der Anstieg der Emissionsraten bei den am Tage erhaltenen Daten für die aufgelisteten VOCs recht gut mit einer Exponentialfunktion beschreiben. Die Zeitkonstante (τ_N) liegt dabei für α -Pinen und Sabinen im Bereich von 140 bis 410 Stunden. Für Toluol hat diese Zeitkonstante einen Wert von knapp 300 Stunden. Auch nach erneuter Zugabe des Nitrats steigen die Emissionsraten des α -Pinen und Sabinens weiter an. Dabei zeigt sich für die Emissionsraten des α -Pinen eine Verringerung der Zeitkonstante, für die des Sabinens eine Erhöhung. Für die Emissionsraten des Toluols sind nach der erneuten Nitratzugabe keine signifikanten Änderungen der Emissionsraten zu erkennen.

In Dunkelheit ist unter Nitratmangel nur für α -Pinen eine signifikante Erhöhung der Emissionsraten vorhanden. Die Zeitkonstante ist dabei deutlich kleiner als die, die für die Tagwerte gefunden wurde. Nach der erneuten Zugabe des Nitrats steigen die nächtlichen Emissionsraten für alle der gezeigten VOCs deutlich schneller an als unter Nitratmangel.

Die unter Nitratmangel erfolgende Erhöhung der Emissionsraten unter Beleuchtung weist entsprechend der Modellvorstellung, die in Abbildung 6.3 dargestellt ist, darauf

hin, daß nach Entfernung des Nitrats zuerst die Biosyntheseaktivität zur Bildung der Monoterpene und damit deren Emissionen parallel ihrer Biosynthese erhöht wird. Eine Verstärkung der Emissionen aus Pools oder eine Erhöhung der nächtlichen Biosyntheseaktivität zur Produktion der Monoterpene erfolgt, wenn überhaupt, mit einer langsameren Zeitkonstante.

SCHUH ET AL. (1996) zeigen eine Erhöhung der α -Pinen-Emissionsraten aus einer Sonnenblume unter Stickstoffmangel von etwa $7 \cdot 10^{-15}$ auf $4 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ innerhalb von 6 Tagen. Aus dem von *SCHUH ET AL.* (1996) gezeigten zeitlichen Verlauf der Emissionsraten läßt sich für die Emissionsraten des α -Pinsens ein Wert von etwa 80 Stunden für $1/k_N$ abschätzen.

Insgesamt liegt es nahe, zur Entwicklung eines Algorithmus, der den Einfluß des Stickstoffmangels auf die Emissionsraten der Monoterpene beschreibt, einen exponentiellen Anstieg anzusetzen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Zeitkonstanten für die durch Sonnenblumen emittierten einzelnen Monoterpene sehr unterschiedlich sind. Auch die Zeitkonstanten für die Anstiege der Emissionsraten unter Beleuchtung und in Dunkelheit können sich dabei deutlich unterscheiden. Auch das deutet darauf hin, daß die Emissionen der Monoterpene durch zwei verschiedene Prozesse verursacht werden (s. Kapitel 6.3).

Für die beiden bisher beschriebenen Experimente zum Einfluß eines Stickstoffmangels auf die Emissionsraten der Monoterpene ergibt sich selbst für die gleiche Pflanzenart ein unterschiedliches Zeitverhalten für der Anstieg der gemessenen Emissionen. Worin die Ursache für dieses unterschiedliche Zeitverhalten zu suchen ist, ist nicht bekannt. Wegen dieser Unterschiede werden hier keine quantitativen Angaben in bezug auf einen Algorithmus gemacht.

14.4 Markierung der Substanzen mit ^{13}C

Wenige Stunden nach Zugabe des $^{13}\text{CO}_2$ zeigte sich in vielen der emittierten VOCs eine Markierung. Tabelle 14.5 zeigt qualitativ die Markierung einiger der im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Substanzen während der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition sowie kurz nach der Exposition in Dunkelheit. Sind einzelne Substanzen bisher nicht positiv identifiziert, wird die Wahrscheinlichkeit der Identifikation mit Hilfe des Vergleichs der erhaltenen Massenspektren mit denen aus der NIST-Bibliothek (1992) angegeben. Die Markierungen wurden qualitativ durch Vergleich der Massenspektren aus dem Experiment mit denen aus der Benutzerbibliothek erhalten. In diesen Spektren sollte sich die natürliche Isotopenverteilung widerspiegeln.

Tabelle 14.5: Übersicht über die gefundenen Markierungen in emittierten VOCs. Die verwendeten Abkürzungen und Symbole bedeuten: W: während der Exposition, N: in Dunkelheit, 1 Stunde nach der Exposition mit $^{13}\text{CO}_2$, ++: starke Markierung, ^{13}C -Anteil oberhalb von 5 % +: geringe, aber signifikante Markierung, ^{13}C -Anteil unterhalb von 5 %, -: keine deutliche Markierung, nv: noch nicht oder nicht mehr vorhanden, ü = überlagert.

Substanzen, Bildung über DMAPP	W	N	Substanzen, Bildung unklar	W	N
Isopren	++	++	Aceton	++	++
α -Pinen	++	++	2-Butanon	++	++
Camphen	+	+	Toluol	++	+
Sabinen	++	++	3-Heptanon (91 %)	-	-
Myrcen	ü	++	Benzaldehyd	+	+
Limonen	++	++	2-Ethyl-1-Hexanol (90 %)	-	-
BOVOC	++	nv	p-Cymol	+	+
Substanzen, Bildung über LOX	W	N	Alkanale		
1,2-Pentadien (96 %)	nv	-	Pentanal	-	-
1,3-Pentadien (87 %)	nv	-	Hexanal	-	-
1-Penten-3-ol (47 %)	nv	-	Heptanal	ü	-
2-Ethylfuran (96 %)	nv	-	Octanal	-	-
(Z)-3-Hexen-1-ol	nv	+	Nonanal	ü	-
(E)-2-Hexen-1-al	nv	+	Decanal	-	-
Hexadienal-Isomer (95 %)	nv	+	Alkane		
(E,E)-2,4-Hexadienal	nv	+	n-Heptan	-	-
(Z)-3-Hexenylacetat	nv	+	n-Octan	-	-
Butansäure-(Z)-3-Hexenylester (95 %)	nv	+	n-Nonan	-	-
Butansäure-(E)-3-Hexenylester (49 %)	nv	+	n-Decan	-	-
5-Ethyl-2(5H)-Furanon (86 %)	nv	+	n-Undecan	-	-
Substanzen, Shikimatweg	W	N	n-Dodecan	-	-
Methylsalicylat	++	++	n-Tridecan	-	-
			n-Tetradecan	-	-
			n-Pentadecan	-	-

Anhand Tabelle 14.5 ist zu erkennen, daß für alle Substanzen, deren Biosynthese über DMAPP verläuft, eine deutliche Markierung mit ^{13}C vorhanden ist. Bei den Substanzen, die über den LOX-Zweig gebildet werden, ist die Markierung gering und nur für diejenigen Substanzen zu erkennen, die die stärksten Emissionen aufweisen. MeSA weist eine deutliche Markierung auf, was darauf schließen läßt, daß die Komponente nicht aus gespeicherten Glykosiden gebildet wird, sondern *de novo* synthetisiert wird. Bei den Alkanen und Alkanalen ist keine Markierung mit ^{13}C zu erkennen. Bei einigen anderen Substanzen, deren Biosynthese bisher auch unklar ist, wird eine deutliche Markierung gefunden.

14.4.1 Zeitverlauf der Markierung mit ^{13}C

Die Bestimmung der Markierung wird hier beispielhaft am α -Pinen erläutert. Die Auswertung für α -Pinen erfolgt, wie für die meisten Monoterpene, über das Fragment $m/z = 93$, das einem C_7H_9 -Fragment entspricht. Der Überschuß der Markierung mit 1 bis 7 ^{13}C -Atomen im C_7 -Fragment des α -Pinens wurde nach Gleichung 14.2 angenähert.

$$A = \frac{\sum_x Z(94+y)}{\sum_x Z(93+x)} - \left(\frac{\sum_y Z(94+y)}{\sum_y Z(93+x)} \right)_0 \quad \text{mit: } x = 0 \text{ bis } 7 \text{ und } y = 0 \text{ bis } 6 \quad (14.2)$$

A : Überschuß ^{13}C -Atome im markierten C_7 -Fragment des α -Pinen

Z : Zählrate der Massenfragmente (m/z) $93+x$ bzw. $94+y$

$\left(\frac{\sum_y Z(94+y)}{\sum_y Z(93+x)} \right)_0$ Verhältnis der Zählraten dieser Massenfragmente im unmarkierten C_7 -Fragment des α -Pinen

Diese Näherung ist möglich, da die Summe der Zählraten der Massenfragmente 94 bis 100 im nicht mit ^{13}C markierten α -Pinen weniger als 10 % der Zählrate des Massenfragmentes 93 beträgt. Die Zahlen der Verhältnisse der Zählraten der einzelnen Massenfragmente im nicht markierten α -Pinen wurden dem Referenzmassenspektrum aus der Benutzerbibliothek entnommen.

Für Isopren und Toluol erfolgte die Berechnung analog zu Gleichung 14.2. Im Fall des Isoprens wurden die auf den Massen 67 bis 73 gemessenen Flächeneinheiten genutzt und für das Toluol die Massen 91 bis 95 und 97 und 98. Da der Peak von Toluol durch einen weiteren Peak überlagert ist, dessen Fragmente auch die Masse 96 aufweisen, wurde die Masse 96 nicht zur Berechnung der Markierung berücksichtigt. Die so bestimmte überschüssige Markierung ist daher nur eine Untergrenze, wobei die Abweichung vom tatsächlich vorliegenden Wert allerdings geringer als 25 % ist.

14.4.1.1 Substanzen, die über DMAPP gebildet werden

Abbildung 14.6 zeigt den zeitlichen Verlauf der Markierung des Isoprens und des α -Pinen während und kurz nach der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition (0 - 8 Stunden).

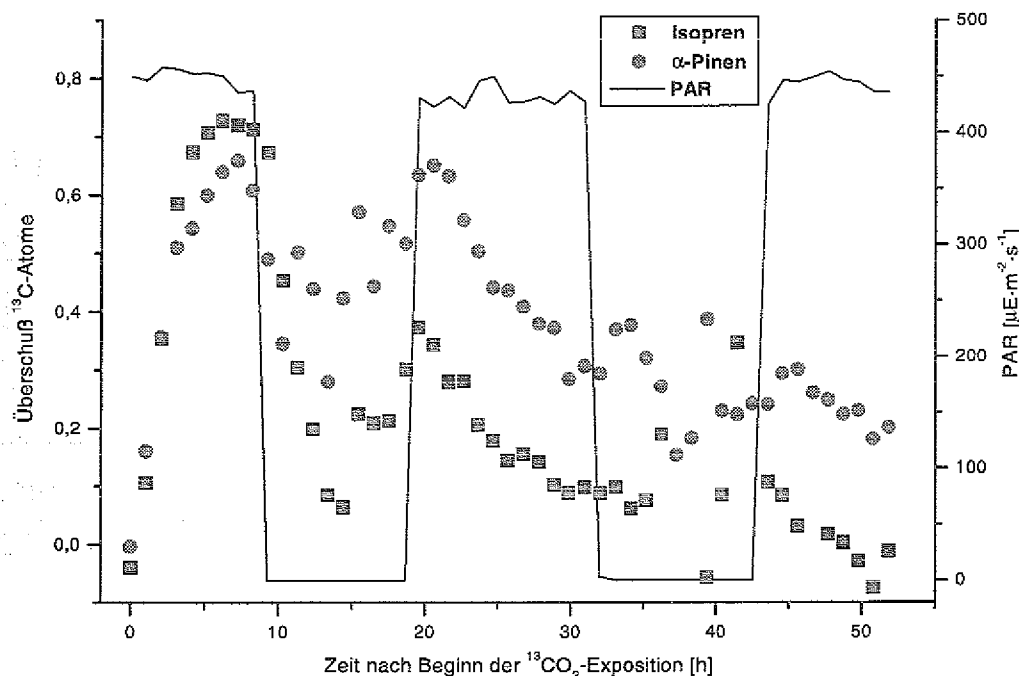


Abbildung 14.6: Markierung des Isoprens und α -Pinen mit ^{13}C -Atomen über einen Zeitraum von etwa 2 Tagen. Die Exposition mit $^{13}\text{CO}_2$ erfolgte im Zeitraum $t = 0 - 8 \text{ h}$. Die PAR ist als Linie eingezeichnet (Skalierung rechte Ordinate).

Schon nach wenigen Stunden unter $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition sind Isopren und α -Pinen deutlich mit ^{13}C markiert. Mit Beginn der Dunkelheit sinkt der Überschuß der Markierung. In der ersten Nacht nach der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition ist die Markierung des α -Pinsens deutlich stärker als die des Isoprens. Mit Beginn der Beleuchtung steigt die Markierung und fällt im Laufe des Tages nach der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition für beide Substanzen ähnlich schnell ab. Für Isopren ist 2 Tage nach der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition keine signifikante Markierung mehr zu finden. Dagegen ist die Markierung des α -Pinsens deutlich länger zu beobachten. Abbildung 14.7 zeigt den Verlauf der Markierung am Beispiel des α -Pinsens.

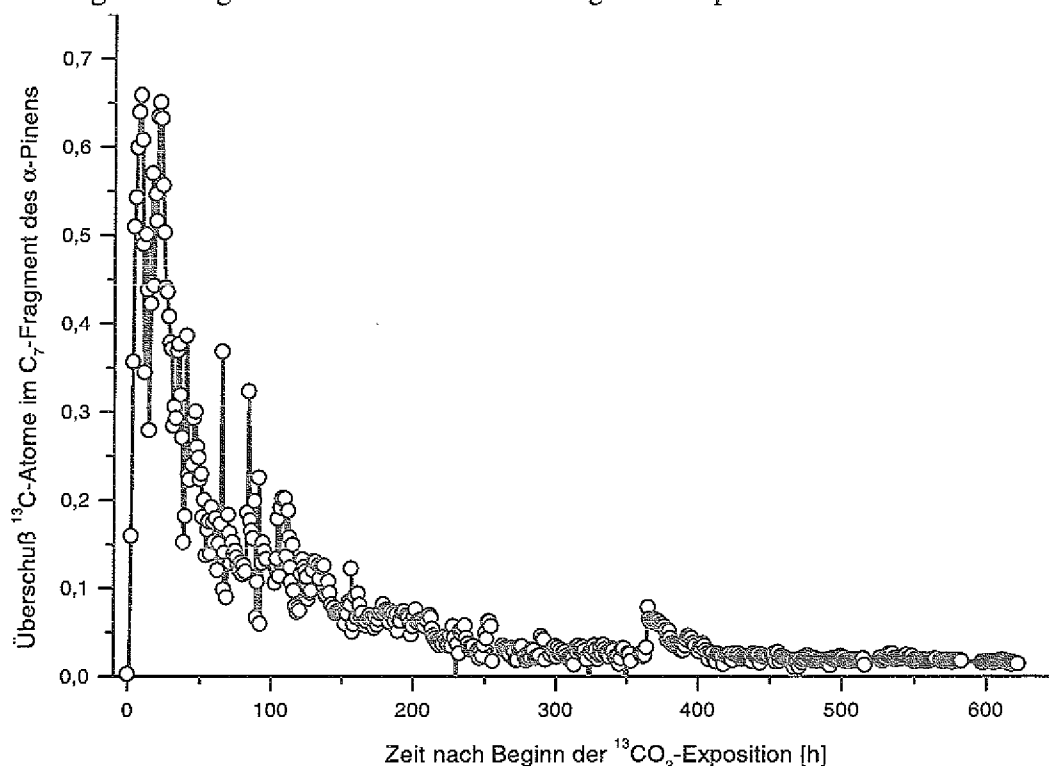


Abbildung 14.7: Markierung des α -Pinsens mit ^{13}C -Atomen über einen Zeitraum von etwa 25 Tagen. Die Exposition mit $^{13}\text{CO}_2$ erfolgte im Zeitraum $t = 0 - 8 \text{ h}$. Die Erhöhung der Markierung zum Zeitpunkt $t = 364 \text{ h}$ ist eine Folge der Verletzung der Pflanze.

14.4.1.2 Substanzen, die über den LOX-Zweig gebildet werden

Die Markierung einiger VOCs aus dem LOX Zweig ist zwar zu erkennen, beträgt aber nicht mehr als 1 bis 2 %. Da mit der vorhandenen Analytik unter $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition keine CO_2 -Flüsse quantifizierbar sind, wurde der Tag nach der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition als Maß für den aufgenommenen Kohlenstoff verwendet. An diesem Tag wurden von der Pflanze (Blattfläche 530 cm^2) $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2 = 0,16 \text{ g(C)}$ aufgenommen. Das Trockengewicht eines Quadratzentimeters eines Sonnenblumenblattes beträgt $3,7 \pm 0,85 \text{ mg}$ und der Kohlenstoffanteil des Trockengewichtes eines Blattes ist etwa 40 %. Bei einer Blattfläche von 530 cm^2 sind somit etwa $0,8 \text{ g(C)}$ in den Blättern vorhanden, d. h. am Tag der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition hat die Pflanze bezogen auf den Kohlenstoff in den Blättern etwa 20 % C aufgenommen.

Wird 1 bis 5 % des aufgenommenen Kohlenstoffes zur Biosynthese der Zellmembranen genutzt, sollte die Markierung in den durch die LOX induzierten Emissionen etwa 0,2 bis 1 % betragen. Dies stimmt in etwa mit der abgeschätzten Markierung im (E)-2-Hexenal überein.

14.4.1.3 Substanzen mit unbekanntem Bildungsweg

Die Emissionsraten der in Tabelle 14.5 aufgeführten Alkane und Alkanale sind klein. Die fehlende Markierung schließt aber nicht aus, daß diese Substanzen von der Pflanze emittiert werden. Möglicherweise wird das ^{13}C -Atom aus dem $^{13}\text{CO}_2$ nicht schnell in das Substrat zur Bildung dieser Substanzen eingebaut oder für das Substrat selbst ist eine große Speicherkapazität vorhanden. Eine Bildung dieser Substanzen in Gasphasenreaktionen, z. B. aus den emittierten Monoterpenen, kann allerdings auch hier ausgeschlossen werden, da die Monoterpene eine Markierung von weit über 50 % aufweisen. Das steht im Einklang mit den Ergebnissen zur Oxidation von Monoterpenen in der leeren Kammer (s. Abschnitt 11.2). Desweiteren ist auch eine Bildung der Alkanale aus Sesquiterpenen unwahrscheinlich. Diese VOCs, die wegen ihrer hohen Reaktivität gegenüber Ozon während der Ozonexposition nicht detektierbar sind, weisen nach Beendigung der Ozonexposition noch eine deutliche Markierung auf. Es ist anzunehmen, daß die Sesquiterpene wie auch die anderen über DMAPP gebildeten VOCs auch während der Ozonexposition stark markiert waren.

Für Aceton, 2-Butanon und Toluol ist eine deutliche Markierung mit ^{13}C zu erkennen. Das zeigt, daß diese Substanzen sehr schnell aus dem aufgenommenen Kohlenstoff des CO_2 synthetisiert werden. Auch für Benzaldehyd ist eine schwache Markierung erkennbar, hier kann allerdings nicht unterschieden werden, ob für die Biosynthese des Benzaldehyds ein Substrat genutzt wird, in das der aufgenommene Kohlenstoff nur langsam eingebaut wird bzw. ob es sich um ein Substrat mit großer Speicherkapazität handelt oder ob das Benzaldehyd über Artefakte bei der Probennahme gebildet wird. Obwohl die Emission aromatischer Komponenten (Ausnahme p-Cymol) durch Pflanzen erst kürzlich ausgeschlossen wurde (CICCIOLI ET AL., 1997b), zeigen die hier durchgeführten Messungen unter Zuhilfenahme der Exposition mit $^{13}\text{CO}_2$ aber deutlich, daß Aromaten durch Pflanzen emittiert werden können.

14.4.2 Quantitative Auswertung des Zeitverlaufs der Markierung mit ^{13}C

Der Zeitverlauf der Markierung wurde an mehrere Funktionen angepaßt. Zunächst wurde die Funktion

$$y = A - \exp(-k \cdot t) \quad (14.3)$$

A: Überschuß der Markierung in der emittierten Substanz, der maximal erreicht werden kann

k: Geschwindigkeitskoeffizient des zeitlichen Anstiegs der Markierung der emittierten Substanz

genutzt, um den Anstieg der Markierung unter $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition zu beschreiben. Dabei beinhaltet ein numerischer Wert von 1 für A die Annahme, daß die Substanz zu 100 %

markiert werden kann. Für Isopren kommt es nach einem schnellen Anstieg der Markierung zu einem Plateau. Etwa 3 Stunden nach Beginn der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition bleibt die Markierung des Isoprens bei konstant 72 %. Daher wurde für Isopren A zu 0,72 festgesetzt.

Die $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition wurde mit Beginn der Dunkelheit beendet. Am Tag nach Beendigung der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition wird das ^{13}C -Atom durch ^{12}C ersetzt und entsprechend sinkt der Überschuß der Markierung in den emittierten VOCs. Dieser Abfall wurde an die Exponentialfunktion

$$y = A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (14.4)$$

A_1 : Anfangsüberschuß der Markierung in der emittierten Substanz

k_1 : Geschwindigkeitskoeffizient des zeitlichen Abfalls der Markierung der emittierten Substanz

angepaßt. Für α -Pinen zeigte sich, daß der Abfall in der Markierung mit einer Summe zweier Exponentialfunktionen deutlich besser anzupassen ist als mit einer einzelnen Exponentialfunktion. Für α -Pinen wurde daher die Form

$$y = A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad (14.5)$$

A_1 und A_2 : Anfangsüberschuß der Markierung

k_1 und k_2 : Geschwindigkeitskoeffizienten des zeitlichen Abfalls der Markierung der emittierten Substanz aus den beiden Prozessen

gewählt.

Zur Bestimmung des Zeitverhaltens des Anstieges wurde nur die Zeit unter $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition (8 Stunden) berücksichtigt, zur Bestimmung des Zeitverhaltens des Abfalls der Markierung wurden nur Werte genommen, die 12 Stunden nach Beendigung der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition mit Beginn des Einbaus von ^{12}C -Atomen aus unmarkiertem CO_2 gewonnen wurden. Aus Anschaulichkeitsgründen wird der Kehrwert des Geschwindigkeitskoeffizienten ($1/k$) hier als Zeitkonstante definiert und für alle Geschwindigkeitskoeffizienten wird dieser Kehrwert in Einheiten von Stunden angegeben.

14.4.2.1 Substanzen, die über DMAPP gebildet werden

14.4.2.1.1 Isopren

Für Isopren wurden nur die ersten 50 Stunden zur Auswertung der Kinetik herangezogen. Die Daten wurden nach Tag und Nacht getrennt ausgewertet, da große Unterschiede in der Markierung zwischen Tag und Nacht vorhanden sind und eine Anpassung an den gesamten Datensatz der ersten 50 Stunden zu keinem sinnvollen Ergebnis führte. Die Emissionsraten des Isoprens während der Dunkelheit sind wesentlich geringer als während der Beleuchtungsphase. Die möglichen Fehler bei der Bestimmung der Markierung sind in Dunkelheit daher deutlich größer als für Daten, die unter Beleuchtung gewonnen werden. Dazu kommt, daß auch die Markierung, die während der Nachtstunden gemessen wurde, geringer ist als die unter Beleuchtung. Daher wurden nur die Werte für den Tag zur Anpassung genommen.

Abbildung 14.8 zeigt Anpassung der Daten an die Gleichung 14.3 und 14.4 und Simulationen der Zeitverläufe mit Hilfe der in Tabelle 14.6 angegebenen Werte für die Parameter.

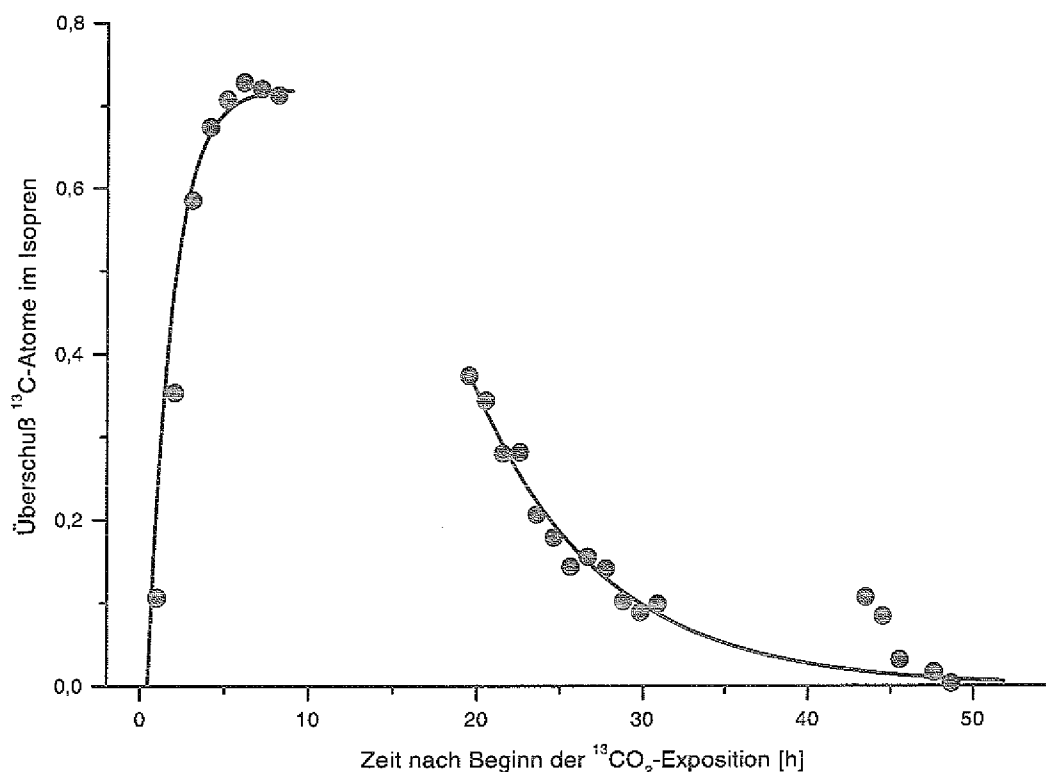


Abbildung 14.8: Zeitlicher Verlauf der Markierung des Isoprens (nur Tagwerte, Punkte) und Simulation des Anstiegs der Markierung mit Hilfe der Gleichung 14.3 (1. Teil, 8 h) und des exponentiellen Abfalls der Markierung nach Gleichung 14.4 (2. Teil, 20 bis 50 h). Die Daten für die einzelnen Parameter sind in Tabelle 14.6 aufgelistet.

Tabelle 14.6: Parameter der Anpassung der Daten zur Markierung des Isoprens an die Gleichungen 14.3 und 14.4.

Anstieg	A	$1/k$ [h]
	0,72	$1,4 \pm 0,2$
Abfall	A_1	$1/k_1$ [h]
	$0,4 \pm 0,02$	$7,5 \pm 0,5$

Anhand der Tabelle 14.6 ist zu erkennen, daß die Markierung des Isoprens mit ^{13}C sehr schnell erfolgt. Auffällig ist die größere Zeitkonstante für den Abfall der Markierung.

14.4.2.1.2 α -Pinen

Der Verlauf der Markierung im α -Pinen ist in Abbildung 14.9 gezeigt. Für α -Pinen zeigte sich, daß während der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition kein Plateau erreicht wird. Da α -Pinen und Isopren DMAPP als gemeinsamen Vorläufer haben, kann das ^{13}C -Atom aus dem CO_2 nicht schneller und zu einem höheren Anteil in das α -Pinen eingebaut werden als in das Isopren. Daher wurde auch hier A zu 0,72 gesetzt. Der zeitliche Abfall der Markierung ist für α -Pinen mit der Summe zweier Exponentialfunktionen deutlich besser zu

beschreiben als mit einer einzelnen Exponentialfunktion. Zur Verdeutlichung ist die Markierung des α -Pinens logarithmisch skaliert.

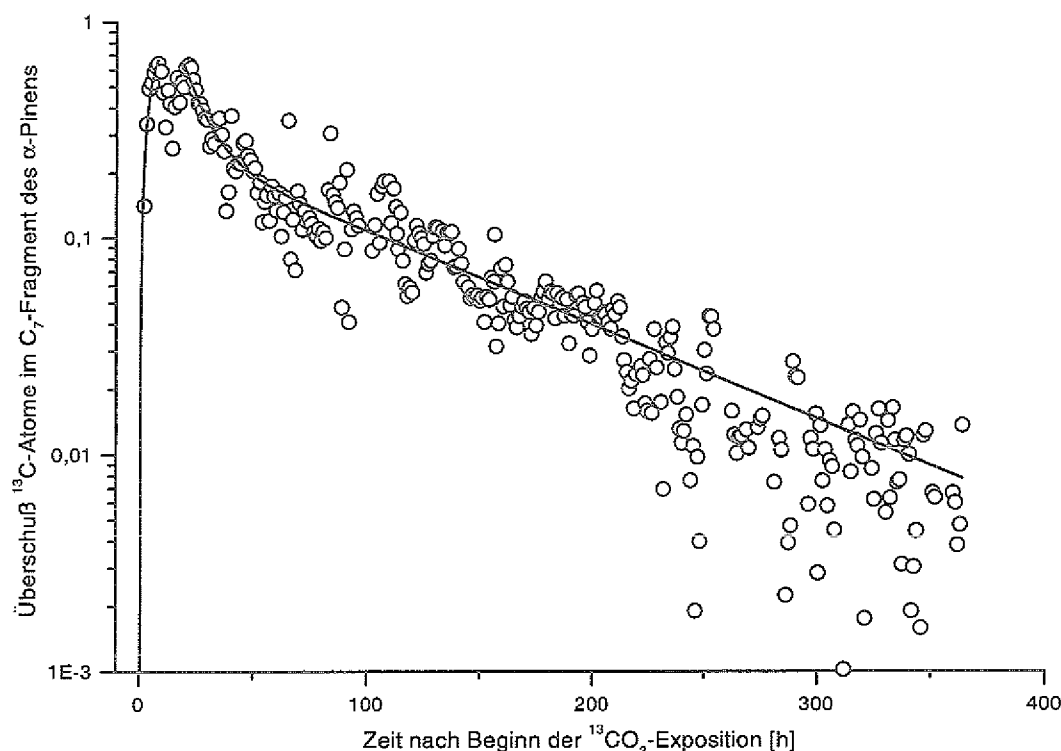


Abbildung 14.9: Zeitverlauf der Markierung des α -Pinens (Punkte) und Simulation des Verlaufs nach Gleichung 14.3 (1. Teil, 8 h, Linie) und 14.5 (2. Teil, Linie). Zur Anpassung des zeitlichen Abfalls der Markierung wurden nur die Daten vor der Verletzung genutzt.

Da auch in der Markierung des α -Pinens ein deutlicher Unterschied zwischen Beleuchtungsphase und Dunkelheit vorhanden ist, wurden die Daten auch für Tag und Nacht getrennt ausgewertet. Für die Daten, die in Dunkelheit gewonnen wurden, zeigte sich keine signifikante Abweichung des zeitlichen Abfalls der Markierung von einer einzelnen Exponentialfunktion. Tabelle 14.7 zeigt die aus den Anpassungen erhaltenen Daten.

Tabelle 14.7: Werte aus den Anpassungen des Überschusses der Markierung des α -Pinens an die Gleichungen 14.3, 14.4 und 14.5. Der Abfall der Markierung wurde sowohl als Gesamtdatensatz (Tag und Nacht) als auch getrennt nach Tag und Nacht betrachtet.

Anstieg	A	$1/k$		
	0,72	$3,1 \pm 0,1$		
Abfall	A_1	$1/k_1$ [h]	A_2	k_2 [h]
Tag und Nacht	$0,36 \pm 0,02$	$6,7 \pm 0,6$	$0,25 \pm 0,01$	$94 \pm 3,6$
nur Tag	$0,35 \pm 0,02$	$7,9 \pm 0,7$	$0,25 \pm 0,01$	$83 \pm 5,4$
nur Nacht	---	---	$0,26 \pm 0,02$	$86 \pm 7,0$

Anhand Tabelle 14.7 läßt sich erkennen, daß der Wert, der die Zeitkonstante für den Anstieg der Markierung größer ist als im Falle des Isoprens. Für die Anpassungen des Abfalls der Markierung des Gesamtdatensatzes und denen unter Beleuchtung sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. In beiden Fällen ergibt sich für A_1 etwa 0,35 und für A_2 0,25. Der Wert für k_1 beträgt ähnlich wie für Isopren 7 Stunden. Der Wert für k_2 beträgt etwa 90 Stunden unabhängig davon ob der Gesamtdatensatz, der während der

Beleuchtung gewonnene Datensatz oder der Datensatz der Nachtemissionen genutzt wird.

14.4.2.2 Substanzen mit unbekanntem Bildungsweg

Als Beispiel für eine Substanz, deren Bildungsmechanismus in Pflanzen nicht bekannt ist, wird hier Toluol gewählt. Die deutliche Markierung des Toluols zeigt, daß diese aromatische Verbindung von der Pflanze synthetisiert wird. Dabei werden alle C-Atome des aromatischen Rings innerhalb weniger Stunden markiert, der Ring selbst muß innerhalb dieser Zeit aus dem über CO_2 aufgenommenen Kohlenstoff aufgebaut werden.

Der Zeitverlauf der Markierung des Toluols mit ^{13}C über die ersten 5 Tage des Versuchs ist in Abbildung 14.10 gezeigt.

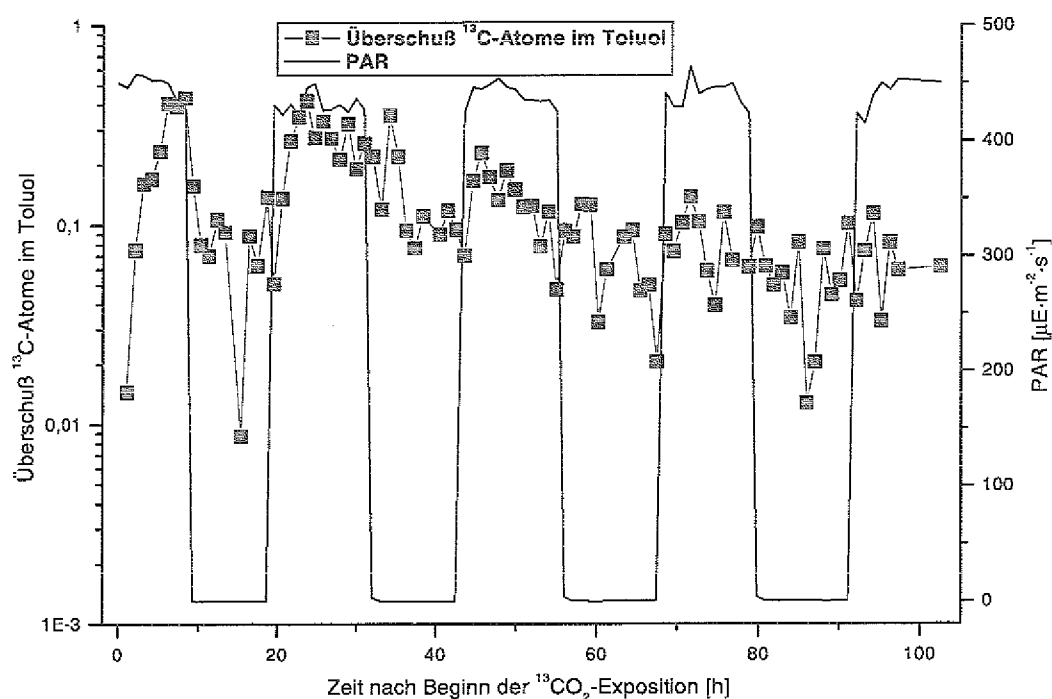


Abbildung 14.10: Zeitverlauf der Markierung des Toluols mit ^{13}C -Atomen (Punkte, linke Achse) und der PAR (Linie, rechte Achse).

Der Überschuß an ^{13}C -Atomen erreicht mit etwa 40% nicht die Höhe der Markierung des Isoprens oder des α -Pinens, die Markierung ist aber auch für Toluol deutlich über mehrere Tage zu erkennen. Die Daten wurden hier an die Gleichungen 14.3 und 14.4 angepaßt. Der Wert für A (Gleichung 14.3) wurde mit angepaßt. Tabelle 14.8 zeigt die aus den Anpassungen erhaltenen Daten.

Tabelle 14.8: Aus den Anpassungen nach den Gleichungen 14.3 und 14.4 für Toluol erhaltene Werte für den Anstieg und Abfall der Markierung mit ^{13}C .

Anstieg	A	$1/k$ [h]
	$1,0 \pm 0,03$	$12,4 \pm 1,7$
Abfall	A_f	$1/k_f$ [h]
Tag und Nacht	$0,29 \pm 0,016$	25 ± 3
nur Tag	$0,30 \pm 0,01$	30 ± 3
nur Nacht	$0,11 \pm 0,02$	70 ± 13

Im Falle des Toluols zeigt sich, daß der Einbau des ^{13}C -Atoms deutlich langsamer ist als für Isopren oder α -Pinen. Für die Werte aus den Anpassungen der am Tag und in der Nacht gewonnenen Daten ergeben sich erhebliche Unterschiede. Auch das deutet auf verschiedene Prozesse zur Emission von Toluol hin. Im Rahmen der Präzision der Daten ist aber keine Entscheidung zu treffen, ob sich der zeitliche Abfall der Markierung des Toluols besser mit einer oder zwei Exponentialfunktionen beschreiben läßt.

14.4.2.3 Substanzen aus dem Shikimatweg

Methylsalicylat ist die einzige der emittierten Substanzen, bei der die Bildung mit Sicherheit über den Shikimatweg erfolgt. Die Markierung im MeSA ist zwar deutlich zu erkennen, die Emissionsraten des MeSA selbst waren bei diesem Versuch allerdings so klein, daß eine quantitative Auswertung des Zeitverlaufs der Markierung nicht möglich ist.

Anhand einzelner Massenspektren ist allerdings zu erkennen, daß MeSA relativ gleichmäßig mit 6 C-Atomen markiert ist. Eine Markierung des 7. C-Atoms ist nicht zu erkennen. Möglicherweise wird primär der aromatische Ring markiert, das heißt es erfolgt ein schneller Einbau des aufgenommenen Kohlenstoffatoms in den Ring, das äußere C-Atom muß aus einem anderen Substrat gewonnen werden.

14.4.3 Interpretation der Zeitverläufe

14.4.3.1 Substanzen, die über DMAPP gebildet werden

Der Zeitverlauf der Markierung des α -Pinsens ist konsistent mit der Modellvorstellung, daß die Emissionen sowohl aus Pools als auch parallel zur Biosynthese erfolgt (s. Abbildung 6.3). Diese Modellvorstellung muß hier auch auf die Emission des Isoprens ausgeweitet werden.

Für die Markierung des Isoprens wurde nach 3 Stunden unter $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition ein Plateau erreicht. Das zur Exposition genutzte CO_2 war zu > 96 Atom-% markiert. Während des Versuches kann es durch die Photorespiration nicht zu einer Abreicherung des $^{13}\text{CO}_2$ mit ^{13}C -Atomen in der Kammer kommen. LUDWIG UND KROTKOV (1967) exponierten Sonnenblumen mit $^{14}\text{CO}_2$ unter Beleuchtung. Sie fanden, daß die Zeit, bis der respirierte Kohlenstoff genauso markiert ist wie der aufgenommene, weniger als eine Minute beträgt. Bei dem während dieses Experimentes vorhandenen Durchsatz an Luft durch die Kammer sind innerhalb der ersten 3 Stunden mehr als 96 % der Luft ausgetauscht. Der Anteil an ^{13}C im CO_2 in der Kammer muß daher auch deutlich über 90 % betragen haben, da die Zeit in der $^{12}\text{CO}_2$ durch die Pflanze respiriert wird, im Verhältnis zur Austauschzeit der Luft in der Expositionskammer vernachlässigbar ist.

Das Erreichen einer konstantbleibenden Markierung des Isoprens von etwa 70 %, wie es im Experiment gefunden wurde, kann darauf zurückgeführt werden, daß es auch für die Emission des Isoprens zwei unterschiedliche Mechanismen gibt. Pools für Isopren sind allerdings nicht bekannt. Wahrscheinlich wird ein gewisser Anteil des DMAPP über den

von *LICHTENTHALER ET AL.* (1997a; 1997b) vorgeschlagenen Biosyntheseweg über Stärke erzeugt. Hat der in Stärke gespeicherte Kohlenstoff eine große Austauschzeit gegenüber dem aus dem CO_2 aufgenommenen Kohlenstoff, sollte auch unter $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition ^{12}C aus der Stärke in DMAPP enthalten sein.

Für Isopren werden Emissionen in Dunkelheit gefunden. Die Emissionsraten sind zwar um etwa eine Größenordnung kleiner als die unter Beleuchtung, trotzdem muß für diese Emissionen ein Prozeß verantwortlich sein. Hier erscheint es sinnvoll, sowohl eine Produktion von DMAPP als auch eine Emission des Isoprens durch die Isopren-Synthase anzunehmen. Am Tag nach der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition ist die Markierung des Isoprens deutlich geringer als gegen Ende der Exposition (Ende der Exposition in Dunkelheit). Der Vorläufer, DMAPP muß daher in der Nacht an ^{13}C abgereichert werden. Ein Abbau des DMAPP alleine sollte keinen so großen Isotopieeffekt aufweisen, daß ein Absinken der Markierung von 70 auf 40 % (s. Abbildung 14.6 oder Abbildung 14.8) erklärt werden kann. Hier ist es wahrscheinlicher, daß DMAPP auch in der Nacht produziert wird. Enthält die Vorläufersubstanz für DMAPP in der Nacht keinen großen Anteil an ^{13}C -Atomen, wird DMAPP an ^{13}C -Atomen abgereichert.

Die in Abbildung 6.3 gezeigte Modellvorstellung muß hier erweitert werden. Die Biosynthese des Isoprens erfolgt auch in der Nacht. Emissionen in Dunkelheit sind daher nicht alleine auf Diffusionsprozesse der Substanzen aus vorhandenen Pools für die Substanzen selbst zurückzuführen. Hier müssen auch Pools für Vorläufersubstanzen insbesondere für DMAPP einbezogen werden.

Der Einbau des ^{13}C in das Isopren verläuft sehr schnell. Hier ist zu beachten, daß die Zeitkonstanten, die für den Einbau des ^{13}C -Atoms bestimmt wurden, auch durch die Austauschzeit der Luft in der Kammer beeinflusst sind. Da die Austauschzeit der Luft in diesem Experiment knapp 1 Stunde betragen hat, ist die Zeitkonstante für den Einbau des ^{13}C in das Isopren sicherlich deutlich kürzer, als die 1,4 Stunden, die in Tabelle 14.6 angegeben sind.

Messungen zur Markierung von Isopren mit ^{13}C unter Exposition mit $^{13}\text{CO}_2$ sind von *DELWICHE UND SHARKEY* (1993) an Eichen (*Quercus rubra* L.) durchgeführt worden. Die Zeitkonstante für die Markierung des Isoprens zu 84 % wird dort zu etwa 18 Minuten angegeben. Eine nahezu vollständige Markierung von Monoterpenen nach 20 Minuten Exposition mit $^{13}\text{CO}_2$ wurde von *LORETO ET AL.* (1996) bei Steineichen (*Quercus ilex*) gefunden. Diese 18 bzw. 20 Minuten sind deutlich kürzer als die Zeitauflösung bei dem hier gezeigten Experiment. Ein direkter Vergleich ist daher hier nicht möglich, allerdings deutet sich an, daß bei der hier untersuchten Sonnenblume der Einbau der ^{13}C -Atome in das emittierte Isopren nicht deutlich langsamer vonstatten geht als von *DELWICHE UND SHARKEY* (1993) für die dort untersuchte Eiche angegeben wird.

Für den Einbau des ^{13}C in das α -Pinen wird eine größere Zeitkonstante berechnet als für den Einbau in das Isopren. Innerhalb der ersten 2 Stunden erfolgt der Einbau aber ähnlich schnell wie beim Isopren (s. Abbildung 14.6). Danach wird kein Plateau erreicht,

sondern die Markierung steigt weiter an, wenn auch deutlich langsamer als während der ersten beiden Stunden. Auch hier könnten zwei verschiedene Prozesse als Erklärung für das Zeitverhalten angenommen werden. Der erste ist analog zu dem beim Isopren, bei dem die Markierung des DMAPP bis zu einer gewissen Höhe sehr schnell erfolgt. Auch der Schritt vom DMAPP zum GPP muß auf kurzen Zeitskalen erfolgen, um die schnelle Markierung des α -Pinens innerhalb der ersten beiden Stunden zu erklären. Gleichzeitig werden auch vorhandene Pools aufgefüllt. Wegen der Speicherkapazität der Pools verläuft der Austausch des markierten α -Pinens in den Pools deutlich langsamer als bei dem Prozeß parallel zur Biosynthese des α -Pinens.

Während der auf die Exposition folgenden Nacht wird α -Pinen auch aus den Pools emittiert. Da das α -Pinen in Pools nicht schnell ausgetauscht wird, ist die Markierung des α -Pinens in Pools im Mittel gering. Demzufolge sinkt die Markierung im emittierten α -Pinen in der Nacht.

Am Tag nach der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition wird aus noch zum Teil markiertem DMAPP sowohl Isopren als auch GPP und α -Pinen gebildet. Die Markierung im Isopren und im α -Pinen steigt an und sinkt im Laufe des Tages ähnlich schnell ab wie die Markierung im DMAPP. Darauf weist der nahezu zeitgleiche Verlauf des Abfalls der Markierung des Isoprens und des α -Pinens hin (s. Abbildung 14.6, vgl. Tabelle 14.6 und Tabelle 14.7: $1/k_1$). Zwei weitere Tage später ist die Markierung im DMAPP abgeklungen. Isopren selbst ist dann auch nicht mehr markiert und die Markierung des α -Pinens stammt aus dem Anteil der Emissionen aus Pools, in denen sich noch markiertes α -Pinen befindet. Insofern ergibt sich ein Zeitverlauf, der mit der Modellvorstellung (s. Kap. 6.3) konsistent ist.

Betrachtet man die Werte für A_1 zeigt sich, daß sowohl für Isopren als auch für α -Pinen am Tag nach der Exposition noch etwa 40 % Markierung vorhanden ist, die aus dem gemeinsamen Vorläufer DMAPP stammen sollte. Der Wert für A_2 scheint allerdings mit 0,25 sehr hoch. Die Zeitdauer der Exposition betrug 8 Stunden. Setzt man A_2 als den Wert an, der den Überschuß der Markierung des α -Pinens in Pools zu diesem Zeitpunkt beschreibt, würde das bedeuten, daß das α -Pinen in den Pools innerhalb von 8 Stunden zu 25 % markiert wird.

Unter der Annahme eines Zeitverhaltens für das Auffüllen der Pools nach Gleichung 14.3 erhält man mit $-\ln(0,75)/8 \approx 28$ Stunden für eine Zeitkonstante, die das Auffüllen der Pools mit α -Pinen beschreibt. Das erscheint in Hinblick auf den Wert für $1/k_2$ sehr groß. Der Wert für $1/k_2$, der den Abbau der Markierung im in Pools gespeichertem α -Pinen beschreibt, liegt im Bereich von 90 Stunden. Der Einbau des Kohlenstoffs aus dem CO_2 in das in Pools gespeicherte α -Pinen wäre damit deutlich schneller als der Abbau des Kohlenstoffs aus den Pools.

Eine Verlangsamung der Austauschzeit für in Pools gespeichertes α -Pinen könnte über eine Verringerung der Emissionen aus Pools erklärt werden. Unter Stickstoffmangel werden die nächtlichen α -Pinenemissionen aber größer. Nach der vorne gezeigten Modellvorstellung würde das aber eine erhöhte Emission aus Pools bedeuten.

Eine weitere Erklärung könnte analog zu den nächtlichen Isoprenemissionen erfolgen. Stammen die nächtlichen Emissionen nicht ausschließlich aus Pools, sondern auch über die Biosynthese des α -Pinens, wäre A_2 nur eine Obergrenze für den Überschuß der Markierung des in Pools gespeicherten α -Pinens. Damit wäre kein Vergleich der Zeitkonstanten für den Ein- und Ausbau des markierten Kohlenstoffs in Form von α -Pinen in Pools möglich.

In bezug auf die Modellvorstellung muß auch hier eine Ergänzung erfolgen. Die Biosynthese von Monoterpenen und eine zur Biosyntheseaktivität parallele Emission dieser Substanzen in der Nacht kann nicht ausgeschlossen werden. Die nächtlichen Emissionen erfolgen nicht nur aus Pools sondern auch parallel zur Biosynthese. Möglicherweise lassen sich so auch die für Raps gefundenen deutlich oberhalb der Verdampfungsenthalpien liegenden Werte der nächtlichen Emissionsenthalpien erklären.

14.4.3.2 Toluol

Für Toluol wurden Daten für das Zeitverhalten der Markierung gewonnen, die ähnlich zu denen des α -Pinens sind. Auch hier erfolgt unter $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition ein relativ schneller Einbau des ^{13}C -Atoms in das Toluol, ein Absinken der Markierung in der darauffolgenden Nacht, ein erneuter Anstieg der Markierung mit Beginn des Tages und ein langsamer Abfall der Markierung über mehrere Tage. Da ein Biosyntheseweg für Toluol nicht bekannt ist, läßt sich bisher auch keine Modellvorstellung entwickeln, wie Toluol emittiert wird. Die Ähnlichkeit sowohl des Zeitverlaufs der Markierung des Toluols als auch die guten Korrelationen der Emissionsraten des Toluols zu denen des α -Pinens zeigen allerdings, daß auch für die Toluolemissionen aus Sonnenblumen zwei Prozesse verantwortlich sind.

Der Gesamtdatensatz, der Datensatz für die Tage und der Datensatz für die Nächte läßt sich zwar mit einer Exponentialfunktion genügend gut beschreiben, wegen der zu Beginn des Versuches geringen Toluolemissionen und der daraus resultierenden großen Fehlermöglichkeiten der Daten ist eine genauere Aussage über die beiden für die Toluolemissionen verantwortlichen Prozesse mit dem bisher beschriebenen Datensatz nicht möglich.

14.4.4 Einfluß der Verletzung

Fünfzehn Tage nach Zugabe des markierten CO_2 war die Markierung der Monoterpene auf etwa 2,5 % abgeklungen. Die Bestimmung des Überschusses der mit ^{13}C markierten Fragmente war jedoch auch zu diesem Zeitpunkt noch gut möglich, da, verursacht durch den Stickstoffmangel, die absoluten Emissionsraten gegenüber dem Beginn des Versuches um mehr als eine Größenordnung angestiegen waren.

Zu diesem Zeitpunkt wurde die Pflanze durch Abschneiden eines Blattes verletzt. Wie von SCHUH ET AL. (1996) beschrieben, steigen die absoluten Emissionsraten der Monoterpene bei Sonnenblumen nach einer solchen Verletzung drastisch an. Hier können neben den Monoterpenen auch andere Substanzen in bezug auf eine verletzungsbedingte

Erhöhung der Emissionsraten untersucht werden. In Tabelle 14.9 sind einige Substanzen aufgelistet, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden.

Tabelle 14.9: Übersicht über die Veränderung der Emissionsraten ausgewählter Substanzen nach Verletzung der Sonnenblume durch Abschneiden eines Blattes. Die Symbole bedeuten: - = keine signifikante Erhöhung der Emissionsraten unter Verletzung und + = signifikante Erhöhung der Emissionsraten unter Verletzung. Für nicht positiv identifizierte Verbindungen ist die Wahrscheinlichkeit der Übereinstimmung mit dem Eintrag aus der NIST-Massenspektrenbibliothek (1992) angegeben.

Substanzen, Bildung über DMAPP		Substanzen Shikimatweg	
Isopren	-	Methylsalicylat	-
α -Thujen *	+		
Tricyclen	+	Substanzen, Bildung unklar	
α -Pinen	+	Aceton	-
Camphen	+	2-Butanon *	-
Sabinen	+	Toluol	+
Myrcen	+	Hexanal	-
β -Pinen	+	Benzaldehyd	-
Limonen	+	Butylbenzol * (59 %)	+
β -Phellandren *	+	Methyl-1-Phenyl-Propen-Isomer I * (94 %)	+
1,8-Cineol	+	m-Cymol * (95 %)	+
γ -Terpinen	+	p-Cymol	+
BOVOC *	+	Methyl-1-Phenyl-Propen-Isomer II * (96 %)	+

* = nicht positiv identifiziert

14.4.4.1 Substanzen, die über DMAPP gebildet werden

Für Isopren und die Sesquiterpene wird außer für ein Sesquiterpen, das als Calaren identifiziert wurde, keine Erhöhung der Emissionsraten gefunden. Es werden auch keine durch eine Induktion der LOX verursachten Emissionen nach Abschneiden des Blattes am Stengel beobachtet. Von den Alkanalen wird etwa 15 Tage nach der Ozonexposition nur noch Hexanal emittiert. Auch diese Emission wird durch die Verletzung nicht signifikant beeinflusst. Eine Erhöhung ist auch für einige Substanzen zu sehen, deren Biosyntheseweg bisher unklar ist.

Während dieser verletzungsbedingten Erhöhung der absoluten Emissionsraten wurden auch deutliche Erhöhungen der Markierungen der emittierten Monoterpene mit ^{13}C gefunden.

Abbildung 14.11 zeigt die Emissionsrate des α -Pinens (linke Achse) und den Überschuss der markierten C-Atome im C_7 -Fragment des α -Pinens. Die Erhöhung sowohl der Emissionsraten als auch der Markierung ist deutlich zu erkennen.

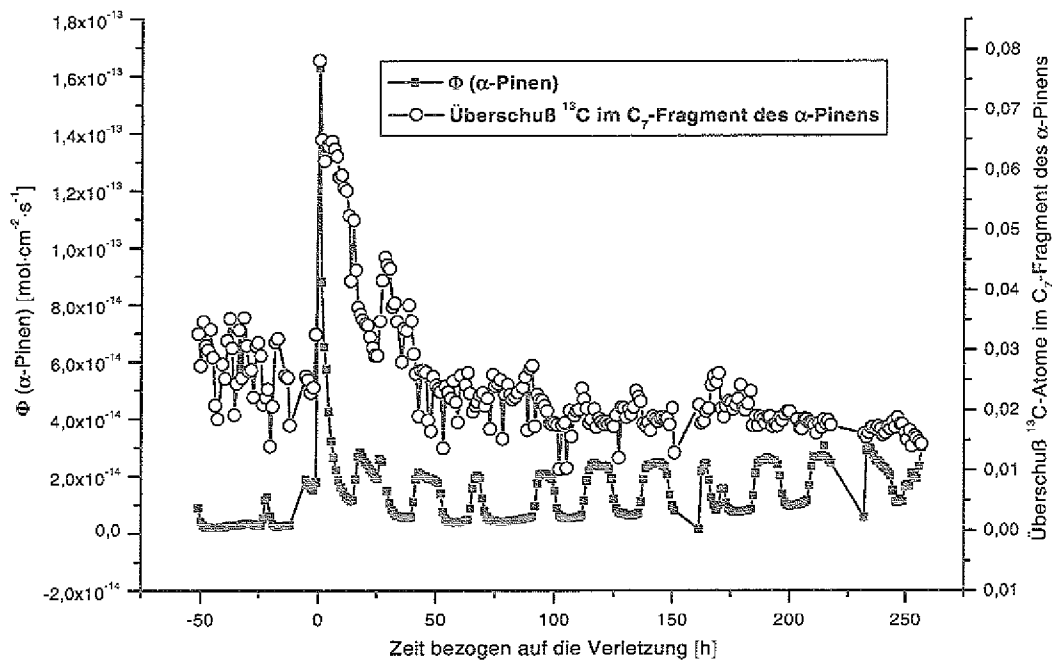


Abbildung 14.11: Zeitverlauf der Emissionsrate des α -Pinens (linke Achse, geschlossene Quadrate) und der Markierung des C_7 -Fragments des α -Pinens mit ^{13}C -Atomen (rechte Achse, offene Kreise).

Auffällig ist eine für die zwei ersten Nächte nach der Verletzung höhere Markierung als für die ersten Tage. Zwei Tage nach der Verletzung ist eine Unterscheidung zwischen den Markierungen während des Tages und während der Nacht nicht mehr signifikant.

Da sowohl die Erhöhung der absoluten Emissionsraten als auch die der Markierung mit ^{13}C sofort nach der Verletzung auftritt, wurden die Zeitverläufe an eine einfache Exponentialfunktion (Gleichung 14.6) angepaßt.

$$y = A_V \cdot \exp(-k_V \cdot t) \quad (14.6)$$

A_V : Überschuß der Markierung direkt nach Verletzung bzw. Erhöhung der Emissionsrate

k_V : Geschwindigkeitskoeffizient des exponentiellen Abfalls der Emissionsraten bzw. der Markierung nach der Verletzung

Auch hierbei wurde für die Markierung einmal der Gesamtdatensatz aus Tag- und Nachtdaten zusammen und auch der Datensatz nach Tag und Nacht getrennt angepaßt. Zusätzlich wurden sowohl die Emissionsraten von α -Pinen als auch die Emissionsraten des markierten α -Pinens an Gleichung 14.6 angepaßt. Tabelle 14.10 zeigt die Ergebnisse dieser Anpassungen.

Tabelle 14.10: Parameter der Anpassung des Gesamtdatensatzes (Tag und Nacht) sowie nur der Daten für die Tag- und Nachstunden der Markierung des α -Pinens an die Exponentialfunktion nach Gleichung 14.6. Weiterhin sind die Parameter für die Anpassung des Gesamtflusses und des markierten Flusses gegeben (letzte beiden Spalten).

α -Pinen	Markierung			Fluß	
	Gesamtdaten	nur Tag	nur Nacht	total	markiert
A_V [%]	$5,4 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$	$5,0 \pm 1,5$	$1,4 \cdot 10^{-13} \pm 6 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-14} \pm 2 \cdot 10^{-16}$
$1/k_V$ [h]	$23 \pm 0,9$	$20 \pm 1,1$	$26 \pm 1,8$	$2,21 \pm 0,21$	$2,25 \pm 0,08$

Die Rückextrapolation aus allen Daten, den Daten für den Tag und denen der Nacht auf den Zeitpunkt der Verletzung führt zu keinem signifikanten Unterschied für A_V . Die für die ersten beiden Nächte gegenüber den ersten beiden Tagen nach der Verletzung beobachteten höheren Markierungen drücken sich in einer um etwa 20 % kleineren Zeitkonstante für den Abfall der Markierung während der Nächte aus.

Der auffälligste Unterschied liegt in den um etwa 1 Größenordnung differierenden Zeitkonstanten zwischen dem Abklingen der Markierung und dem Abklingen der absoluten Emissionen. Obwohl die verletzungsbedingte Erhöhung der Emissionsraten nach spätestens 10 Stunden abgeklungen ist, ist die Erhöhung der Markierung noch signifikant.

Die Erhöhung der totalen Emissionsrate des α -Pinens beträgt etwa einen Faktor 10, die Erhöhung der Emissionsrate des markierten α -Pinens etwa einen Faktor 29. Beide Emissionsraten fallen mit einer ähnlichen Zeitkonstante ab, wobei die Zeitkonstante, mit der die Emissionsrate des markierten α -Pinens abfällt, etwas größer ist. Der Unterschied der Geschwindigkeitskoeffizienten ($1/k_V$) für beide Exponentialkurven ist mit etwa 0,04 Stunden sehr gering, kann aber durch die Verhältnisbildung nach Gleichung 14.6 gut bestimmt werden.

Eine Arbeitshypothese zur Erklärung dieses Verhaltens ist ein Öffnen eines oder mehrerer Pools durch die Verletzung. Im Vergleich zur Zeitkonstante für den Austausch der C-Atome über die Biosynthese des α -Pinens sollte die Zeitkonstante für den Austausch in Pools deutlich größer sein. In den Pools liegt demnach noch markiertes α -Pinen vor, über DMAPP sollte nur noch unmarkiertes α -Pinen produziert werden. Es ist daher möglich, daß der Anstieg des Anteils an markiertem α -Pinen auf einen erhöhten Anteil der Emissionen aus Pools bei der Verletzung hervorgerufen wird. Klingen die erhöhten Emissionen aus Pools etwas langsamer ab als erhöhte Emissionen über eine erhöhte Biosyntheseaktivität, macht sich das in einem langsamen Abfall der Markierung bemerkbar.

Wird der Zeitpunkt betrachtet, an dem die Emissionsraten wieder auf die Größe vor der Verletzung abgefallen sind, zeigt sich eine höhere Markierung als vor der Verletzung. Eine einfache mechanische Öffnung eines Pools sollte zu einer einfachen additiven Erhöhung der Emissionsraten führen, die nach Abklingen der Erhöhung auch wieder die gleiche Markierung aufweist. Eine systemische Reaktion der Pflanze, bei der die neu synthetisierten Monoterpene dazu genutzt werden, leergelaufene Pools wieder aufzufüllen, könnte die erhaltenen Daten erklären.

14.4.4.2 Toluol

Für Toluol wird das gleiche Verhalten gefunden wie für α -Pinen. Als Folge der Verletzung erhöht sich sowohl die absolute Emissionsrate als auch der Überschuß des mit ^{13}C -Atomen markierten Toluols. Abbildung 14.12 zeigt die Emissionsrate des Toluols (linke Achse) und den Überschuß der markierten C-Atome im Toluol.

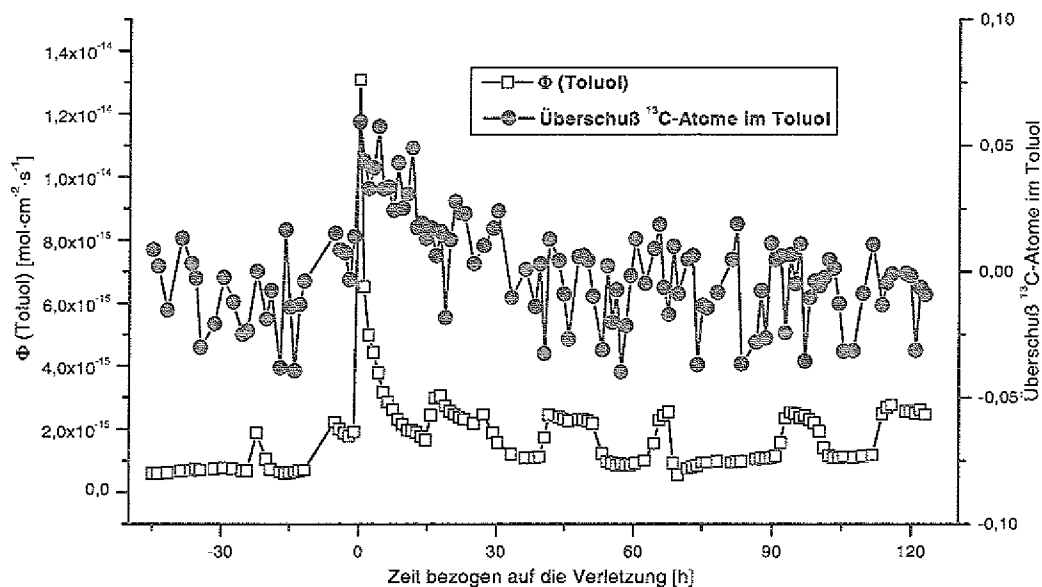


Abbildung 14.12: Zeitverlauf der Emissionsrate des Toluols (linke Achse, offene Quadrate) und der Markierung des Toluols mit ^{13}C -Atomen (rechte Achse, geschlossene Kreise).

Auch hierbei wurde für die Markierung einmal der Gesamtdatensatz aus Tag- und Nachtdaten zusammen und auch der Datensatz nach Tag und Nacht getrennt angepaßt. Zusätzlich wurden die totalen Emissionsraten des Toluols an Gleichung 14.6 angepaßt. Tabelle 14.11 zeigt die Ergebnisse dieser Anpassungen.

Tabelle 14.11: Parameter der Anpassung des Gesamtdatensatzes (Tag und Nacht) sowie nur der Daten für die Tag- und Nachstunden der Markierung des Toluols an die Exponentialfunktion nach Gleichung 14.6. Weiterhin sind die Parameter für die Anpassung der Gesamtflußdichte gegeben (letzte Spalte).

Toluol	Gesamtdaten	nur Tag	nur Nacht	Fluß (nur 15 h)
A_v [%]	$6,2 \pm 1,0$	$6,2 \pm 1,6$	$4,4 \pm 0,9$	$(1,0 \pm 0,05) \cdot 10^{-14}$
$1/k_v$ [h]	$23 \pm 6,7$	$23 \pm 8,5$	27 ± 9	$1,6 \pm 0,2$

Hier kann die verletzungsbedingte Erhöhung der Emissionsrate selbst zwar auch durch vorhandene Pools für Toluol selbst erklärt werden, da die Biosynthese des Toluols bisher aber völlig unklar ist, kann aber auch die Verwendung eines anderen Substrats zur Bildung des Toluols nicht ausgeschlossen werden.

15 Zusammenfassung

Während der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden die VOC-Emissionen aus verschiedenen Biosynthesewegen untersucht. Identifiziert wurden neben den bekannten Emissionen der Terpenoide, die über Dimethylallyl-Pyrophosphat (DMAPP) entstehen, Emissionen aus der Lipoxygenase (LOX)-Aktivität und dem Shikimatweg. Zusätzlich wurde gezeigt, daß verschiedene VOCs wie Toluol oder C₆- bis C₁₀-Aldehyde, deren Biosynthese durch Pflanzen bisher nicht bekannt ist, durch Pflanzen emittiert werden.

In bezug auf die Monoterpenemissionen wurde gezeigt:

- Die absoluten Emissionsraten unterscheiden sich für verschiedene Vegetationszustände deutlich.
- Trotz der großen Unterschiede in den absoluten Emissionsraten lassen sich die Abhängigkeiten der Emissionsraten von Temperatur und Lichtintensität für Rapspflanzen unabhängig vom Vegetationszustand mit identischen Werten für einzelne Parameter nach dem Algorithmus von *SCHUH ET AL.* (1997) beschreiben. Nur die Standardemissionsraten sind vom Vegetationszustand abhängig.
- Die Monoterpenemissionen aus Raps sind durch die Verfügbarkeit von DMAPP limitiert. Diese Limitierung ist unabhängig vom Vegetationszustand und erklärt, daß die Beschreibung der Emissionen mit identischen Werten für einzelne Parameter durchgeführt werden kann.
- Unter der Einwirkung hoher Ozonkonzentrationen erniedrigen sich bei Rapspflanzen die Monoterpenemissionen, was durch eine Reduzierung der DMAPP-Verfügbarkeit erklärt werden kann.
- Die dem Algorithmus von *SCHUH ET AL.* (1997) zugrundeliegende Modellvorstellung, daß die Monoterpenemissionen durch zwei verschiedene Mechanismen hervorgerufen werden, wurde mit Hilfe von Isotopenmessungen bestätigt. In bezug auf die Isoprenemissionen wurde die Modellvorstellung erweitert.
- Durch mechanische Verletzungen werden die Monoterpenemissionen aus Sonnenblumen und Tomaten erhöht.
- Als Folge eines Stickstoffmangels erhöhen sich die Monoterpenemissionen aus Raps und Sonnenblume. Für Sonnenblume erfolgt ein exponentieller Anstieg der Emissionsraten auf einer Zeitskala von hundert bis zu mehreren hundert Stunden.
- Emissionen von Sesquiterpenen, die über den gleichen Biosynthesezweig produziert werden wie Isopren und die Monoterpene, können nicht mit dem Algorithmus von *SCHUH ET AL.* (1997) beschrieben werden. Diese Substanzen werden während oder nach Einwirkung eines Streßfaktors (Stressors) aktiv von der Pflanze produziert und

wirken als Phytoalexine. Die Emissionen weisen daher eine Zeitabhängigkeit auf, die durch den Algorithmus von *SCHUH ET AL.* (1997) nicht erfassbar ist.

Emissionen, die im Zusammenhang mit der LOX-Aktivität erfolgen, wurden erstmals quantifiziert. Dabei wurde festgestellt:

- Neben den bekannten Emissionen der C₆-Alkohole und C₆-Aldehyde werden eine Reihe weiterer Substanzen emittiert, die offensichtlich im Rahmen der LOX-Aktivität von den Pflanzen produziert werden.
- Die Emissionen als Folge der LOX-Aktivität sind für Tabak, Mais, Kiefer, Sonnenblume und Ackerbohne qualitativ sehr ähnlich. Wahrscheinlich handelt es sich um einen Prozeß, der bei höheren Pflanzen generell auftritt.
- Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Emissionen aus verschiedenen Pflanzenarten können über unterschiedliche Aktivitäten der Alkohol-Dehydrogenase der verschiedenen Pflanzenarten erklärt werden.
- Die Zusammensetzung der Emissionen aus dem LOX-Zweig ist bei Tabakpflanzen für unterschiedliche Streßfaktoren wie Ozonbelastung oder Pathogenbefall gleich, was die Hypothese der ähnlichen Wirkung von Ozon und Pathogenbefall auf die Auslösung einer Hypersensitiven Reaktion der Pflanzen (*SANDERMANN ET AL.*, 1998) bestätigt.
- Die Mengen an VOCs, die aus dem LOX-Zweig binnen eines Tages emittiert werden, können so groß sein wie die Emissionen der gleichen Pflanzen unter streßfreien Bedingungen über die gesamte Vegetationsperiode.
- Aus den Messungen der Zeitverschiebungen der Emissionen konnten Aussagen in bezug auf die Kinetik der LOX-Aktivität gewonnen werden.
- Die Menge an Peroxiden, die als Folge der LOX-Aktivität in Pflanzen produziert wird, ist deutlich höher als die Menge an Peroxiden, die aus der Atmosphäre aufgenommen werden kann.

Die bisher als wenig wahrscheinlich angesehene Emission aromatischer Verbindungen aus Pflanzen konnte nachgewiesen werden. Es wurde gezeigt:

- In bezug auf die Mengen ist Methylsalicylat (MeSA) der bedeutendste Aromat. Die Emissionen des MeSAs können unter Streßeinwirkung ähnlich hoch sein wie die der Monoterpene.
- Neben den MeSA-Emissionen konnten die Emissionen weiterer aromatischer Verbindungen aus dem Shikimatweg gefunden werden, wobei einige dieser Verbindungen als Vorläufer des MeSAs angesehen werden können.
- Nach Eintreten einer Hypersensitiven Reaktion werden Emissionen von Substanzen aus dem Shikimatweg immer gefunden, eine Hypersensitive Reaktion ist aber keine Voraussetzung für diese Emissionen.

- Nach länger anhaltendem Streß kann sich ein Steady State der Emissionsraten des MeSAs einstellen. Dann ist die Lichtintensitätsabhängigkeit dieser Emissionen mit dem Algorithmus von *SCHUH ET AL.* (1997) zu beschreiben.

Es wurde gezeigt, daß Substanzen wie Toluol und auch C₆- bis C₁₀-Alkanale durch Pflanzen emittiert werden. Für diese Substanzen ist bisher kein Biosyntheseweg bekannt. Es wurde festgestellt:

- Die Emissionsraten des Toluols sind für Sonnenblumen von der Nitratversorgung abhängig und mit den Emissionsraten des α -Pinens hoch korreliert.
- Der aromatische Ring des Toluols wird innerhalb weniger Stunden aus dem über CO₂ aufgenommenen Kohlenstoff synthetisiert.
- Für Toluol muß es weiterhin direkte oder indirekte Speicher in Sonnenblumen geben.
- Unter Streßeinwirkung können die Emissionsraten der C₆- bis C₁₀-Alkanale bei landwirtschaftlich genutzten Pflanzenarten ähnlich hoch sein wie die der Monoterpene.
- Es wurde ein Algorithmus entwickelt, mit dem sich die Emissionen der C₆- bis C₁₀-Alkanale als Funktion des Ozonflusses in die Pflanze und der Temperatur beschreiben lassen.

Ohne Einwirkung von Stressoren sind die VOC-Emissionen aus landwirtschaftlich genutzten Pflanzenarten deutlich kleiner als die aus Kiefern. Insbesondere Weizenpflanzen emittieren ohne Streßeinwirkung so geringe Mengen an VOCs, daß die mit Weizen bewachsenen Flächen für Emissionskataster biogener VOCs vernachlässigt werden können, wenn die Pflanzen keinem Einfluß von Streßfaktoren unterliegen.

16 Literaturverzeichnis

- ADAMS, R. P.: *Identification of Essential Oils by Ion Trap Mass Spectrometry*. London: Academic Press Inc., 1989, ISBN 0-12-044230-2.
- ANDERSON, J. M.: »Membrane-Derived Fatty Acids as Precursors to Second Messengers«. In: BOSS, W. F.; MORRÉ, D. J. (Eds.): *Second Messengers in Plant Growth and Development*. New York: Alan R. Liss, 1989, 181-212.
- AREY, J.; WINER, A. M.; ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M.; LONG, W. D.; MORRISON, C. L.: »The Emission of (Z)-3-Hexen-1-ol, (Z)-3-Hexenyl Acetate and other Oxygenated Hydrocarbons from Agricultural Plant Species«, *Atmospheric Environment*, Vol. 25A, No. 5/6, 1991, 1063-1075.
- ASHER, C. J.: »Natural and Synthetic Culture Media for Spermatophytes«. CRC Handbook Series, Nutrition Food Section G3, 1978, 575-609.
- ATKINSON, R.: »Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review«, *Atmospheric Environment*, Vol. 24A, No. 1, 1990, 1-41.
- ATKINSON, R.: »Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds«, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph No. 2, 1994.
- ATKINSON, R.: »Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes«, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 26, No. 2, 1997, 215-290.
- ATKINSON, R.: »Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions«, *Chemical Reviews*, 86, 1986, 69-201.
- ATKINSON, R.: »Estimation of Gas-Phase Hydroxyl Radical Rate Constants for Organic Chemicals«, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, 1988, 435-444.
- ATKINSON, R.: »Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds«, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph No. 1, 1989.
- ATKINSON, R.: »Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the NO₃ Radical with Organic Compounds«, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 20, No. 3, 1991, 459-507.
- ATKINSON, R.; AREY, J.; ASCHMANN, S. M.; CORCHNOY, S. B., SHU, Y.: »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*, 27, 1995a, 941-955.
- ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M.: »Atmospheric Chemistry of the Monoterpene Reaction Products Nopinone, Camphenilone, and 4-Acetyl-1-Methylcyclohexene«, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 16, 1993a, 337-348.
- ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M.: »Kinetics of the Reactions of Acenaphthene and Acenaphthylene and Structurally-Related Aromatic Compounds with OH and NO₃ Radicals, N₂O₅ and O₃ at 296 ± 2 K«, *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 20, 1988, 513-539.

- ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M.: »OH Radical Reaction Rate Constants for Polycyclic Alkanes: Effects of Ring Strain and Consequences for Estimation Methods«, *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 24, 1992, 983-989.
- ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M.: »OH Radical Production from the Gas-Phase Reactions of O₃ with a Series of Alkenes under Atmospheric Conditions«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, No. 7, 1993b, 1357-1363.
- ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M.; TUAZON, E. C.; AREY, J.; ZIELINSKA, B.: »Formation of 3-Methylfuran from the Gas-Phase Reaction of OH Radicals with Isoprene and the Rate Constant for its Reaction with the OH Radical«, *International Journal of Chemical Kinetics*, 21, 1989, 593-604.
- ATKINSON, R.; BAULCH, D. L.; COX, R. A.; HAMPSON JR., R. F.; KERR, J. A.; ROSSI, M. J.; TROE, J.: »Evaluated Kinetic Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V«, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 26, No. 3, 1997.
- ATKINSON, R.; BAULCH, D. L.; COX, R. A.; HAMPSON JR., R. F.; KERR, J. A.; TROE, J.: »Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement IV«, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 21, 1992, 1125-1568.
- ATKINSON, R.; TUAZON, E. C.; ASCHMANN, S. M.: »Products of the Gas-Phase Reactions of O₃ with Alkenes«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, No. 7, 1995b, 1860-1866.
- ATKINSON, R.; WINER, A. M.; PITTS JR., J. N.: »Estimation of Night-Time N₂O₅ Concentrations from Ambient NO₂ and NO₃ Radical Concentrations and the Role of N₂O₅ in Night-Time Chemistry«, *Atmospheric Environment*, Vol. 20, No. 2, 1986, 331-339.
- AVANTI POLAR LIPIDS INC. (HRSG.): Katalog, 1994 (Avanti Polar Lipids Inc., Alabaster, AL 35007, USA).
- BACH, T. J.: »Some New Aspects of Isoprenoid Biosynthesis in Plants - A Review«, *Lipids*, Vol. 30, No. 3, 1995, 191-202.
- BARNES, I.; BASTIAN, V.; BECKER, K. H.; TONG, Z.: »Kinetics and Products of the Reactions of NO₃ with Monoalkenes, Dialkenes, and Monoterpenes«, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 94, No. 6, 1990, 2413-2419.
- BECKER, K. H.; BROCKMANN, K. J.; BECHERA, J.: »Production of Hydrogen Peroxide in Forest Air by Reaction of Ozone with Terpenes«, *Nature*, 346, 1990, 256-258.
- BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 3. überarbeitete Auflage, Berlin: Springer, 1987, ISBN 3-540-13171-X.
- BERTIN, N.; STAUDT, M.; HANSEN, U.; SEUFERT, G.; CICCIOI, P.; FOSTER, P.; FUGIT, J.-L.; TORRES, L.: »The BEMA-Project: Diurnal and Seasonal Course of Monoterpene Emissions from *Quercus ilex* (L.) under Natural Conditions - Application of Light and Temperature Algorithms«, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, No. SI, 1997, 135-144.
- BIGGS, P.; CANOSA-MAS, C. E.; KING, M. D.; SCARR, P.; THOMPSON, K.; WAYNE, R. P.: »Reactions between NO₃ and Monoalkenes: Experiments and Correlations: A Contribution to Subproject CMD«, accepted for The Proceedings of EURO-TRAC Symposium '98, 1998.

- BLÉE, E.: »Phytooxylipins and Plant Defense Reactions«, *Progress in Lipid Research*, Vol. 37, No. 1, 1998, 33-72.
- BOHLMANN, J.; STEELE, C. L.; CROTEAU, R.: »Monoterpene Synthases from Grand Fir (*Abies grandis*): cDNA Isolation, Characterization, and Functional Expression of Myrcene Synthase, (-)-(4S)-Limonene Synthase, and (-)-(1S,5S)-Pinene Synthase«, *The Journal of Biological Chemistry*, Vol. 272, No. 35, 1997, 21784-21792.
- BOLAND, W.; FENG, Z.; DONATH, J.; GÄBLER, A.: »Are Acyclic C₁₁ and C₁₆ Homoterpenes Plant Volatiles Indicating Herbivory?«, *Naturwissenschaften*, 79, 1992, 368-371.
- BOLAND, W.; HOPKE, J.; DONATH, J.; NÜSKE, J.; BUBLITZ, F.: »Jasmonsäure- und Coronatin-induzierte Duftproduktion in Pflanzen«, *Angewandte Chemie*, 107, 1995, 1715-1717.
- BRASSEUR, G.; CHATFIELD, R.: »The Fate of Biogenic Trace Gases in the Atmosphere«. In: SHARKEY, T. D.; HOLLAND, E. A.; MOONEY, H. A. (Eds.): *Trace Gas Emissions by Plants*. San Diego: Academic Press, 1991, 1-27, ISBN 0-12-639010-X.
- BUTTERY, R. G.; KAMM, J. A.; LING, L. C.: »Volatile Components of Alfalfa Flowers and Pods«, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30, 1982a, 739-742.
- BUTTERY, R. G.; LING, L. C.: »Corn Leaf Volatiles: Identification Using Tenax Trapping for Possible Insect Attractants«, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32, 1984, 1104-1106.
- BUTTERY, R. G.; LING, L. C.; WELLSO, S. G.: »Oat Leaf Volatiles: Possible Insect Attractants«, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30, 1982b, 791-792.
- BUTTERY, R. G.; TAKEOKA, G.; TERANISHI, R.; LING, L. C.: »Tomato Aroma Components: Identification of Glycoside Hydrolysis Volatiles«, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 1990, 2050-2053.
- BUTTERY, R. G.; XU, C.-J.; LING, L. C.: »Volatile Components of Wheat Leaves (and Stems): Possible Insect Attractants«, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33, 1985, 115-117.
- CAEMMERER, S. VON; FARQUHAR, G. D.: »Some Relationships between the Biochemistry of Photosynthesis and the Gas Exchange of Leaves«, *Planta*, Vol. 153, 1981, 376-387.
- CALOGIROU, A.; DUANE, M.; KOTZIAS, D.; LAHANATI, M.; LARSEN, B. R.: »Polysulfide, NOXON®, an Ozone Scavenger for the Analysis of Oxygenated Terpenes in Air«, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, No. 17, 1997, 2741-2751.
- CALOGIROU, A.; LARSEN, B. R.; BRUSSOL, C.; DUANE, M.; KOTZIAS, D.: »Decomposition of Terpenes by Ozone During Sampling on Tenax«, *Analytical Chemistry*, 68, 1996, 1499-1506.
- CARTER, W. P. L.; WINER, A. M.; PITTS JR., J. N.: »Major Atmospheric Sink for Phenol and the Cresols: Reaction with the Nitrate Radical«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 15, 1981, 829-831.
- CHAMEIDES, W. L.: »The Chemistry of Ozone Deposition to Plant Leaves: Role of Ascorbic Acid«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 23, No. 5, 1989, 595-600.

- CHAMEIDES, W. L.; LINDSAY, R. W.; RICHARDSON, J.; KIANG, C. S.: »The Role of Biogenic Hydrocarbons in Urban Photochemical Smog: Atlanta as a Case Study«, *Science*, 241, 1988, 1473-1475.
- CHARRON, C. S.; CANTLIFFE, D. J.; WHEELER, R. M.; MANUKIAN, A.; HEATH, R. R.: »Photosynthetic Photon Flux, Photoperiod, and Temperature Effects on Emissions of (Z)-3-Hexenal, (Z)-3-Hexenol, and (Z)-3-Hexenyl Acetate from Lettuce«, *Journal of the American Society for Horticultural Science*, Vol. 121, No. 3, 1996, 488-494.
- CHEW, A. A.; ATKINSON, R.: »OH Radical Formation Yields from the Gas-Phase Reactions of O₃ with Alkenes and Monoterpenes«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 101, No. D22, 1996, 28649-28653.
- CHOI, D.; BOSTOK, R. M.; AVDIUSHKO, S.; HILDEBRAND, D. F.: »Lipid-Derived Signals that Discriminate Wound- and Pathogen-Responsive Isoprenoid Pathways in Plants: Methyl Jasmonate and the Fungal Elicitor Arachidonic Acid Induce Different 3-Hydroxy-3-Methylglutaryl-Coenzyme A Reductase Genes and Antimicrobial Isoprenoids in *Solanum tuberosum* L.«, *Proceedings of the National Academy of Science USA*, Vol. 91, 1994, 2329-2333.
- CICCIOLI, P.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; CECINATO, A.; BRACHETTI, A.: »Ubiquitous Occurrence of Semi-Volatile Carbonyl Compounds in Tropospheric Samples and their Possible Sources«, *Atmospheric Environment*, Vol. 27A, No. 12, 1993, 1891-1901.
- CICCIOLI, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; BRACHETTI, A.; FRATTONI, M.: »Polar Volatile Organic Compounds (VOC) of Natural Origin as Precursors of Ozone«, *Environmental Monitoring and Assessment*, 31, 1994a, 211-217.
- CICCIOLI, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; BRACHETTI, A.; FRATTONI, M.; SPARAPANI, R.: »Composition and Distribution of Polar and Non-Polar VOCs in Urban, Rural, Forest and Remote Areas«. In: ANGELETTI, G.; RESTELLI, G. (Eds.): *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Commission of the European Community, 1994b, 549-568, ISBN 90-277-1873-3.
- CICCIOLI, P.; FABOZZI, C.; BRANCALEONI, E.; CECINATO, A.; FRATTONI, M.; LORETO, F.; KESSELMEIER, J.; SCHÄFER, L.; BODE, K.; TORRES, L.; FUGIT, J.-L.: »Use of the Isoprene Algorithm for Predicting the Monoterpene Emission from the Mediterranean Holm Oak *Quercus ilex* L.: Performance and Limits of this Approach«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 102, No. D19, 1997a, 23319-23328.
- CICCIOLI, P.; VALENTINI, R.; CIESLIK, S.; SEUFERT, G.; KESSELMEIER, J.: »Volatile Arenes from Biogenic Origin«. In: HELAS, G.; SLANINA, J.; STEINBRECHER, R. (Eds.): *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Amsterdam: SPB Academic Publishing, 1997b, 145-155, ISBN 90-5103-137-8.
- CLAUSEN, P. A.; WOLKOFF, P.: »Degradation Products of Tenax TA Formed During Sampling and Thermal Desorption Analysis: Indicators of Reactive Species Indoors«, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, No. 5, 1997, 715-715.
- COLEY, PH. D.; BRYANT, J. P.; CHAPIN III, F. S.: »Resource Availability and Plant Antiherbivore Defense«, *Science*, Vol. 230, No. 4728, 1985, 895-899.

- CONCONI, A.; MIQUEL, M.; BROWSE, J. A.; RYAN, C. A.: »Intracellular Levels of Free Linolenic and Linoleic Acids Increase in Tomato Leaves in Response to Wounding«, *Plant Physiology*, Vol. 111, 1996, 797-803.
- CORCHNOY, S. B.; AREY, J.; ATKINSON, R.: »Hydrocarbon Emissions from Twelve Urban Shade Trees of the Los Angeles, California, Air Basin«, *Atmospheric Environment*, Vol. 26B, No. 3, 1992, 339-348.
- CORCHNOY, S. B.; ATKINSON, R.: »Kinetics of the Gas-Phase Reactions of OH and NO₃ Radicals with 2-Carene, 1,8-Cineole, p-Cymene, and Terpinolene«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 24, No. 10, 1990, 1497-1502.
- CROFT, K. P. C.; JÜTTNER, F.; SLUSARENKO, A. J.: »Volatile Products of the Lipoxygenase Pathway Evolved from *Phaseolus vulgaris* (L.) Leaves Inoculated with *Pseudomonas syringae* pv. *phaseolicola*«, *Plant Physiology*, Vol. 101, 1993, 13-24.
- CROTEAU, R.: »Biosynthesis and Catabolism of Monoterpenoids«, *Chemical Reviews*, 87, 1987, 929-954.
- CZIKA, F. A.: »Charakterisierung von Pflanzenexpositions-kammern auf Homogenität der Durchmischung, Bestimmung der Wandraten für NO, NO₂, und O₃ sowie der Photolysefrequenz für NO₂«, Diplomarbeit, FH Aachen, Abteilung Jülich, 1996.
- DELWICHE, C. F.; SHARKEY, T. D.: »Rapid Appearance of ¹³C in Biogenic Isoprene when ¹³CO₂ is fed to Intact Leaves«, *Plant, Cell and Environment*, 16, 1993, 587-591.
- DEMORE, W. B.; SANDER, S. P.; GOLDEN, D. M.; HAMPSON, R. F.; KURYLO, M. J.; HOWARD, C. J.; RAVISHANKARA, A. R.; KOLB, C. E.; MOLINA, M. J.: »Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling«. Evaluation Number 11: NASA Panel for Data Evaluation, *JPL Publications 94-26*, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 1994.
- DENG, W.; HAMILTON-KEMP, T.-R.; NIELSEN, M. T.; ANDERSEN, R. A.; COLLINS, G. B.; HILDEBRAND, D. F.: »Effects of Six-Carbon Aldehydes and Alcohols on Bacterial Proliferation«, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 41, No. 3, 1993, 506-510.
- DENG, M. D.; LAMAZE, T.; MOROT-GAUDRY, J. F.: »A New Experimental Approach Involving the Simultaneous Use of Tungstate and Ammonium for Studying the Physiological Effects of the Absence of Nitrate Reduction«, *Plant Physiology and Biochemistry*, Vol. 27, No. 5, 1989, 689-696.
- DESAL, J.; HEICKLEN, J.; BAHTA, A.; SIMONAITIS, R.: »The Photo-Oxidation of i-C₃H₇CHO Vapour«, *Journal of Photochemistry*, 34, 1986, 137-164.
- DICKE, M.; BAARLEN, P. VAN; WESSELS, R.; DIJKMAN, H.: »Herbivory Induces Systemic Production of Plant Volatiles that Attract Predators of the Herbivore: Extraction of Endogenous Elicitor«, *Journal of Chemical Ecology*, Vol. 19, No. 3, 1993, 581-599.
- DICKE, M.: »Local and Systemic Production of Volatile Herbivore-Induced Terpenoids: their Role in Plant-Carnivore Mutualism«, *Journal of Plant Physiology*, 143, 1994, 463-472.

- DICKE, M.; SABELIS, M. W.: »Does it Pay Plants to Advertise for Bodyguards: Towards a Cost-Benefit Analysis of Induced Synomone Production«. In: LAMBERS, H.; CAMBRIDGE, M. L.; KONINGS, H.; PONS, T. L. (Eds.): *Causes and Consequences of Variation in Growth Rate and Productivity of Higher Plants*. The Hague, The Netherlands: SPB Academic Publishing, 1990, 341-358.
- DONAHUE, N. M.; KROLL, J. H.; ANDERSON, J. G.; DEMERJIAN, K. L.: »Direct Observation of OH Production from the Ozonolysis of Olefins«, *Geophysical Research Letters*, Vol. 25, No. 1, 1998, 59-62.
- EIBEN, H. G.; SLUSARENKO, A. J.: »Complex Spatial and Temporal Expression of Lipoxygenase Genes During *Phaseolus vulgaris* (L.) Development«, *The Plant Journal*, Vol. 5, No. 1, 1994, 123-135.
- ENDO, T.; SUGA, T.: »Demonstration of Geranyl Diphosphate Synthase in Several Higher Plants«, *Phytochemistry*, Vol. 31, No. 7, 1992, 2273-2275.
- ENYEDI, A. J.; YALPANI, N.; SILVERMAN, P.; RASKIN, I.: »Signal Molecules in Systemic Plant Resistance to Pathogens and Pests«, *Cell*, Vol. 70, 1992, 879-886.
- EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFT (Hrsg.): Richtlinie 92/72/EWG des Rates vom 21.09.1992 über die Luftverschmutzung durch Ozon. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 297/2 vom 13.10.1992.
- EUROPÄISCHE KOMMISSION (Hrsg.): *Statistisches Jahrbuch Landwirtschaft*. Die Lage der Landwirtschaft in der Europäischen Union, Bericht 1996, Veröffentlichung in Zusammenhang mit dem "Gesamtbericht über die Tätigkeit der Europäischen Union - 1996", Brüssel, 1997.
- FARMER, E. E.; JOHNSON, R. R.; RYAN, C. A.: »Regulation of Expression of Proteinase Inhibitor Genes by Methyl Jasmonate and Jasmonic Acid«, *Plant Physiology*, Vol. 98, 1992, 995-1002.
- FARMER, E. E.; RYAN, C. A.: »Interplant Communication: Airborne Methyl Jasmonate Induces Synthesis of Proteinase Inhibitors in Plant Leaves«, *Proceedings of the National Academy of Science USA*, Vol. 87, 1990, 7713-7716.
- FEHSENFELD, F.; CALVERT, J.; FALL, R.; GOLDAN, P.; GUENTHER, A. B.; HEWITT, C. N.; LAMB, B.; LIU, S.; TRAINER, M.; WESTBERG, H.; ZIMMERMAN, P.: »Emissions of Volatile Organic Compounds from Vegetation and the Implications for Atmospheric Chemistry«, *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 6, No. 4, 1992, 389-430.
- FIGGE, K.; RABEL, W.; WIECK, A.: »Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luftinhaltsstoffen: Experimentelle Bestimmung von spezifischen Retentions- und Durchbruchvolumina«, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 327, 1987, 261-278.
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR., J. N.: *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. New York: Wiley, 1986, ISBN 0-471-88227-5.
- FÖRGETEG, S.; DÓBÉ, S.; BÉRCES, T.: »Effect of Pressure on the Primary Photochemical Processes of n-Butyraldehyd a 313 nm«, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 9, 1978, 331-336.

- FRUEKILDE, P.; HJORTH, J.; JENSEN, N. R.; KOTZIAS, D.; LARSEN, B.: »Ozonolysis at Vegetation Surfaces: A Source of Acetone, 4-Oxopentanal, 6-Methyl-5-hepten-2-one, and Geranyl Acetone in the Troposphere«, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 11, 1998, 1893-1902.
- GALBALLY, I. E.; ROY, C. R.: »Destruction of Ozone at the Earth's Surface«, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 106, 1980, 599-620.
- GALLIARD, T.; MATTHEW, J. A.: »The Enzymic Formation of Long Chain Aldehydes and Alcohols by α -Oxidation of Fatty Acids in Extracts of Cucumber (*Cucumis sativus*)«, *Biochimica et Biophysica Acta*, 424, 1976, 26-35.
- GALLIARD, T.; PHILLIPS, D. R.; REYNOLDS, J.: »The Formation of *cis*-3-Nonenal, *trans*-2-Nonenal and Hexanal from Linoleic Acid Hydroperoxide Isomers by a Hydroperoxide Cleavage Enzyme System in Cucumber (*Cucumis sativus*) Fruits«, *Biochimica et Biophysica Acta*, 441, 1976, 181-192.
- GARDNER, H. W.: »Biological Roles and Biochemistry of the Lipoxygenase Pathway«, *HortScience*, Vol. 30, No. 2, 1995, 197-205.
- GERON, C. D.; GUENTHER, A. B.; PIERCE, T. E.: »An Improved Model for Estimating Emissions of Volatile Organic Compounds in the Eastern United States«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, No. D6, 1994, 12773-12791.
- GERSHENZON, J.: »Metabolic Costs of Terpenoid Accumulation in Higher Plants«, *Journal of Chemical Ecology*, Vol. 20, No. 6, 1994, 1281-1328.
- GERSHENZON, J.; CROTEAU, R.: »Regulation of Monoterpene Biosynthesis in Higher Plants«. In: TOWERS, G. H. N.; STAFFORD, H. A. (Eds.): *Biochemistry of the Mevalonic Acid Pathway to Terpenoids*. Recent Advances in Phytochemistry, Vol. 24, New York: Plenum Press, 1989, 99-160.
- GERSHENZON, J.; CROTEAU, R. B.: »Terpenoid Biosynthesis: The Basic Pathway and Formation of Monoterpenes, Sesquiterpenes and Diterpenes«. In: MOORE, T. S. (Ed.): *Lipid Metabolism in Plants*. Boca Raton: CRC Press, 1993, 339-388, ISBN 0-8493-4907-9.
- GOLDAN, P. D.; KUSTER, W. C.; FEHSENFELD, F. C.: »Nonmethane Hydrocarbon Measurements During the Tropospheric OH Photochemistry Experiment«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 102, No. D5, 1997, 6315-6324.
- GOLDAN, P. D.; KUSTER, W. C.; FEHSENFELD, F. C.; MONTZKA, S. A.: »Hydrocarbon Measurements in the Southeastern United States: The Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) Program 1990«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, No. D12, 1995a, 25945-25963.
- GOLDAN, P. D.; TRAINER, M.; KUSTER, W. C.; PARRISH, D. D.; CARPENTER, J.; ROBERTS, J. M.; YEE, J. E.; FEHSENFELD, F. C.: »Measurements of Hydrocarbons, Oxygenated Hydrocarbons, Carbon Monoxide, and Nitrogen Oxides in an Urban Basin in Colorado: Implications for Emission Inventories«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, No. D11, 1995b, 22771-22783.
- GRAEDEL, T. E.: »Terpenoids in the Atmosphere«, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, Vol. 17, No. 5, 1979, 937-947.
- GRAEDEL, T. E.; HAWKINS, D. T.; CLAXTON, L. D.: *Atmospheric Chemical Compounds: Sources, Occurrence, and Bioassay*. Orlando: Academic Press, 1986, ISBN 0-12-294485-2.

- GRAY, J. C.: »Control of Isoprenoid Biosynthesis in Higher Plants«, *Advances in Botanical Research*, Vol. 14, 1987, 25-91.
- GREENBERG, J. P.; LEE, B.; HELMIG, D.; ZIMMERMAN, P. R.: »Fully Automated Gas Chromatograph-Flame Ionization Detector System for the *in situ* Determination of Atmospheric Non-Methane Hydrocarbons at Low Parts per Trillion Concentration«, *Journal of Chromatography A*, 676, 1994, 389-398.
- GROSJEAN, D.: »Atmospheric Chemistry of Biogenic Hydrocarbons: Relevance to the Amazon«, *Química Nova*, Vol. 18, No. 2, 1995, 184-201.
- GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.: »Carbonyl Products of the Gas-Phase Reaction of Ozone with C₅-C₇ Alkenes«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, No. 4, 1996, 1321-1327.
- GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.: »Carbonyl Products of the Ozone Unsaturated Alcohol Reaction«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, No. D11; 1995, 22815-22820.
- GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.: »Gas Phase Reaction of Alkenes with Ozone: Formation of Primary Carbonyls and Biradicals«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, No. 8, 1997a, 2421-2427.
- GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.: »Rate Constants for the Gas-Phase Reaction of Ozone with Unsaturated Oxygenates«, *International Journal of Chemical Kinetics*, 30, 1998, 21-29.
- GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.: »The Gas Phase Reaction of Unsaturated Oxygenates with Ozone: Carbonyl Products and Comparison with the Alkene-Ozone Reaction«, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 27, 1997b, 271-289.
- GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.; SEINFELD, J. H.: »Gas-Phase Reaction of Ozone with *trans*-2-Hexenal, *trans*-2-Hexenyl Acetate, Ethylvinyl Ketone, and 6-Methyl-5-Hepten-2-One«, *International Journal of Chemical Kinetics*, 28, 1996, 373-382.
- GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; WILLIAMS, E. L. II: »Atmospheric Chemistry of Olefins: A Product Study to the Ozone-Alkene Reaction with Cyclohexane Added to Scavenge OH«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 28, No. 1, 1994, 186-196.
- GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; WILLIAMS, E. L. II: »Atmospheric Chemistry of Unsaturated Alcohols«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, No. 12, 1993a, 2478-2485.
- GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; WILLIAMS, E. L. II: »Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of Ozone with Unsaturated Alcohols, Esters, and Carbonyls«, *International Journal of Chemical Kinetics*, 25, 1993b, 783-794.
- GROSJEAN, D.; WILLIAMS, E. L. II: »Environmental Persistence of Organic Compounds Estimated from Structure-Reactivity and Linear Free-Energy Relationships. Unsaturated Aliphatics«, *Atmospheric Environment*, Vol. 26A, No. 8, 1992, 1395-1405.
- GROSJEAN, D.; WILLIAMS, E. L. II; GROSJEAN, E.: »Atmospheric Chemistry of Isoprene and of its Carbonyl Products«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, No. 5, 1993c, 830-840.

- GROSJEAN, D.; WILLIAMS, E. L. II; GROSJEAN, E.; ANDINO, J. M.; SEINFELD, J. H.: »Atmospheric Oxidation of Biogenic Hydrocarbons: Reaction of Ozone with β -Pinene, D-Limonene and *trans*-Caryophyllene«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, No. 13, 1993d, 2754-2758.
- GROSJEAN, D.; WILLIAMS, E. L. II; SEINFELD, J. H.: »Atmospheric Oxidation of Selected Terpenes and Related Carbonyls: Gas-Phase Carbonyl Products«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 26, No. 8, 1992, 1526-1533.
- GUENTHER, A.; GREENBERG, J.; HARLEY, P.; HELMIG, D.; KLINGER, L.; VIERLING, L.; ZIMMERMAN, P.; GERON, C.: »Leaf, Branch, Stand and Landscape Scale Measurements of Volatile Compound Fluxes from U.S. Woodlands«, *Tree Physiology*, 16, 1996, 17-24.
- GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; MCKAY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLES, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J.; ZIMMERMAN, P.: »A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, No. D5, 1995, 8873-8892.
- GUENTHER, A. B.; MONSON, R. K.; FALL, R.: »Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability: Observations with Eucalyptus and Emission Rate Algorithm Development«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 98, No. D6, 1991, 10799-10808.
- GUENTHER, A. B.; ZIMMERMAN, P. R.; HARLEY, P. C.; MONSON, R. K.; FALL, R.: »Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability: Model Evaluation and Sensitivity Analysis«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 98, No. D7, 1993, 12609-12617.
- GUENTHER, A.; ZIMMERMAN, P.; WILDERMUTH, M.: Volatile Organic Compound Emission Rate Estimates for U.S. Woodland Landscapes«, *Atmospheric Environment*, Vol. 28, No. 6, 1994, 1197-1210.
- GURR, M. I.; HARWOOD, J. L.: *Lipid Biochemistry: An Introduction*. 4th Edition, London: Chapman & Hall, 1991, ISBN 0-412-26620-2.
- GUTBROD, R.; KRAKA, E.; SCHINDLER, R. N.; CREMER, D.: »Kinetic and Theoretical Study of the Gas-Phase Ozonolysis of Isoprene: Carbonyl Oxides as an Important Source for OH Radicals in the Atmosphere«, *Journal of the American Chemical Society*, 119, 1997a, 7330-7342.
- GUTBROD, R.; MEYER, S.; RAHMAN, M. M.; SCHINDLER, R. N.: »On the Use of CO as Scavenger for OH Radicals in the Ozonolysis of Simple Alkenes and Isoprene«, *International Journal of Chemical Kinetics*, 29, 1997b, 717-723.
- HAKOLA, H.; AREY, J.; ASCHMANN, S. M.; ATKINSON, R.: »Product Formation from the Gas-Phase Reactions of OH Radicals and O₃ with a Series of Monoterpenes«, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 18, 1994, 75-102.
- HAMILTON-KEMP, T. R.; MCCracken Jr., C. T.; ANDERSON, R. A.; HILDEBRAND, D. F.: »Antimicrobial Properties of Natural Volatile Compounds«. In: BAKER, D. R. (Ed.): *Synthesis and Chemistry of Agrochemicals IV*. ACS Symposium Series, 584, 1995, 449-462.

- HATAKEYAMA, S.; IZUMI, K.; FUKUYAMA, T.; AKIMOTO, H.: »Reactions of Ozone with α -Pinene and β -Pinene in Air: Yields of Gaseous and Particulate Products«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 94, No. D10, 1989, 13013-13024.
- HATANAKA, A.: »The Biogenesis of Green Odour by Green Leaves«, *Phytochemistry*, Vol. 34, No. 5, 1993, 1201-1218.
- HATANAKA, A.; HARADA, T.: »Formation of *cis*-3-Hexenal, *trans*-2-Hexenal and *cis*-3-Hexenol in Macerated *Thea sinensis* Leaves«, *Phytochemistry*, Vol. 34, No. 5, 1993, 1201-1218.
- HATANAKA, A.; KAJIWARA, T.; SEKIYA, J.: »Biosynthetic Pathway for C₆-Aldehydes Formation from Linolenic Acid in Green Leaves«, *Chemistry and Physics of Lipids*, 44, 1987, 341-361.
- HEIDEN, A. C.: »Charakterisierung eines Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Systems hinsichtlich der Eignung als Routinemessgerät für Labor- und Feldmessungen von Kohlenwasserstoffen im pptV-Bereich«. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 3106, 1995, ISSN 0944-2952.
- HEIDEN, A. C.; BÜSCHER, ST.; GÄBLER, R.; HOFFMANN, TH.; KAHL, J.; KOBEL, K.; KOLAHGAR, B.; KÜHNEMANN, F.; LANGEBAEELS, CH.; ROCKEL, P.; RUDOLPH, J.; SCHRAUDNER, M.; SCHUH, G.; WEDEL, A.; WILDT, J.; WOLTERS, H. W.: »Emissions of Volatile Organic Compounds from Tobacco Plants«. In: LARSEN, B.; VERSINO, B.; ANGELETTI, G. (Eds.): *The Oxidizing Capacity of the Troposphere*. Proceedings of the Seventh Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Venice, October 2nd-4th 1996, EUR 17482, Luxembourg, 1997, 462-466, ISBN 92-828-0158-6.
- HEIDEN, A. C.; HOFFMANN, T.; KAHL, J.; KLEY, D.; KOBEL, K.; LANGEBAEELS, C.; ROCKEL, P.; RUDOLPH, J.; SCHRAUDNER, M.; SCHUH, G.; SHAO, M.; WILDT, J.: »Biogenic Emissions of VOCs from Sunflower, Rape, Pine, and Tobacco«. Proceedings of the American Meteorological Society "Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer" Workshop, Charlottesville, Virginia, USA, 24.08. - 27.08.1997, 26-29.
- HELMIG, D.: »Ozone Removal Techniques in the Sampling of Atmospheric Volatile Organic Trace Gases«, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, No. 21, 1997, 3635-3651.
- HELMIG, D.; GREENBERG, J.: »Artifact Formation from the Use of Potassium-Iodide-Based Ozone Traps During Atmospheric Sampling of Trace Organic Gases«, *Journal of High Resolution Chromatography*, 18, 1995, 15-18.
- HELMIG, D.; GREENBERG, J. P.: »Automated in situ Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of ppt Level Volatile Organic Trace Gases Using Multistage Solid-Adsorbent Trapping«, *Journal of Chromatography A*, 677, 1994, 123-132.
- HELMIG, D.; POLLOCK, W.; GREENBERG, J.; ZIMMERMAN, P.: »Gas Chromatography Mass Spectrometry Analysis of Volatile Organic Trace Gases at Mauna Loa Observatory, Hawaii«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 101, No. D9, 1996, 14697-14710.
- HEWITT, C. N.; KOK, G. L.: »Formation and Occurrence of Organic Hydroperoxides in the Troposphere: Laboratory and Field Observations«, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 12, 1991, 181-194.

- HEWITT, C. N.; KOK, G. L.; FALL, R.: »Hydroperoxides in Plants Exposed to Ozone Mediate Air Pollution Damage to Alkene Emitters«, *Nature*, 344, 1990, 56-58.
- HILDEBRAND, D. F.: »Lipoxygenases«, *Physiologia Plantarum*, 76, 1989, 249-253.
- HILDEBRAND, D. F.; HAMILTON-KEMP, T. R.; LEGG, C. S.; BOOKJANS, G.: »Plant Lipoxygenases: Occurrence, Properties and Possible Functions«, *Current Topics in Plant Biochemistry and Physiology*, 7, 1988, 201-219.
- HIMEJIMA, M.; HOBSON, K.; OTSUKA, T.; WOOD, D.; KUBO, I.: »Antimicrobial Terpenes from Oleoresin of Ponderosa Pine Tree *Pinus Ponderosa*: A Defense Mechanism against Microbial Invasion«, *Journal of Chemical Ecology*, 18, 1992, 1809-1818.
- HOFFMANN, T.: »Entwicklung eines Verfahrens zur Messung luftgetragener biogener Kohlenwasserstoffe und seine Anwendung zur Untersuchung von Emission und Abbau von Terpenen in Waldbeständen«. Dissertation. Dortmund, 1992.
- HOFFMANN, T.: »Adsorptive Preconcentration Technique Including Oxidant Scavenging for the Measurement of Reactive Natural Hydrocarbons in Ambient Air«, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 351, 1995, 41-47.
- HOFFMANN, T.; JACOB, P.; LINSCHIED, M.; KLOCKOW, D.: »Measurements of Biogenic Hydrocarbons and their Atmospheric Degradation in Forests«, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 52, 1993, 29-37.
- HOFFMANN, T.; KAHL, J.; KLOCKOW, D.: »Emission and Degradation of Isoprene and Terpenes: The Contribution of Vegetation to Atmospheric Aerosol Production«, *Anais de Academia Brasileira de Ciencias*, Vol. 68, Supplement 1, 1996, 251-259.
- HOFFMANN, T.; ODUM, J. R.; BOWMAN, F.; COLLINS, D.; KLOCKOW, D.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H.: »Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons«, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26, 1997, 189-222.
- HOLDREN, M. W.; WESTBERG, H. H.; ZIMMERMAN, P.: »Analysis of Monoterpene Hydrocarbons in Rural Atmospheres«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 84, No. C8, 1979, 5083-5088.
- HOPKE, J.; DONATH, J.; BLECHERT, S.; BOLAND, W.: »Herbivore-induced Volatiles: The Emission of Acyclic Homoterpenes from Leaves of *Phaseolus lunatus* and *Zea mays* can be Triggered by a β -Glucosidase and Jasmonic Acid«, *Federation of European Biochemical Societies Letters*, 352, 1994, 146-150.
- HORLACHER, V.: »Orographisch induzierte Sekundärzirkulationen und deren Einfluß auf den Spurenstofftransport«, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1998.
- HUDAK, K. A.; THOMPSON, J. E.: »Subcellular Localization of Secondary Lipid Metabolites Including Fragrance Volatiles in Carnation Petals«, *Plant Physiology*, Vol. 114, 1997, 705-713.
- ISIDOROV, V. A.; ZENKEVICH, I. G.; IOFFE, B. V.: »Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of Forests«, *Atmospheric Environment*, Vol. 19, No. 1, 1985, 1-8.
- JANSON, R.: »Monoterpene Emissions from Scots Pine and Norwegian Spruce«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 98, No. D2, 1993, 2839-2850.
- JENKIN, M. E.; SAUNDERS, S. M.; PILLING, M. J.: »The Tropospheric Degradation of Volatile Organic Compounds: A Protocol for Mechanism Development«, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, No. 1, 1997, 81-104.

- JÜTTNER, F.: »Quantitative Analysis of Monoterpenes and Volatile Organic Pollution Products (VOC) in Forest Air of the Southern Black Forest«, *Chemosphere*, Vol. 17, No. 2, 1988, 309-317.
- JUNKERMANN, W.; POLLE, A.: »Diurnal Fluctuations of Secondary Photooxidants in Air and of Detoxification Systems in the Foliage of Mediterranean Forest Trees«, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, No. SI, 1997, 61-65.
- KAHL, J.: »Labor- und Feldstudien zur Emission biogener Kohlenwasserstoffe von ausgewählten europäischen Pflanzenarten«. Dissertation. Dortmund, 1997.
- KANOFSKI, J. R.; AXELROD, B.: »Singlet Oxygen Production by Soybean Lipooxygenase Isozymes«, *Journal of Biological Chemistry*, 261, 1986, 1099-1104.
- KELLOGG, W. W.: »Aerosols and Global Warming«, *Science*, Vol. 256, 1992, 598.
- KEPPLER, L. D.; NOVACKY, A.: »The Initiation of Membrane Lipid Peroxidation During Bacteria-Induced Hypersensitive Reaction«, *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 30, 1987, 233-245.
- KESSELMEIER, J.; BODE, K.; GERLACH, C.; JORK, E.-M.: »Exchange of Atmospheric Formic and Acetic Acids with Trees and Crop Plants under Controlled Chamber and Purified Air Conditions«, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 10, 1998, 1765-1775.
- KESSELMEIER, J.; SCHÄFER, L.; CICCIOI, P.; BRANCALEONI, E.; CECINATO, A.; FRATTONI, M.; FOSTER, P.; JACOB, V.; DENIS, J.; FUGIT, J. L.; DUTAUD, L.; TORRES, L.: »Emission of Monoterpenes and Isoprene from a Mediterranean Oak Species *Quercus Ilex* L. Measured within the BEMA (Biogenic Emissions in the Mediterranean Area) Project«, *Atmospheric Environment*, Vol. 30, No. 10/11, 1996, 1841-1850.
- KIMMERER, T. W.; KOZLOWSKI, T. T.: »Ethylene, Ethane, Acetaldehyde, and Ethanol Production by Plants under Stress«, *Plant Physiology*, Vol. 69, 1982, 840-847.
- KING, M.: Persönliche Mitteilung, Oxford University, UK, 1998.
- KLESSIG, D. F.; MALAMY, J.: »The Salicylic Acid Signal in Plants«, *Plant Molecular Biology*, 26, 1994, 1439-1458.
- KOCH, T.; BANDEMER, K.; BOLAND, W.: »Biosynthesis of *cis*-Jasmone - A Pathway for the Inactivation and the Disposal of the Plant Stress Hormone Jasmonic Acid to the Gas-Phase«, *Helvetica Chimica Acta*, 1997, Vol. 80, No. 3, 838-850.
- KÖNIG, G.; BRUNDA, M.; PUXBAUM, H.; HEWITT, C. N.; DUCKHAM, S. C.; RUDOLPH, J.: »Relative Contribution of Oxygenated Hydrocarbons to the Total Biogenic VOC Emissions of Selected Mid-European Agricultural and Natural Plant Species«, *Atmospheric Environment*, Vol. 29, No. 8, 1995, 861-874.
- KOLAHGAR, B.: »On the Budget of Hydroxyl Radicals at Schauinsland: The Role of Biogenic Volatile Organic Compounds«. Dissertation, Duisburg, 1998.
- KOLAHGAR, B.; KRAMP, F.; SCHMITZ, T.; VOLZ-THOMAS, A.; BÄUMLE, M. H.: »Measurements of Anthropogenic and Biogenic VOCs at Schauinsland During the SLOPE Campaign«, submitted to *Journal of Geophysical Research*, April 1998.
- KOPPMANN, R.; JOHNEN, F. J.; KHEDIM, A.; RUDOLPH, J.; WEDEL, A.; WIARDS, B.: »The Influence of Ozone on Light Nonmethane Hydrocarbons During Cryogenic Preconcentration«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, No. D6, 1995, 11383-11391.

- KOTZIAS, D.; KONIDARI, C.; SPARTÀ, C.: »Volatile Carbonyl Compounds of Biogenic Origin: Emission and Concentration in the Atmosphere«. In: HELAS, G.; SLANI-NA, J.; STEINBRECHER, R. (Eds.): *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Amsterdam: SPB Academic Publishing, 1997, 67-78, ISBN 90-5103-137-8.
- KUZMA, J.; FALL, R.: »Leaf Isoprene Emission Rate is Dependent on Leaf Development and the Level of Isoprene Synthase«, *Plant Physiology*, 101, 1993, 435-440.
- LAMB, B.; GAY, D.; WESTBERG, H.; PIERCE, T.: »A Biogenic Hydrocarbon Emission Inventory for the U.S.A. Using a Simple Forest Canopy Model«, *Atmospheric Environment*, Vol. 27A, No. 11, 1993, 1673-1690.
- LANGEBARTELS, C.; KERNER, K.; LEONARDI, S.; SCHRAUDNER, M.; TROST, M.; HELLER, W.; SANDERMANN JR., H.: »Biochemical Plant Responses to Ozone: I. Differential Induction of Polyamine and Ethylene Biosynthesis in Tobacco«, *Plant Physiology*, Vol. 95, 1991, 882-889.
- LARSSON, C.; MØLLER, I. M.; WIDELL, S.: »Introduction to the Plant Plasma Membrane - Its Molecular Composition and Organization«. In: LARSSON, C.; MØLLER, I. M. (Eds.): *The Plant Plasma Membrane: Structure, Function and Molecular Biology*. Berlin: Springer Verlag, 1990, 1-15, ISBN-3-540-50836-8.
- LATRASSE, A.; SÉMON, E.; LE QUÉRE, J.-L.: »Composition and Major Odorous Compounds of the Essential Oil of *Bifora radians*, an Aldehyde-Producing Weed«, *Journal of High Resolution Chromatography*, Vol. 14, 1991, 549-553.
- LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M.: *Principles of Biochemistry*. 2. Edition, New York: Worth Publishers, 1993, ISBN 0-87901-711-2.
- LEIBNITZ, E.; STRUPPE, H. G.: *Handbuch der Gaschromatographie*. 3. überarbeitete und stark erweiterte Auflage, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, 1984.
- LEIBROCK, E.; SLEMR, J.: »Method for Measurements of Volatile Oxygenated Hydrocarbons in Ambient Air«, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, No. 20, 1997, 3329-3339.
- LERDAU, M. T.: »Ecological Controls Over Monoterpene Emission from Conifers«. Dissertation. Stanford, CA, USA, 1993.
- LERDAU, M.; GUENTHER, A.; MONSON, R.: »Plant-Production and Emission of Volatile Organic-Compounds«, *Bioscience*, Vol. 47, No. 6, 1997, 373-383.
- LEWINSOHN, E.; GIJZEN, M.; MUZIKA, R. M.; BARTON, K.; CROTEAU, R.: »Oleoresinosis in Grand Fir (*Abies Grandis*) Saplings and Mature Trees«, *Plant Physiology*, 101, 1993, 1021-1028.
- LICHTENTHALER, H. K.; ROHMER, M.; SCHWENDER, J.: »Two Independent Biochemical Pathways for Isopentenyl Diphosphate and Isoprenoid Biosynthesis in Higher Plants«, *Physiologia Plantarum*, Vol. 101, 1997a, 643-652.
- LICHTENTHALER, H. K.; SCHWENDER, J.; DISCH, A.; ROHMER, M.: »Biosynthesis of Isoprenoids in Higher Plant Chloroplasts Proceeds via a Mevalonate Independent Pathway«, *Federation of European Biochemical Societies Letters*, Vol. 400, 1997b, 271-274.
- LIDE, D. R. (Ed.): *Handbook of Chemistry and Physics*. 73rd Edition, Boca Raton: CRC Press, 1992, ISBN-0-84930-473-3.

- LÖBLER, M.; LEE, J.: »Jasmonate Signalling in Barley«, *Trends in Plant Science*, Vol. 3, No. 1, 1998, 8-9.
- LORETO, F.; CICCIOI, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; FABOZZI, C.; TRICOLI, D.: »Evidence of the Photosynthetic Origin of Monoterpenes Emitted by *Quercus Ilex* L. by ^{13}C Labeling«, *Plant Physiology*, 110, 1996, 1317-1322.
- LORIO, P.: »Growth-Differentiation Balance: A Basis for Understanding Southern Pine Beetle-Tree Interactions«, *Forest Ecology and Management*, 14, 1986, 259-273.
- LOUGHRIN, J. H.; HAMILTON-KEMP, T. R.; ANDERSEN, R. A.; HILDEBRAND, D. F.: »Headspace Compounds from Flowers of *Nicotiana tabacum* and Related Species«, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 38, 1990a, 455-460.
- LOUGHRIN, J. H.; HAMILTON-KEMP, T. R.; ANDERSEN, R. A.; HILDEBRAND, D. F.: »Volatiles from Flowers of *Nicotiana sylvestris*, *N. otophora* and *Malus $\times$ domestica*: Headspace Components and Day/Night Changes in their Relative Concentrations«, *Phytochemistry*, Vol. 29, No. 8, 1990b, 2473-2477.
- LOUGHRIN, J. H.; MANUKIAN, A.; HEATH, R. R.; TURLINGS, T. C. J.; TUMLINSON, J. H.: »Diurnal Cycle of Emission of Induced Volatile Terpenoids by Herbivore-Injured Cotton Plants«, *Proceedings of the National Academy of Science USA*, Vol. 91, 1994, 11836-1840.
- LUDWIG, L. J.; KROTKOV, G.: »The Kinetics of Labeling of the Substrate for CO_2 Evolution by Sunflower Leaves in the Light«, *Plant Physiology*, Vol. 42S, 1967, 47.
- LYR, H.; BASANIAK, L.: »Alkenals, Volatile Defense Substances in Plants, their Properties and Activities«, *Acta Phytopathologica Academiae Scientiarum Hungaricae*, Vol. 18, No. 1-3, 1983, 3-12.
- MACDONALD, R. C.; FALL, R.: »Acetone Emission from Conifer Buds«, *Phytochemistry*, Vol. 34, No. 4, 1993a, 991-994.
- MACDONALD, R. C.; FALL, R.: »Detection of Substantial Emissions of Methanol from Plants to the Atmosphere«, *Atmospheric Environment*, Vol. 27A, No. 11, 1993b, 1709-1713.
- MALAMY, J.; CARR, J. P.; KLESSIG, D. F.; RASKIN, I.: »Salicylic Acid: A Likely Signal in the Resistance Response of Tobacco to Viral Infection«, *Science*, 250, 1990, 1002-1004.
- MANN, J.: *Secondary Metabolism*. 2. Edition, Oxford Chemistry Series 33, Oxford: Oxford University Press, 1987, ISBN-0-19-855529-6.
- MARSTON, G.; MCGILL, C. D.; RICKARD, A. R.: »Hydroxyl-Radical Formation in the Gas-Phase Ozonolysis of 2-Methylbut-2-ene«, *Geophysical Research Letters*, Vol. 25, No. 12, 1998, 2177-2180.
- MARTINEZ, R. D.; BUITRAGO, A. A.; HOWELL, N. W.; HEARN, C. H. G.; JOENS, J. A.: »The Near UV Absorption Spectra of Several Aliphatic Aldehydes and Ketones at 300 K«, *Atmospheric Environment*, Vol. 26A, 1992, 785-792.
- MATTHEW, J. A.; GALLIARD, T.: »Enzymic Formation of Carbonyls from Linoleic Acid in Leaves of *Phaseolus Vulgaris*«, *Phytochemistry*, Vol. 17, 1978, 1043-1044.
- MAUCH, F.; KMECL, A.; SCHAFFRATH, U.; VOLRATH, S.; GÖRLACH, J.; WARD, E.; RYALS, J.; DUDLER, R.: »Mechanosensitive Expression of Lipxygenase Gene in Wheat«, *Plant Physiology*, Vol. 114, 1997, 1561-1566.

- MCCALL, P. J.; TURLINGS, T. C. J.; LOUGHRIN, J.; PROVEAUX, A. T.; TUMLINSON, J. H.: »Herbivore-Induced Volatile Emissions from Cotton (*Gossypium hirsutum* L.) Seedlings«, *Journal of Chemical Ecology*, Vol. 20, No. 12, 1994, 3039-3050.
- MCGARVEY, D. J.; CROTEAU, R.: »Terpenoid Metabolism«, *The Plant Cell*, Vol. 7, 1995, 1015-1026.
- McKEEN, S. A.; HSIE, E.-Y.; LIU, S. C.: »A Study of the Dependence of Rural Ozone on Ozone Precursors in the Eastern United States«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 96, No. D8, 1991, 15377-15394.
- MEHLHORN, H.; WELLBURN, A. R.: »Stress Ethylene Formation Determines Plant Sensitivity to Ozone«, *Nature*, 327, 1987, 417-418.
- MÉTRAUX, J. P.; SIGNER, H.; RYALS, J.; WARD, E.; WYSS-BENZ, M.; GAUDIN, J.; RASCHDORF, K.; SCHMID, E.; BLUM, W.; INVERARDI, B.: »Increase in Salicylic Acid at the Onset of Systemic Acquired Resistance in Cucumber«, *Science*, 250, 1990, 1004-1006.
- MEUWLY, P.; MÖLDERS, W.; BUCHALA, A.; MÉTRAUX, J. P.: »Local and Systemic Biosynthesis of Salicylic Acid in Infested Cucumber Plants«, *Plant Physiology*, Vol. 109, 1995, 1107-1114.
- MOHR, H.; SCHOPFER, P.: *Lehrbuch der Pflanzenphysiologie*. 3. Auflage, Berlin: Springer Verlag, 1985, 119, ISBN 3-540-08739-7.
- MONSON, R. K.; FALL, R.: »Isoprene Emission from Aspen Leaves. The Influence of Environment and Relation to Photosynthesis and Photorespiration«, *Plant Physiology*, Vol. 90, 1989, 267-274.
- MÜLLER, J.-F.: »Geographical Distribution and Seasonal Variation of Surface Emissions and Deposition Velocities of Atmospheric Trace Gases«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, No. D4, 1992, 3787-3804.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL: *Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution*. Washington D. C.: National Academy Press, 1991, ISBN: 0-309-04631-9.
- NEMECEK-MARSHALL, M.; MACDONALD, R. C.; FRANZEN, J. J.; WOJCIECHOWSKI, C. L.; FALL, R.: »Methanol Emission from Leaves: Enzymatic Detection and Relation of Methanol Fluxes to Stomatal Conductance and Leaf Development«, *Plant Physiology*, Vol. 108, 1995, 1359-1368.
- NEUBERT, A.; KLEY, D.; WILDT, J.; SEGSCHEIDER, H. J.; FÖRSTEL, H.: »Uptake of NO, NO₂ and O₃ by Sunflower and Tobacco Plants: Dependence on Stomatal Conductivity«, *Atmospheric Environment*, Vol. 27A, No. 14, 1993, 2137-2145.
- NIKI, H.; MAKER, P. D.; SAVAGE, C. M.; BREITENBACH, L. P.; HURLEY, M. D.: »FTIR Spectroscopic Study of the Mechanism for the Gas-phase Reaction between Ozone and Tetramethylethylene«, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 91, No. 4, 1987, 941-946.
- NIST: Massenspektrenbibliothek, U.S. Department of Commerce, 1992.
- NONDEK, L.; RODLER, D. R.; BIRKS, J. W.: »Measurements of Sub-ppbV Concentrations of Aldehydes in a Forest Atmosphere Using a New HPLC Technique«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 26, No. 6, 1992, 1174-1178.
- NULTSCH, W.: *Allgemeine Botanik*. 10. Auflage, Stuttgart: Georg-Thieme-Verlag, 1996, ISBN 3-13-383310-3.

- OCAMPO, C. A.; MOERSCHBACHER, B.; GRAMBOW, H. J.: »Increased Lipxygenase Activity is Involved in the Hypersensitive Response of Wheat Leaf Cells Infected with Avirulent Rust Fungi or Treated with Fungal Elicitor«, *Zeitschrift für Naturforschung C*, 41, 1986, 559-563.
- ODUM, J. R.; HOFFMANN, T.; BOWMAN, F.; COLLINS, D.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H.: »Gas/Particle Partitioning and Secondary Aerosol Formation«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, No. 8, 1996, 2580-2585.
- OHTA, K.: »Emission of Hexenol from Higher Plants«, *Geochemical Journal*, 18, 1984, 135-141.
- OHTA, H.; SHIDA, K.; PENG, Y.-L.; FURUSAWA, I.; SHISHIYAMA, J.; AIBARA, S.; MORITA, Y.: »A Lipxygenase Pathway is Activated in Rice after Infection with the Rice Blast Fungus *Magnaporthe grisea*«, *Plant Physiology*, Vol. 97, No. 1, 1991, 94-98.
- PALEN, E. J.; ALLEN, D. T.; PANDIS, S. N.; PAULSON, S. E.; SEINFELD, J. H.; FLAGAN, R. C.: »Fourier Transform Infrared Analysis of Aerosols Formed in the Photo-Oxidation of Isoprene and β -Pinene«, *Atmospheric Environment*, Vol. 26A, No. 7, 1992, 1239-1251.
- PANDIS, S. N.; HARLEY, R. A.; CASS, G. R.; SEINFELD, J. H.: »Secondary Organic Aerosol Formation and Transport«, *Atmospheric Environment*, Vol. 26 A, No. 13, 1992, 2269-2282.
- PARÉ, P. W.; TUMLINSON, J. H.: »Induced Synthesis of Plant Volatiles«, *Nature*, 385, 1997a, 30-31.
- PARÉ, P. W.; TUMLINSON, J. H.: »De Novo Biosynthesis of Volatiles Induced by Insect Herbivory in Cotton Plants«, *Plant Physiology*, Vol. 114, 1997b, 1161-1167.
- PARÉ, P. W.; TUMLINSON, J. H.: »Cotton Volatiles Synthesized and Release Distal to the Site of Insect Damage«, *Phytochemistry*, Vol. 47, No. 4, 1998, 521-526.
- PAULSON, S. E.; ORLANDO, J. J.: »The Reactions of Ozone with Alkenes: An Important Source of HO_x in the Boundary Layer«, *Geophysical Research Letters*, Vol. 23, No. 25, 1996, 3727-3730.
- PAULSON, S. E.; SEN, A. D.; LIU, P.; FENSKE, J. D.; FOX, M. J.: »Evidence for Formation of OH Radicals from the Reaction of O₃ with Alkenes in the Gas Phase«, *Geophysical Research Letters*, Vol. 24, No. 24, 1997, 3193-3196.
- PELLIZZARI, E. D.; CARPENTER, B. H.; BUNCH, J. E.; SAWICKI, E.: »Collection and Analysis of Trace Organic Vapor Pollutants in Ambient Atmospheres: Thermal Desorption of Organic Vapors from Sorbent Media«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 9, No. 6, 1975, 556-560.
- PELLIZZARI, E. D.; DEMIAN, B.; KROST, K.: »Sampling of Organic Compounds in the Presence of Reactive Inorganic Gases with Tenax GC«, *Analytical Chemistry*, 56, 1984, 793-798.
- PELLIZZARI, E. D.; KROST, K. J.: »Chemical Transformations During Ambient Air Sampling for Organic Vapors«, *Analytical Chemistry*, 56, 1984, 1813-1819.
- PLAGENS, H.; BARNES, I.: Persönliche Mitteilung unveröffentlichter Daten, BUGH-Wuppertal, 1998.

- POLLE, A.; JUNKERMANN, W.: »Inhibition of Apoplastic and Symplastic Peroxidase Activity from Norway Spruce by the Photooxidant Hydroxymethyl Hydroperoxide«, *Plant Physiology*, Vol. 104, No. 2, 1994, 617-621.
- PUXBAUM, H.: »Biogenic Emissions of Alcohols, Ester, Ether and Higher Aldehydes«. In: HELAS, G.; SLANINA, J.; STEINBRECHER, R. (Eds.): *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Amsterdam: SPB Academic Publishing, 1997, 79-99, ISBN 90-5103-137-8.
- RABER, W. H.; MOORTGAT, G. K.: »Photo-Oxidation of Selected Carbonyl Compounds in Air: Methyl Ethyl Ketone, Methyl Vinyl Ketone, Methacrolein and Methyl Glyoxal«. In: BARKER, J. R. (Ed.): *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*. Advanced Series in Physical Chemistry, Vol. 3. Singapore: World Scientific Publishing Co., 1995, 318-373, ISBN 981-02-1868-0.
- RICKAUER, M.; BRODSCHELM, W.; BOTTIN, A.; VÉRONÉSI, C.; GRIMAL, H.; ESQUERRÉ-TUGAYÉ, M. T.: »The Jasmonate Pathway is Involved Differentially in the Regulation of Different Defence Responses in Tobacco Cells«, *Planta*, 202, 1997, 155-162.
- RIEMER, D. D.; MILNE, P. J.; FARMER, C. T.; ZIKA, R. G.: »Determination of Terpenes and Related Compounds in Semi-Urban Air by GC-MSD«, *Chemosphere*, Vol. 28, No. 4, 1994, 837-850.
- ROCHESTER, C. P.; KJELLBOM, P.; LARSSON, C.: »Lipid Composition of Plasma Membranes from Barley Leaves and Roots, Spinach Leaves and Cauliflower Inflorescences«, *Physiologia Plantarum*, 71, 1987, 257-263.
- ROCKEL, P.: »Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen der Stickstoff-Ernährung und dem Stickoxid-Gaswechsel höherer Pflanzen«. Dissertation. Essen, 1993.
- ROCKEL, P.: »Growth and Nitrate Consumption of Sunflowers in the Rhizostat, a Device for Continuous Nutrient Supply to Plants«, *Journal of Plant Nutrition*, Vol. 20, No. 10, 1997, 1431-1447.
- RÖSE, U. S. R.; MANUKIAN, A.; HEATH, R. R.; TUMLINSON, J. H.: »Volatile Semiochemicals Released from Undamaged Cotton Leaves: A Systemic Response of Living Plants to Caterpillar Damage«, *Plant Physiology*, Vol. 111, 1996, 487-495.
- ROSELLE, S. J.: »Effects of Biogenic Emission Uncertainties on Regional Photochemical Modeling of Control Strategies«, *Atmospheric Environment*, Vol. 28, No. 10, 1994, 1757-1772.
- ROSELLE, S. J.; PIERCE, T. E.; SCHERE, K. L.: »The Sensitivity of Regional Modeling to Biogenic Hydrocarbons«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 96, No. D4, 1991, 7371-7394.
- ROY, S.; POUÉNAT, M. L.; CAUMONT, C.; CARIVEN, C.; PRÉVOST, M. C.; ESQUERRÉ-TUGAYÉ, M. T.: »Phospholipase Activity and Phospholipid Patterns in Tobacco Cells Treated with Fungal Elicitor«, *Plant Science*, 107, 1995, 17-25.
- RÜFFER, M.; STEIPE, B.; ZENK, M. H.: »Evidence Against Specific Binding of Salicylic Acid to Plant Catalase«, *Federation of European Biochemical Societies Letters*, 377, 1995, 175-180.

- SANDERMANN (JR.), H.; ERNST, D.; HELLER, W.; LANGEBARTELS, C.: »Ozone: An Abiotic Elicitor of Plant Defense Reactions«, *Trends in Plant Science*, Vol. 3, No. 2, 1998, 47-50.
- SCHÄFER, C.; HORIE, O.; CROWLEY, J. N.; MOORTGAT, G. K.: »Is the Hydroxyl Radical Formed in the Gas-Phase Ozonolysis of Alkenes?«, *Geophysical Research Letters*, Vol. 24, No. 3, 1997, 1611-1614.
- SCHMITZ, T.: »Charakterisierung eines kommerziellen Gaschromatographiesystems bezüglich der Eignung als Feldmeßgerät«. Diplomarbeit. Wuppertal, 1993.
- SCHNITZLER, J.-P.; ARENZ, R.; STEINBRECHER, R.; LEHNING, A.: »Characterization of an Isoprene Synthase from Leaves of *Quercus petraea* (Matuschka) Liebl.«, *Botanica Acta*, 109, 1996, 216-221.
- SCHNITZLER, J.-P.; LEHNING, A.; STEINBRECHER, R.: »Seasonal Pattern of Isoprene Synthase Activity in *Quercus robur* Leaves and its Significance for Modeling Isoprene Emission Rates«, *Botanica Acta*, 110, 1997, 240-243.
- SCHRAUDNER, M.: Persönliche Mitteilung unveröffentlichter Daten, ETH Zürich, Schweiz, 1997.
- SCHRAUDNER, M.; LANGEBARTELS, C.; SANDERMANN, H.: »Changes in the Biochemical Status of Plant Cells Induced by the Environmental Pollutant Ozone«, *Physiologia Plantarum*, Vol. 100, 1997, 274-280.
- SCHÜRMANN, W.; ZIEGLER, H.; KOTZIAS, D.; SCHÖNWITZ, R.; STEINBRECHER, R.: »Emission of Biosynthesized Monoterpenes from Needles of Norway Spruce«, *Naturwissenschaften*, 80, 1993, 276-278.
- SCHUH, G.: Persönliche Mitteilung unveröffentlichter Daten, GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, BioP, Oberschleißheim, 1998.
- SCHUH, G.; HEIDEN, A. C.; HOFFMANN, TH.; KAHL, J.; ROCKEL, P.; RUDOLPH, J.; WILDT, J.: »Emissions of Volatile Organic Compounds from Sunflower and Beech: Dependence on Temperature and Light Intensity«, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Vol. 27, No. 3, 1997, 297-318.
- SCHUH, G.; WILDT, J.; KLEY, D.: »Bestimmung von Emissionsraten pflanzlicher Kohlenwasserstoffe bei Sonnenblumen in Abhängigkeit von Temperatur, Lichtintensität und Streß, insbesondere von der Belastung mit Ozon«. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 3261, 1996, ISSN 0944-2952.
- SESKAR, M.; SHULAEV, V.; RASKIN, I.: »Endogenous Methyl Salicylate in Pathogen-Inoculated Tobacco Plants«, *Plant Physiology*, 116, 1998, 38-392.
- SHAO, M.: Persönliche Mitteilung unveröffentlichter Daten, Forschungszentrum Jülich, ICG-2, 1998.
- SHARAN, M.; TAGUSHI, G.; GONDA, K.; JOUKE, T.; SHIMOSAKA, M.; HAYASHIDA, N.; OKATZAKI, M.: »Effects of Methyl Jasmonate and Elicitor on the Activation of Phenylalanine Ammonia-Lyase and the Accumulation of Scopoletin in Tobacco Cell Cultures«, *Plant Science*, 132, 1998, 13-19.
- SHARKEY, T. D.: »Emission of Low Molecular Mass Hydrocarbons from Plants«, *Trends in Plant Science*, Vol. 1, No. 3, 1996a, 78-82.
- SHARKEY, T. D.: »Isoprene Synthesis by Plants and Animals«, *Endeavour*, 20, 1996b, 74-78.

- SHARKEY, T. D.; LORETO, F.: »Water Stress, Temperature, and Light Effects on the Capacity for Isoprene Emission and Photosynthesis of Kudzu Leaves«, *Oecologia*, 95, 1993, 328-333.
- SHARKEY, T. D.; SINGSAAS, E. L.: »Why Plants Emit Isoprene«, *Nature*, Vol. 374, 1995, 769.
- SHU, Y.; KWOK, E. S. C.; TUAZON, E. C.; ATKINSON, R.; AREY, J.: »Products of the Gas-Phase Reactions of Linalool with OH Radicals, NO₃ Radicals, and O₃«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, No. 3, 1997, 896-904.
- SHULAEV, V.; SILVERMAN, P.; RASKIN, I.: »Airborne Signalling by Methyl Salicylate in Plant Pathogen Resistance«, *Nature*, 385, 1997, 718-721.
- SILVER, G. M.; FALL, R.: »Enzymatic Synthesis of Isoprene from Dimethylallyl Diphosphate in Aspen Leaf Extracts«, *Plant Physiology*, 97, 1991, 1588-1591.
- SIMPSON, D.: »Biogenic Emissions in Europe: 2. Implications for Ozone Control Strategies«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, No. D11, 1995, 22891-22906.
- SINGH, H. B.; SALAS, L. J.: »Measurements of Peroxyacetyl Nitrate (PAN) and Peroxypropionyl Nitrate (PPN) at Selected Urban, Rural and Remote Sites«, *Atmospheric Environment*, Vol. 23, 1989, 231-238.
- SMITH, A. M.; RIGLER, E.; KWOK, E. S. C.; ATKINSON, R.: »Kinetics and Products of the Gas-Phase Reactions of 6-Methyl-5-hepten-2-one and trans-Cinnamaldehyde with OH and NO₃ Radicals and O₃ at 296 ± 2 K«, *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, No. 6, 1996, 1781-1785.
- SONG, W. C.; FUNK, C. D.; BRASH, A. R.: »Molecular Cloning of an Allene Oxide Synthase: A Cytochrome P450 Specialized for the Metabolism of Fatty Acid Hydroperoxides«, *Proceedings of the National Academy of Science USA*, Vol. 90, 1993, 8519-8523.
- STASWICK, P. E.: »Jasmonate, Genes, and Fragrant Signals«, *Plant Physiology*, Vol. 99, 1992, 804-807.
- STAUDT, M.; SEUFERT, G.: »Light-Dependent Emission of Monoterpenes by Holm Oak (*Quercus ilex* L.)«, *Naturwissenschaften*, 82, 1995, 89-92.
- STEINBRECHER, R.; HAUFF, K.; RABONG, R.; STEINBRECHER, J.: »Isoprenoid Emission of Oak Species Typical for the Mediterranean Area: Source Strength and Controlling Variables«, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, No. SI, 1997, 79-88.
- STEINBRECHER, R.; SCHÜRMANN, W.; SCHREINER, A.-M.; ZIEGLER, H.: »Terpenoid Emission from Common Oak (*Quercus robur* L.) and Norway Spruce (*Picea abies* L. Karst.)«. In: SLANINA, J.; ANGELETTI, G.; BEILKE, E.; GUZOT (Eds.): *General Assessment of Biogenic Emissions and Deposition of Nitrogen Compounds, Sulphur Compounds and Oxidants in Europe*. Air Pollution Reference Report No. 47, EUR-15289, Brussels, 1993, 251-259, ISBN 2-87263-095-3.
- STREET, R. A.; DUCKHAM, S. C.; BOISSARD, C.; HEWITT, C. N.: »Biogenic Terpenoid Emissions from Vegetation in Europe. A Contribution to Subproject BIATEX«. In: BORRELL, P. M. et al. (Eds.): *Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere*. The Proceedings of EUROTRAC Symposium '94, The Hague: SPB Academic Publishing, 1994, 480-484.

- STREET, R. A.; DUCKHAM, S. C.; HEWITT, C. N.: »Laboratory and Field Studies of Biogenic Volatile Organic Compound Emissions from Sitka Spruce (*Picea sitchensis* Bong.) in the United Kingdom«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 101, No. D17, 1996, 22799-22806.
- STRÖMVALL, A.-M.; PETERSSON, G.: »Protection of Terpenes against Oxidative and Acid Decomposition on Adsorbent Cartridges«, *Journal of Chromatography*, 589, 1992, 385-389.
- STUMPF, P. K.: »Lipid Metabolism«. In: BONNER, J.; VARNER, J. E. (Eds.): *Plant Biochemistry*. New York: Academic Press, 1965, 322-345.
- SUPELCO (HRSG.): »Carbotrap - An Excellent Adsorbent for Many Airborne Contaminants«, *Supelco GC Bulletin*, 846A, 1986.
- TAKABAYASHI, J.; DICKE, M.; POSTHUMUS, M. A.: »Volatile Herbivore-Induced Terpenoids in Plant-Mite Interactions: Variations Caused by Biotic and Abiotic Factors«, *Journal of Chemical Ecology*, Vol. 20, No. 6, 1994, 1329-1354.
- TENHAKEN, R.; RÜBEL, C.: »Salicylic Acid is Needed in Hypersensitive Cell Death in Soybean but Does not act as Catalase Inhibitor«, *Plant Physiology*, Vol. 115, 1997, 291-298.
- THOMPSON, A. C.; HEDIN, P. A.; GUELDER, R. C.; DAVIS, F. M.: »Corn Bud Essential Oils«, *Phytochemistry*, Vol. 13, 1974, 2029-2032.
- THULKE, O.; CONRATH, U.: »Salicylic Acid has a Dual Role in Activation of Defence-Related Genes in Parsley«, *The Plant Journal*, Vol. 14, No. 1, 1998, 35-42.
- TINGEY, D. T.; MANNING, M.; GROTHAUS, L. C.; BURNS, W. F.: »Influence of Light and Temperature on Monoterpene Emission Rates from Slash Pine«, *Plant Physiology*, Vol. 65, 1980, 797-801.
- TINGEY, D. T.; TURNER, D. P.; WEBER, J. A.: »Factors Controlling the Emissions of Monoterpenes and Other Volatile Organic Compounds«. In: SHARKEY, T. D.; HOLLAND, E. A.; MOONEY, H. A. (Eds.): *Trace Gas Emissions by Plants*. San Diego: Academic Press, 1991, 93-119, ISBN 0-12-639010-X.
- TRAINER, M.; WILLIAMS, E. J.; PARRISH, D. D.; BUHR, M. P.; ALLWINE, E. J.; WESTBERG, H. H.; FEHSENFELD, F. C.; LIU, C. S.: »Models and Observations of the Impact of Natural Hydrocarbons on Rural Ozone«, *Nature*, Vol. 329, 1987, 705-707.
- TURLINGS, T. C. J.; LOUGHRIN, J. H.; MCCALL, P. J.; RÖSE, U. S. R.; LEWIS, W. J.; TUMLINSON, J. H.: »How Caterpillar-Damaged Plants Protect Themselves by Attracting Parasitic Wasps«, *Proceedings of the National Academy of Science USA*, 92, 1995, 4169-4174.
- TURLINGS, T. C. J.; MCCALL, P. J.; ALBORN, H. T.; TUMLINSON, J. H.: »An Elicitor in Caterpillar Oral Secretions that Induces Corn Seedlings to Emit Chemical Signals Attractive to Parasitic Wasps«, *Journal of Chemical Ecology*, Vol. 19, No. 3, 1993, 411-425.
- TURLINGS, T. C. J.; TUMLINSON, J. H.: »Systemic Release of Chemical Signals by Herbivore-Injured Corn«, *Proceedings of the National Academy of Science USA*, Vol. 89, 1992, 8399-8402.

- VICK, B. A.; ZIMMERMAN, D. C.: »Oxidative Systems for Modification of Fatty Acids: The Lipoxygenase Pathway«. IN: STUMPF, P. K.; CONN, E. E. (Eds.): *The Biochemistry of Plants. A Comprehensive Treatise, Vol. 9, Lipids: Structure and Function*. New York: Academic Press, 1987, 53-90, ISBN 0-12-675409-8.
- VOET, D.; VOET, J. G.: *Biochemistry*. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 1995, ISBN 0-471-58651-X.
- VOLZ-THOMAS, A.; RIDLEY, B. A.; ANDREA, M. O.; CHAMEIDES, W. L.; DERWENT, R. G.; GALBALLY, I. E.; LELIEVELD, J.; PENKETT, S. A.; RODGERS, M. O.; TRAINER, M.; VAUGHAN, G.; ZHOU, X. J.: »Tropospheric Ozone«. IN: ALBRITTON, D. L.; WATSON, R. T.; AUCAMP, P. J. (Eds.): *Scientific Assessment of Ozone Depletion*. Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 37, Geneva: World Meteorological Organization (WMO), 1995, 5.1-5.30.
- WEDEL, A.: »Bedeutung flüchtiger organischer Verbindungen aus landwirtschaftlich genutzten Pflanzen für die Chemie der Atmosphäre«. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 3465, 1997, ISSN 0944-2952.
- WEILER, E. W.: »Octadecanoid-Derived Signaling Molecules Involved in Touch Perception in a Higher Plant«, *Botanica Acta*, 106, 1993, 2-4.
- WEILER, E. W.: »Octadecanoid-Mediated Signal Transduction in Higher Plants«, *Naturwissenschaften*, 84, 1997, 340-349.
- WILDERMUTH, M. C.; FALL, R.: »Light-Dependent Isoprene Emission«, *Plant Physiology*, 112, 1996, 171-182.
- WILDT, J.; KLEY, D.; ROCKEL, A.; ROCKEL, P.; SEGSCHEIDER, H. J.: »Emission of NO from Several Higher Plant Species«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 102, No. D5, 1997, 5919-5927.
- WILLIAMS, E. J.; HUTCHINSON, G. L.; FEHSENFELD, F. C.: »NO_x and N₂O Emissions from Soil«, *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 6, No. 4, 1992, 351-388.
- WINER, A. M.; AREY, J.; ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M.; LONG, W. D.; MORRISON, C. L.; OLSZYK, D. M.: »Emission Rates of Organics from Vegetation in California's Central Valley«, *Atmospheric Environment*, Vol. 26A, No. 14, 1992, 2647-2659.
- YALPANI, N.; LEÓN, J.; LAWTON, M. A.; RASKIN, I.: »Pathway of Salicylic Acid Biosynthesis in Healthy and Virus-Inoculated Tobacco«, *Plant Physiology*, Vol. 103, 1993, 315-321.
- YOKOUCHI, Y.; AMBE, Y.: »Factors Affecting the Emission of Monoterpenes from Red Pine (*Pinus densiflora*)«, *Plant Physiology*, Vol. 75, 1984, 1009-1012.
- YOKOUCHI, Y.; MUKAI, H.; NAKAJIMA, K.; AMBE, Y.: »Semi-Volatile Aldehydes as Predominant Organic Gases in Remote Areas«, *Atmospheric Environment*, Vol. 24A, No. 2, 1990, 439-442.
- YORK, D.: »Least-Squares Fitting of a Straight Line«, *Canadian Journal of Physics*, 44, 1966, 1079-1086.
- ZEIDLER, J. G.; LICHTENTHALER, H. K.; MAY, H. U.; LICHTENTHALER, F. W.: »Is Isoprene Emitted by Plants Synthesized via the Novel Isopentenyl Pyrophosphate Pathway«, *Zeitschrift für Naturforschung C - A Journal of Biosciences*, 1997, Vol. 52, No. 1-2, 15-23.

- ZHANG, S.-H.; SHAW, M.; SEINFELD, J. H.; FLAGAN, R. C.: »Photochemical Aerosol Formation from α -Pinene and β -Pinene«, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, No. D18, 1992, 20717-20729.
- ZHUANG, H.; HAMILTON-KEMP, T. R.; ANDERSON, R. A.; HILDEBRAND, D. F.: »The Impact of Alteration of Polyunsaturated Fatty Acid Levels on C₆-Aldehyde Formation of *Arabidopsis thaliana* Leaves«, *Plant Physiology*, Vol. 111, 1996, 805-812.
- ZOOK, M.; HOHN, T.; BONNEN, A.; TSUJI, J.; HAMMERSCHMIDT, R.: »Characterization of Novel Sesquiterpenoid Biosynthesis in Tobacco Expressing a Fungal Sesquiterpene Synthase«, *Plant Physiology*, 112, 1996, 311-318.

17 Anhang

17.1 Erläuterungen und Dokumentation der Daten sowie Formeln und Tabellen

17.1.1 Enzymatischer Abbau von Fettsäuren

17.1.1.1 α -Oxidation

Unter α -Oxidation oder Decarboxylierung versteht man eine Kettenverkürzung um ein C-Atom. So entstehen aus C_n -Fettsäuren C_{n-1} Alkanale und CO_2 . Ein solcher Abbau konnte am Enzymsystem der Gurke nachgewiesen werden (GALLIARD & MATTHEW, 1976). Demnach ist die Produktbildung von der Verfügbarkeit des Coenzym NAD^+ (Nikotinamid Adenin Dinukleotid; NAD^+ oxidiert Alkohole in biologischen Systemen zu Aldehyden) abhängig. Das Hauptprodukt der α -Oxidation von Palmitinsäure (16:0) in Abwesenheit von NAD^+ ist Pentadecanal. Die Zugabe von NAD^+ führt zu einer homologen Reihe von n-Alkanalen mit folgenden Konzentrationsverhältnissen: $C_{15} > C_{14} > C_{13} > C_{12}$. Die α -Oxidation von 16:0 in Abwesenheit von NAD^+ liefert auch Pentadecanol und auch hier sind kleinere Homologe durch NAD^+ -Zugabe zugänglich. Die Substratspezifität des Enzymsystems untersuchten GALLIARD UND MATTHEW (1976) an ^{14}C -markierten Fettsäuren, indem sie die Bildung des bei der α -Oxidation gebildeten $^{14}CO_2$ verfolgten. Die Ergebnisse zur Substratspezifität des α -Oxidations-Enzymsystems gibt Tabelle 17.1 wieder.

Tabelle 17.1: Substratspezifität des α -Oxidationssystems der Gurke anhand der $^{14}CO_2$ -Produktion aus ^{14}C -markierten Fettsäuren während der Oxidation innerhalb von 60 Minuten (nach GALLIARD & MATTHEW, 1976).

Substrat		$^{14}CO_2$ -Produktion (%)	
		Experiment 1	Experiment 2
Laurinsäure	(12:0)	4	7
Myrstinsäure	(14:0)	63	47
Palmitinsäure	(16:0)	30	20
Stearinsäure	(18:0)	4	3
Ölsäure	(18:1)	51	65
Linolsäure	(18:2)	38	48
Linolensäure	(18:3)	41	56

Demnach wirkt die α -Oxidation im Gegensatz zur Lipoxygenase auch an gesättigten Fettsäuren. Auch STUMPF (1965) beschreibt die Spezifität des α -Oxidations-Enzymsystems und einen Abbau nur von C_{13} - bis C_{18} -Fettsäuren durch eine Zweischritt-Enzymsequenz, wie sie in Abbildung 17.1 dargestellt ist.

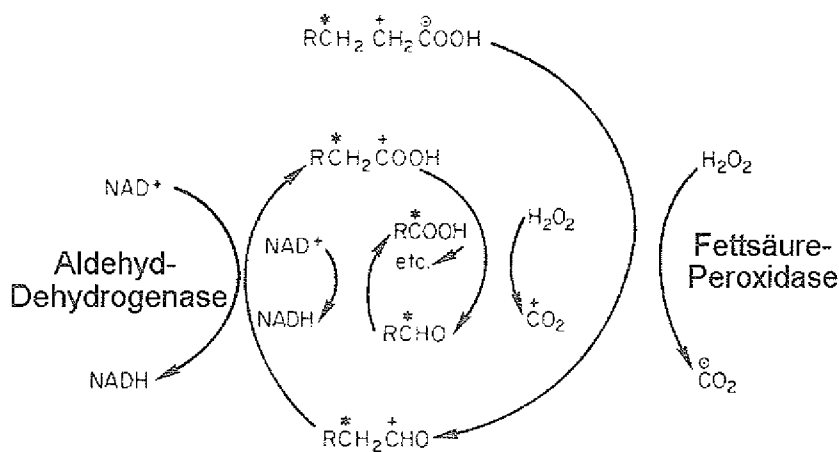


Abbildung 17.1: Fettsäure-Abbau durch das α -Oxidations-Enzymsystem (nach STUMPF, 1965).

Er beschreibt eine Fettsäure-Peroxidase sowie eine Aldehyd-Dehydrogenase für langkettige Aldehyde, die NAD⁺ benötigt. Desweiteren wird von Peroxidasen ständig H₂O₂ benötigt (z. B. STUMPF, 1965), das z. B. aus der Oxidation von Glycolsäure resultiert. GALLIARD UND MATTHEW (1976) zeigten, daß dieses Enzymsystem, wie auch die LOX, Sauerstoff benötigt und schlossen aus Inhibierungsversuchen auch hier auf eine Beteiligung eines Metalls am Enzymsystem.

17.1.1.2 β -Oxidation

Im Gegensatz zur α -Oxidation, die erst Bedeutung erlangt, wenn die β -Oxidation sterisch gehemmt ist, ist die β -Oxidation der generelle Abbauweg von Fettsäuren in Pflanzen (STUMPF, 1965; GURR & HARWOOD, 1991). Die β -Oxidation liefert in einem 4-Schritt-Prozeß unter Abspaltung von jeweils zwei C-Atomen letztendlich Acetyl-Coenzym A (Acetyl-CoA). Die Spaltung der relativ stabilen C-C-Bindung wird durch Anlagerung von Acetyl-CoA durch Fettsäure-Thiokinase (auch Acyl-CoA-Synthetase genannt) an die Fettsäure erleichtert (LEHNINGER ET AL., 1993).

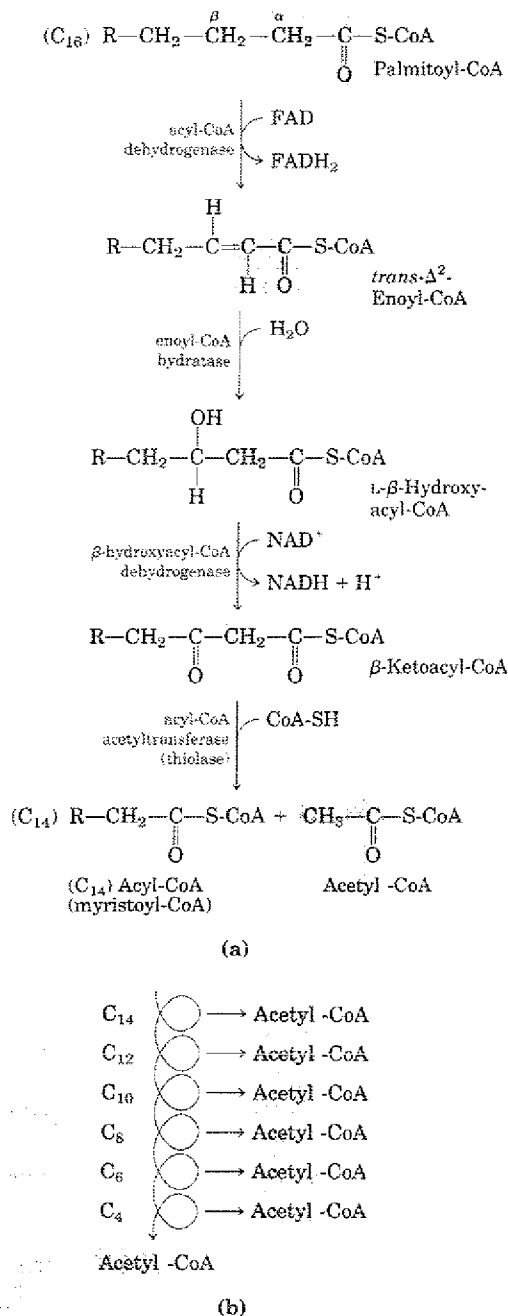


Abbildung 17.2: Grundzüge des β -Oxidations-Enzymsystems (aus LEHNINGER ET AL., 1993).

Am Enzymsystem sind vier Enzyme beteiligt (STUMPF, 1965; VOET & VOET, 1995). Dies sind nach Abbildung 17.2a:

Die Acyl-CoA-Dehydrogenase, die eine α , β -Doppelbindung erzeugt.

Die Enoyl-CoA-Hydratase, die eine Wasseranlagerung zum 3-L-Hydroxyacyl-CoA katalysiert.

Die β -Hydroxyacyl-Dehydrogenase die daraus β -Ketoacyl-CoA erzeugt und β -Ketoacyl-Thiolase (oder -acetyltransferase), die schließlich Acetyl-CoA und ein um zwei C-Atome vermindertes Acyl-CoA freisetzt.

Bei jedem Durchlaufen des Prozesses entsteht ein Acetyl-CoA (s. Abbildung 17.2b am Beispiel der Palmitinsäure). Der Prozeß läuft sowohl an gesättigten als auch an ungesättigten Fettsäuren ab. Im Falle der einfach ungesättigten Fettsäuren wird jedoch ein weiteres Enzym benötigt (LEHNINGER ET AL., 1993; VOET & VOET, 1995). Dies ist die Enoyl-CoA-Isomerase, die bei Erreichen der Doppelbindung in Position Δ^3 (das Symbol Δ bezeichnet die Stellung der Doppelbindung bei Zählung ab der funktionellen Gruppe) nach Durchlaufen einer entsprechenden Anzahl von β -Oxidationszyklen, die *cis*-Doppelbindung in eine *trans*-Doppelbindung umwandelt. Dies ist notwendig, da die Enoyl-CoA-Hydratase nur *trans*- Δ^2 -CoA-Ester verarbeiten kann.

Im Falle mehrfach ungesättigter Fettsäuren ist eine weitere Reduktase nötig, die ebenfalls beim Erreichen der Doppelbindung in Position Δ^3 nach einer entsprechenden Anzahl β -Oxidationszyklen tätig wird.

Bei den C₁₈-Fettsäuren verbleibt jetzt eine cis- Δ^3 , cis- Δ^6 -Konfiguration. Diese cis- Δ^3 -Konfiguration kann durch die Enoyl-CoA-Hydratase (s. o.) nicht verarbeitet werden. Erst die gleichzeitige Verarbeitung durch Enoyl-CoA-Isomerase und 2,4-Dienoyl-CoA-Reduktase ermöglicht nun den weiteren Abbau durch die β -Oxidation.

SHARKEY (1996a) diskutiert die Freisetzung von Aceton aus Fetten durch das β -Oxidations-Enzymsystem. Demnach entsteht das Aceton aus Acetoacetat entweder durch spontane Decarboxylierung oder ein Enzym. In Tieren entstehen solche Ketonkörper, zu denen das Aceton gehört, bei einem Überschuß an Acetyl-CoA, wie er häufig bei Fettabbau-Prozessen auftritt (*SHARKEY*, 1996a; 1996b).

17.1.2 Bildung von Carbonylverbindungen durch Gasphasenreaktionen

Die folgende Tabelle 17.2 stellt beobachtete Carbonylverbindungen und ihre Ausbeuten bei der Reaktion von VOCs mit atmosphärischen Oxidantien und der Photolyse zusammen.

Tabelle 17.2: Ausbeuten [%] von Carbonylverbindungen bei der Reaktion von Oxidantien mit VOCs und der Photolyse der VOCs.

Substanz	Oxidans	Carbonylprodukt	Ausbeute	Quelle
Propen	O ₃	Formaldehyd	0,60	<i>GUTBROD ET AL.</i> , 1997a
		Acetaldehyd	0,43	
	NO ₃	Formaldehyd	0,08	<i>BARNES ET AL.</i> , 1990
		Acetaldehyd	0,12	
1-Buten	O ₃	Formaldehyd #	0,130	<i>GROSJEAN ET AL.</i> , 1994
		Ameisensäure #	0,159	
		Acetaldehyd #	0,146	
		Propanal #	0,260	
	NO ₃	Formaldehyd	0,11	<i>BARNES ET AL.</i> , 1990
		Propanal	0,12	
(Z)-Buten	O ₃	Acetaldehyd	0,94	<i>GUTBROD ET AL.</i> , 1997a
(E)-Buten	O ₃	Acetaldehyd	0,95	<i>GUTBROD ET AL.</i> , 1997a
(E)-2-Buten	O ₃	Formaldehyd #	0,049	<i>GROSJEAN ET AL.</i> , 1994
		Acetaldehyd #	0,710	
		Essigsäure #	0,096	
	NO ₃	Acetaldehyd	0,70	<i>BARNES ET AL.</i> , 1990
		Formaldehyd #	0,072	
		Ameisensäure #	0,127	
1,3-Butadien	O ₃	Formaldehyd	0,12	<i>BARNES ET AL.</i> , 1990
		Propanal	0,12	
	NO ₃	Formaldehyd	0,23	<i>GROSJEAN & GROSJEAN</i> , 1995
		Formaldehyd	0,23	
(Z)-/(E)-2-Buten-1-ol	O ₃	Formaldehyd	0,23	<i>GROSJEAN & GROSJEAN</i> , 1995
(±)-3-Buten-2-ol	O ₃	Acetaldehyd	0,64	<i>GROSJEAN & GROSJEAN</i> , 1995
		Formaldehyd	0,44	
		Acetaldehyd	0,19	
		Aceton	0,02	
<i>trans</i> -2-Butenal	O ₃	Formaldehyd	0,08	<i>GROSJEAN & GROSJEAN</i> , 1997b
		Acetaldehyd	0,42	
		Aceton	0,02	
2-Methylpropen	O ₃	Formaldehyd #	0,310	<i>GROSJEAN ET AL.</i> , 1994
		Ameisensäure #	0,156	
		Acetaldehyd	0,42	

17.1 Erläuterungen und Dokumentation der Daten sowie Formeln und Tabellen

Substanz	Oxidans	Carbonylprodukt	Ausbeute	Quelle
1-Penten	NO ₃	Aceton #	0,271	BARNES ET AL., 1990
		Formaldehyd	0,80	
		Aceton	0,85	
	O ₃	Formaldehyd	0,595	ATKINSON ET AL., 1995b
		Butanal	0,541	
	O ₃	Formaldehyd	0,505	GROSJEAN & GROSJEAN, 1996
		Propanal	0,117	
		Butanal	0,496	
	O ₃	Formaldehyd	0,49	GROSJEAN & GROSJEAN, 1997b
		Propanal	0,112	
2-Methyl-1-Buten	O ₃	Butanal	0,55	GROSJEAN ET AL., 1994
		Formaldehyd #	0,111	
		Ameisensäure #	0,166	
		Acetaldehyd #	0,147	
		2-Butanon #	0,220	
2-Methyl-2-Buten	O ₃	Formaldehyd #	0,072	GROSJEAN ET AL., 1994
		Acetaldehyd #	0,460	
		Essigsäure #	0,060	
		Aceton #	0,350	
		Butanal	0,195	
Cyclopenten	O ₃	Butanal	0,120	ATKINSON ET AL., 1995b
	O ₃	Butanal	0,120	GROSJEAN & GROSJEAN, 1996
Isopren	O ₃	Formaldehyd	0,90	GROSJEAN ET AL., 1993c
		Acetaldehyd	0,035	
		Methacrolein	0,44	
		Methylvinylketon	0,17	
		Formaldehyd	0,55	
	O ₃	Methacrolein	0,30	GUTBROD ET AL., 1997a
		Methylvinylketon	0,20	
		Formaldehyd	0,11	
	NO ₃ hv/NO	Formaldehyd	0,50	BARNES ET AL., 1990 GROSJEAN ET AL., 1993c
		Acetaldehyd	0,04	
1-Penten-3-ol		Methacrolein	0,31	GROSJEAN & GROSJEAN, 1995
		Methylvinylketon	0,22	
		Formaldehyd	0,34	
		Formaldehyd	0,34	
(Z)-2-Penten-1-ol		Propanal	0,12	GROSJEAN & GROSJEAN, 1995
		Formaldehyd	0,07	
1-Penten-3-on	O ₃	Acetaldehyd	0,08	GROSJEAN ET AL., 1996
		Propanal	0,51	
		Formaldehyd	0,548	
		Acetaldehyd	0,097	
2-Methyl-3-Buten-2-ol	O ₃	Formaldehyd	0,44	GROSJEAN, 1995
		Acetaldehyd	0,19	
	O ₃	Formaldehyd	0,36	GROSJEAN & GROSJEAN, 1995
1-Hexen	O ₃	Acetaldehyd	0,01	ATKINSON ET AL., 1995b
		Aceton	0,23	
		Formaldehyd	0,575	
	O ₃	Pentanal	0,518	GROSJEAN & GROSJEAN, 1996
		Formaldehyd	0,501	

Substanz	Oxidans	Carbonylprodukt	Ausbeute	Quelle
2,3-Dimethyl-1-Buten	O ₃	Butanal	0,043	ATKINSON ET AL., 1995b
		Pentanal	0,536	
		Formaldehyd	0,776	
		3-Methyl-2-Butanon	0,391	
		Formaldehyd	0,663	
2,3-Dimethyl-2-Buten	O ₃	Aceton	0,215	GROSJEAN & GROSJEAN, 1996
		3-Methyl-2-Butanon	0,369	
		Formaldehyd #	0,119	
		Aceton #	0,880	
		Aceton	1,03	
2-Ethyl-1-Buten	O ₃	Formaldehyd #	0,407	GUTBROD ET AL., 1997a GROSJEAN ET AL., 1994
		Acetaldehyd #	0,392	
		3-Pentanon #	0,178	
		Acetaldehyd	0,131	
		Propanal	0,587	
(Z)-3-Hexenol	O ₃	Acetaldehyd	0,109	GROSJEAN ET AL., 1996
trans-2-Hexenal	O ₃	Propanal	0,067	ATKINSON ET AL., 1995b
		Butanal	0,527	
		Formaldehyd	0,533	
		Hexanal	0,582	
		Formaldehyd	0,511	
1-Hepten	O ₃	Pentanal	0,056	GROSJEAN & GROSJEAN, 1996
		Hexanal	0,512	
		5-Acetylpentanal *	0,100	
		Formaldehyd	0,040	
		Formaldehyd	0,040	
1-Methyleyclohexen	O ₃	2-Hexanon	0,298	GROSJEAN & GROSJEAN, 1997a
		Formaldehyd	0,196	
		Aceton	0,861	
		2-Methyl-2-Propanal	0,519	
		Formaldehyd	0,527	
2,4-Dimethyl-2-Penten	O ₃	Heptanal	0,302	ATKINSON ET AL., 1995b
		Aceton	0,706	
		Aceton	0,038	
		Formaldehyd	0,282	
		Aceton	0,036	
6-Methyl-5-Hepten-2-on	O ₃	Formaldehyd	0,187	GROSJEAN & GROSJEAN, 1997a
		Acetaldehyd	0,335	
		Propanal	0,05	
		Acetaldehyd	0,05	
		Acetaldehyd	0,05	
2,4-Dimethyl-3-Hexen	O ₃	Propanal	0,76	GROSJEAN & GROSJEAN, 1997b
		Acetaldehyd	0,039	
		Propanal	0,102	
		Butanal	0,473	
		Pinonaldehyd	0,19	
(Z)-3-Hexenylacetat	O ₃	Pinonaldehyd	0,28	HAKOLA ET AL., 1994
		Camphenilol	0,36	
		Sabinaketon	0,50	
		Sabinaketon	0,17	
		Formaldehyd	0,42	
trans-2-Hexenylacetat	O ₃	Formaldehyd	0,42	GROSJEAN ET AL., 1993d
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
α-Pinen	O ₃	Formaldehyd	0,42	GROSJEAN ET AL., 1993d
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
Camphen	O ₃	Formaldehyd	0,42	GROSJEAN ET AL., 1993d
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
Sabinen	O ₃	Formaldehyd	0,42	GROSJEAN ET AL., 1993d
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
β-Pinen	O ₃	Formaldehyd	0,42	GROSJEAN ET AL., 1993d
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	
		Formaldehyd	0,42	

Substanz	Oxidans	Carbonylprodukt	Ausbeute	Quelle
D-Limonen	O ₃	Nopinon	0,22	HAKOLA ET AL., 1994
		Nopinon	0,23	
	OH	Nopinon	0,27	HAKOLA ET AL., 1994
	O ₃	Formaldehyd	0,10	GROSJEAN ET AL., 1993d
		4-Acetyl-Methyl-Cyclohexan	0,02	
β-Phellandren	O ₃	4-Acetyl-Methyl-Cyclohexan	≤ 0,04	HAKOLA ET AL., 1994
	OH	4-Acetyl-Methyl-Cyclohexan	0,20	HAKOLA ET AL., 1994
	O ₃	4-Isopropyl-2-Cyclohexenon	0,29	HAKOLA ET AL., 1994
	OH	4-Isopropyl-2-Cyclohexenon	0,29	HAKOLA ET AL., 1994
		4-Methyl-3-Cyclohexenon	0,40	HAKOLA ET AL., 1994
Terpinolen	O ₃	4-Methyl-3-Cyclohexenon	0,26	HAKOLA ET AL., 1994
Linalool	O ₃	Formaldehyd	0,360	SHU ET AL., 1997
		Aceton	0,211	
	O ₃	Formaldehyd	0,014	GROSJEAN & GROSJEAN, 1997b
		Aceton	0,28	
	OH	Aceton	0,505	SHU ET AL., 1997
trans-Caryophyllen		6-Methyl-5-Hepten-2-on	0,068	
	NO ₃	Aceton	0,225	SHU ET AL., 1997
	O ₃	Formaldehyd	0,80	GROSJEAN ET AL., 1993d

* = vermutlich

= GROSJEAN ET AL. (1994) weisen in einer Korrektur daraufhin, daß alle Ausbeuten für Carbonyle bis auf die für 2-Ethyl-1-Buten zu gering sind, da festgestellt wurde, daß die Erfassung mit der DNPH-Methode bei geringer relativer Luftfeuchte ineffizient ist (vgl. Bemerkung in ATKINSON ET AL., 1995).

17.1.3 Erfassbare Verbindungen und relativer Vergleich über den Koväts-Index

Der KOVÄTS-Index dient dem Vergleich oder der Übertragung von RTs die mit verschiedenen GC-Systemen gemessen wurden. Dabei dienen die auf unterschiedlichen Systemen gemessenen n-Alkane als Bezugskomponenten, wobei je zwei n-Alkane die RTs der interessierenden Komponenten einschließen (z. B. LEIBNITZ & STRUPPE, 1984). Die Formel zur Bestimmung des KOVÄTS-Index (*I*) gibt Gleichung 17.1:

$$I_i = 100 \frac{\log RT_i - \log RT_z}{\log RT_{z+1} - \log RT_z} + 100z \quad (17.1)$$

Indexerläuterung:

i = Interessierende Komponente*z* = Anzahl C-Atome des n-Alkans vor Komponente *i**z* + 1 = Anzahl C-Atome des n-Alkans nach Komponente *i*

Die erhaltenen substanzspezifischen Indizes gelten insbesondere für isotherme Trennungen und sind dann nur noch von der stationären Phase abhängig. Bei der Nutzung von Temperaturprogrammen müssen Korrekturfaktoren eingeführt werden. Als relativer Vergleich und zur Stützung der Identifizierung, kann aber ein solcher Vergleich nicht korrigierter Kovats-Indizes herangezogen werden.

Tabelle 17.3: Übersicht über die Siedepunkte (bp; z. T. sind Schmelzpunkte mp angegeben) und RTs der mit dem GC/MS auf 2 verschiedenen Trennsäulen (BPX-5, RTX-5) identifizierbaren und vorläufig identifizierten Substanzen (kursiv gedruckt) sowie ein Vergleich mit Literaturdaten anhand des KOVATS-Indizes für eine DB-5-Säule (ADAMS, 1989). Die kursiv gedruckten RTs für die BPX-5-Säule sind durch Injektionen über einen Split/Splitlos-Injektor erhalten worden und über den KOVATS-Index auf die RT des Kaltaufgabesystems umgerechnet worden. Die n-Alkane, die als Bezugskomponenten dienen, sind fett gedruckt.

Substanz	bp [°C]	RT BPX-5 [min]	BPX-5 ^a Index	RTX-5 ^b Index	DB-5 ^c Index
n-Pentan		4,28	500,0		
Aceton		4,43	510,1		
Isopren	33,5	4,50	514,8		
n-Hexan		6,01	600,0		
Butanal					
2-Butanon		6,39	615,1		
<i>Chloroform</i>		7,29	647,6		
Benzol		8,29	679,2		
1-Hepten	94				
2-Pentanon	101,5				
n-Heptan	98	9,02	700,0	700,0	
Pentanal	101,5	9,47	714,4		
2,5-Dimethylfuran	92,5	9,61	718,9		
Toluol	111	12,10	787,1		
Octadeuterotoluol		12,15	788,3		
1-Hexen-3-ol	134,5	12,27	791,3		
1-Octen	121,5	12,41	794,6		
n-Octan	124	12,64	800,0	800,0	800,0
2-Hexanon	127	12,71	801,9		888,6
3-Hexanol	135	12,94	808,5		
2-Hexanol	138,5	13,07	812,0		
Hexanal	120	13,20	815,6	800,8	
2,4-Dimethyl-3-Pentanol		14,53	850,2		
(E)-3-Hexen-1-ol	61,5 ₁₂	15,14	864,8		
(Z)-3-Hexen-1-ol	156	15,42	871,4	859,2	851,8
5-Hexen-1-ol	56 ₁₁	15,62	876,1		
(E)-2-Hexen-1-ol	147	15,73	878,5	856,9	849,7
(E)-2-Hexen-1-ol	159	15,74	878,7		
1-Hexanol	157	15,82	880,5		865,1
(Z)-2-Hexen-1-ol	158	15,90	882,4		
(E)-4-Hexen-1-ol	159,5	15,97	883,9		
Ethylbenzol	136	16,03	885,3		
1-Nonen	146,5	16,41	893,8		
p-Xylol	138	16,55	896,8		
m-Xylol	139	16,58	897,4		
n-Nonan		16,70	900,0	900,0	900,0
2-Heptanon	150,5	16,82	902,8		
(Z)-4-Heptenal		17,44	916,6		
o-Xylol	144	17,54	918,7		
Styrol	145	17,54	918,7		
Heptanal	41 ₁₁	17,60	920,0		
2,6-Dimethyloctan	155	18,35	935,8		
(E,E)-2,4-Hexadienal	171,5	18,52	939,4		
<i>α-Thujen</i>		18,58	940,7		
Cumol	152,5	18,85	946,2		
Tricyclen	mp 65	18,88	946,8	923,1	925,9
5-Methyl-3-Heptanon	158,5	19,03	949,9		
<i>α</i> -Pinen	155	19,33	955,7	935,4	938,5
Camphen	158	20,40	976,3	949,4	952,3
Propylbenzol	159	20,50	978,1		
(E)-2-Heptenal	90,5 ₅₀	20,60	979,9		
3-Ethyltoluol	159	20,88	985,1		

17.1 Erläuterungen und Dokumentation der Daten sowie Formeln und Tabellen

Substanz	bp [°C]	RT BPX-5 [min]	BPX-5 ^a Index	RTX-5 ^b Index	DB-5 ^c Index
Deuterodecan		21,00	987,3		
(1S,3R)-4-Caren		21,05	988,2		
4-Ethyltoluol	161	21,07	988,6		
1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)	164	21,25	991,8		
(1S)-(-)-(E)-Pinan	166	21,27	992,2		972,3
Sabinen	163	21,27	992,2	975,0	975,7
1-Octen-3-ol	175	21,30	992,7		978,0
1-Decen	169	21,39	994,4		991,7
6-Methyl-5-Hepten-2-on	56,5 ₁₀	21,54	997,0		
Myrcen	167	21,56	997,4	991,0	991,7
3-Octanon	167,5	21,61	998,2		985,8
n-Decan	174	21,71	1000,0	1000,0	1000,0
(1R)-(+)-(E)-Isolimonen	165,5	21,71	1000,0		
β-Pinen	166	21,78	1001,8	979,2	979,7
2-Ethyltoluol	164	21,82	1002,8		
3-Octanol	76	22,08	1009,2	994,4	993,8
(Z)-3-Hexenylacetat	76 ₂₃	22,43	1017,8		
2-Caren	167,5	22,50	1019,5		1001,7
Octanal	168	22,53	1020,2	1004,3	1001,7
Hexylacetat	168	22,56	1020,9		1008,6
?-Methylstyrol (Nebenkomponente in 4-)		22,66	1023,4		
1,2,4-Trimethylbenzol	169	22,69	1024,1		
(E)-2-Hexenylacetat	165,5	22,75	1025,4		
4-Methylstyrol	60 ₁₂	22,92	1029,7		
α-Phellandren	172	22,92	1029,6	1008,8	1006,3
1-Decin	174	22,93	1029,9		
1,4-Cineol	173	22,99	1031,2		1016,3
3-Caren	171	23,00	1031,5	1016,5	1011,4
Isobutylbenzol	170 ₇₃₆	23,02	1032,0		
2-Propyl-1-Pentanol	81 ₁₂	23,09	1033,6		
α-Terpinen	176	23,35	1039,7	1024,4	1018,5
(E),(E)-2,4-Heptadienal	84	23,42	1041,3		
p-Cymol	176,5	23,77	1049,5		1025,9
1,2,3-Trimethylbenzol	175,5	23,91	1052,5		
Limonen	177	23,95	1053,5	1038,7	1031,1
Ocimenquintoxid		24,05	1055,7		
β-Phellandren		24,12	1057,4		
Eucalyptol	178	24,31	1061,7	1041,5	1033,2
1,4-Diethylbenzol	182	25,18	1080,8		
γ-Terpinen	182	25,19	1081,1	1069,0	1061,9
1,2-Diethylbenzol	183,5	25,32	1083,8		
Salicylaldehyd	79,5 ₁₁	25,47	1087,1		
1-Undecen	193	25,81	1094,4		
n-Undecan	195	26,08	1100,0	1100,0	1100,0
p-Cresol (4-Methylphenol)	mp 33,5	26,20	1103,3		1072,1
2-Nonanon	73 ₁₀	26,28	1105,6		1091,3
Terpinolen	184	26,32	1106,6		1088,9
Linalool	197	26,68	1116,4	1103,7	1098,4
Ipsenol	200	26,81	1119,9		1097,3
(Z)-6-Nonenal	87 ₁₉	26,94	1123,4		
Nonanal	185	26,99	1124,7	1106,1	1103,3
Unbekanntes BOVOC (in Thujon-Standard enthalten)		27,02	1125,5		
Fenchon	193	27,08	1127,1	1095,8	1087,7
α-Pinen-Oxid	102,5 ₅₀	27,22	1130,8		1096,1
(+)-Rosenoxid (Isomer I; vermutlich (Z)-?)		27,22	1130,9		1109,5
Adamantan	mp 270	27,47	1137,3		
Ocimen		27,48	1137,6		
Thujon (Isomer I; vermutlich α?)	86 ₁₇	27,63	1141,4		1102,3
Tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]decan	193 ₇₆₉	27,69	1143,1	1099,3	
Alloocimen	193	27,71	1143,6		

Substanz	bp [°C]	RT BPX-5 [min]	BPX-5 ^a Index	RTX-5 ^b Index	DB-5 ^c Index
(+)-Rosenoxid (Isomer II; vermutlich (E)-?)		28,00	1151,0		1121,9
1,2,3,5-Tetramethylbenzol (Isodurool)	197	28,01	1151,4		
Thujon (Isomer II; vermutlich β?)	86 ₁₇	28,07	1152,8		1111,7
neo-Alloocimen	197	28,10	1153,5		
(+)-(Z)-Limonen-1,2-Epoxid		28,29	1158,6		1134,1
Fenchol	mp 44	28,30	1158,8	1123,6	
4-Acetyl-1-Methyl-Cyclohexen	205,5	28,38	1160,9		
(R)-(+)-Citronellal	207	28,55	1165,1		1153,7
(E,E)-2,6-Nonadienal	57 _{0,6}	29,01	1176,7		
(-)-(E)-Pinocarveol		29,05	1177,5		1139,6
(-)-Isopulegol		29,07	1178,0		1146,3
(E)-2, (Z)-6-Nonadienal	94,5 ₁₈	29,14	1179,8		
(1S)-(Z)-Verbenol		29,15	1180,0	1152,3	1140,9
(1R)-(+)-Nopinon	209	29,21	1181,4		
(E)-2-Nonenal	89 ₁₂	29,35	1184,9		
Menthon	208,5	29,36	1185,3		1154,9
(Z)-Pinan-2-ol	205	29,53	1189,4		
Campher	178	29,79	1195,7	1157,6	1143,8
1-Dodecan	215	29,91	1198,6		1192,6
n-Dodecan	215	29,97	1200,0	1200,0	1200,0
3,7-Dimethyl-1-Octanol	98,5	30,00	1200,9		
Menthol	mp 34	30,04	1202,1		1173,6
2-Decanon	210,5	30,24	1208,1		
(Z)-4-Decenal	79 ₁₀	30,48	1215,3		
(E)-4-Decenal		30,50	1215,7		
(+)-Isopinocampheol	mp 53,5	30,56	1217,6		
(-)-Borneol	mp 207	30,60	1218,8		1165,9
Terpinen-4-ol	212	30,66	1220,6	1187,5	
Decanal	208	30,93	1228,5	1208,0	1204,8
(+)-Dihydrocarveol		30,96	1229,3		1193,3
(-)-Myrtenol	221	30,99	1230,2		1194,8
(+)-Dihydrocarvon		31,08	1232,8		
Terpineol (Hauptkomponente)	215,5	31,13	1234,4	1198,1	
Terpineol (Nebenkomponente)	215	31,25	1237,7	1206,2	
Nerol	104,5 ₉	31,39	1241,8		1228,5
Methylsalicylat	220	31,40	1242,1		1190,8
Myrtenal		31,56	1246,7	1205,9	1193,7
(-)-Carveol (Hauptkomponente)	226,5 ₇₅₁	31,60	1247,8		1213,9
(E,E)-2,4-Nonadienal	97,5 ₁₀	31,70	1250,8		
Linalylacetat	220	31,81	1253,8		1257,8
Verbenon	227	32,00	1259,2	1218,7	1205,3
(-)-Carveol (Nebenkomponente)	226,5 ₇₅₁	32,12	1262,6		1223,7
Geraniol	231	32,49	1272,9	1263,2	1255,9
(+)-Pulegon	223,5	32,53	1274,0		1238,3
(E)-2-Decenal	108,1 ₄	33,02	1287,6		
Carvon	230	33,12	1290,2	1256,9	1242,6
(+)-(E)-Myrtanol		33,15	1291,1		1258,9
Citral	228	33,39	1297,6	1279,8	
n-Tridecan	235	33,48	1300,0	1300,0	1300,0
2-Undecanon	232	33,76	1309,2		
(-)-Bornylacetat		34,00	1316,9		1285,7
Perillaaldehyd	104,5 ₁₀	34,09	1319,8		1272,4
Thymol	233	34,10	1320,2		1290,7
Undecanal	111,5 ₁₂	34,34	1327,8		
Carvacrol	236,5	34,48	1332,1		1299,0
(-)-Perillylalkohol		34,54	1334,1		1295,5
(E),(E)-2,4-Decadienal	115 ₁₀	35,17	1353,8		
Cubeben	245	36,08	1381,9	1364,0	1351,8
(+)-α-Longipinen	245	36,31	1388,8		1497,0
Geranylacetat	138 ₂₅	36,36	1390,4		1383,6

17.1 Erläuterungen und Dokumentation der Daten sowie Formeln und Tabellen

Substanz	bp [°C]	RT BPX-5 [min]	BPX-5 ^a Index	RTX-5 ^b Index	DB-5 ^c Index
n-Tetradecan	252	36,68	1400,0	1400,0	1400,0
2-Dodecanon	247	37,03	1410,2		
(-)-Cloven		37,04	1410,5		
Cyclosativen	87 ₁₀	37,35	1419,5		
β-Elementen					1389,8
(+)-α-Funebren	252	37,53	1424,7		
Dodecanal		37,62	1427,1		
β-Panasinsen		37,71	1429,9		
Longicyclen	253	37,88	1434,7		
(+)-Sativen	256	38,05	1439,6		
Geranylaceton (Isomer II)		38,33	1447,4		1453,2
(-)-Isocaryophyllen	272	38,36	1448,2		
(-)-Isolongifolen	255,5	38,46	1451,0		
α-Gurjunen		38,62	1455,5	1428,9	1410,0
Anisylacetat	138 ₁₂	38,76	1459,5		1376,8
(-)-Alloisolongifolen	262	38,77	1459,8		
Aristolen	252	38,85	1462,0		
(+)-β-Funebren		38,88	1462,8		
Geranylaceton (Isomer I)	92,5 _{2,5}	39,07	1467,8		1453,2
(E)-Caryophyllen	263	39,31	1474,6	1439,8	1419,0
Longifolen	259	39,35	1475,7		1402,6
α-Cedren	262	39,44	1478,1	1432,5	1410,0
β-Cedren	263,5	39,68	1484,7		1418,6
Calaren	256	39,83	1488,7	1455,9	
(-)-Thujopsen	259	39,97	1492,6		1429,5
1-Dodecanol		39,99	1493,0		1473,8
Aromadendren	262	40,04	1494,4		1439,4
n-Pentadecan	271	40,25	1500,0	1500,0	1500,0
β-Humulen		40,68	1510,2	1473,6	1440,7
α-Panasinsen		40,55	1507,1		
α-Humulen	267	40,82	1513,5	1474,7	1454,0
Alloaromadendren	266	41,05	1518,8		1461,6
(-)-α-Neocloven		41,20	1522,3		
β-Ionon	267,5	41,22	1522,8		1485,3
γ-Gurjunen	265	41,35	1525,8	1492,4	1473,0
2,6-Di-tert-Butyl-p-Cresol	mp 70	41,53	1529,9		1512,4
γ-Humulen		41,76	1535,3	1496,2	
Leden	269	42,12	1543,5		1493,3
Valencen		42,29	1547,3		1491,8
(Z)-Nerolidol	70 _{0,1}	42,36	1548,9		1534,1
n-Hexadecan	287	44,68	1600,0	1600,00	1600,0
(-)-Caryophyllenoxid (Nebenkomponente)		46,51	1644,4		
(-)-Caryophyllenoxid (Hauptkomponente)	mp 62,5	46,78	1650,7		1567,2
Methyljasmonat (Nebenkomponente I)	110 _{0,2}	47,62	1670,3		
Methyljasmonat (Hauptkomponente)	110 _{0,2}	48,38	1687,7		
n-Heptadecan	303	48,918	1700,0		1700,0
Methyljasmonat (Nebenkomponente)	110 _{0,2}	49,89	1721,8		
Farnesol (Isomer I; vermutlich (Z), (E)-?)	156 ₁₀	49,74	1718,3		1697,1
Farnesol (Isomer II; vermutlich (Z), (Z)-?)	156 ₁₀	49,92	1722,5		1713,4
Farnesol (Isomer III; vermutlich (E), (E)-)	156 ₁₀	50,98	1745,7		1721,9
Farnesol (Isomer IV; vermutlich (E), (Z)-?)					1741,6
n-Octadecan	mp 29	53,879	1800,0		1800,0

a = BPX-5 (50 m × 0,22 mm × 1,0 μm, SGE); 40 °C (1 min halten), 40 °C auf 110 °C @ 5 °C/min (3 min halten),

110 °C auf 200 °C @ 5 °C/min (7 min halten), 200 °C auf 220 °C @ 5 °C/min

b = RTX-5 (30 m × 0,25 mm × 0,5 μm, Restek); 40 °C (1 min halten), 40 °C auf 80 °C @ 5 °C/min (5 min halten), 80

°C auf 170 °C @ 5 °C/min (1 min halten), 170 °C auf 200 °C @ 10 °C/min

c = DB-5 (30 m × 0,26 mm × 0,25 μm, J & W Scientific); 60 °C auf 240 °C @ 3 °C/min (ADAMS, 1989)

Die in Tabelle 17.3 zusammengestellten Daten der KOVÁTS-Indizes zeigen, daß sich die BPX-5-Säule von den beiden anderen, die recht gut übereinstimmen, unterscheidet. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich die Polarität der BPX-5-Säule von den beiden anderen unterscheidet, wenn es sich auch bei allen um unpolare Säulen mit 5 % Phenylanteil im Dimethylpolysiloxan handelt.

17.1.4 Dokumentation der Abhängigkeiten der Terpenemissionsraten voneinander bei Rapspflanzen

Die Monoterpene wiesen in allen Experimenten zur Abhängigkeit der Emissionsraten von Temperatur und PAR an Rapspflanzen (R2-L, R3-L, R4-L und R5-L) sowohl in linearen als auch in doppelt-logarithmischen Auftragungen untereinander lineare Abhängigkeiten auf. Für diese Auftragungen wurde eine orthogonale Regression (YORK, 1966; Gleichungen 17.2 bis 17.5) statt der üblichen verwendet, da berücksichtigt werden muß, daß beide Größen, die gegeneinander aufgetragen werden, fehlerbehaftet sind.

Die Steigung m der Regressionsgeraden ergibt sich bei der orthogonalen Regression nach Gleichung 17.2:

$$m = \frac{\sqrt{N \cdot \sum y_i^2 - \left(\sum y_i\right)^2}}{\sqrt{N \cdot \sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2}} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (17.2)$$

N = Anzahl Wertepaare

Die Gleichung stellt nichts anderes dar als den Quotienten der Standardabweichungen der y - und x -Werte.

Der Fehler in der Steigung ergibt sich unter Berücksichtigung des Bestimmtheitsmaßes r^2 und der Anzahl Wertepaare N (Gleichung 17.3).

$$\Delta m = \pm m \cdot \sqrt{\frac{1-r^2}{N}} \quad (17.3)$$

Der Achsenabschnitt b wird nach folgender Formel 17.4 bestimmt und der Fehler des Achsenabschnitts Δb nach Gleichung 17.5.

$$b = \bar{y} - m \cdot \bar{x} \quad (17.4)$$

$\bar{y}$ = Mittelwert der y -Werte

$\bar{x}$ = Mittelwert der x -Werte

$$\Delta b = \sigma_y \cdot \sqrt{\frac{1-r^2}{N} \cdot \frac{2 + \bar{x}^2 \cdot (1+r)}{\sigma_x^2}} \quad (17.5)$$

σ = Standardabweichung der Werte

r = Korrelationskoeffizient nach Pearson

Die Parameter der orthogonalen Regression der Emissionsraten der Terpenen gegen die des α -Pinens wurden sowohl linear als auch doppelt-logarithmisch untersucht. Diese Daten sind in Tabelle 17.4 und Tabelle 17.5 gezeigt sind.

Tabelle 17.4: Parameter der linearen Auftragungen der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens (alle PAR und T) für verschiedene Experimente an Rapspflanzen. Es werden jeweils die Steigungen (m) und Fehler der Steigungen (Δm) für die orthogonale Regression angegeben. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare und r^2 das Bestimmtheitsmaß.

Raps	R3-L		R4-L		R5-L	
	$m \pm \Delta m$; N= 189	r^2	$m \pm \Delta m$; N= 189	r^2	$m \pm \Delta m$; N= 81	r^2
Substanz						
Isopren	---	---	0,207 $\pm$ 0,004	0,91	2,89 $\pm$ 0,20	0,62
α -Thujen	1,67 $\pm$ 0,01	0,99	1,568 $\pm$ 0,009	0,99	1,67 $\pm$ 0,02	0,98
Sabinen	2,37 $\pm$ 0,05	0,92	2,17 $\pm$ 0,02	0,99	9,20 $\pm$ 0,09	0,99
Myrcen	2,58 $\pm$ 0,03	0,98	2,07 $\pm$ 0,02	0,98	3,69 $\pm$ 0,05	0,99
β -Pinen	0,491 $\pm$ 0,004	0,98	0,489 $\pm$ 0,003	0,99	0,535 $\pm$ 0,009	0,98
α -Phellandren	0,216 $\pm$ 0,004	0,93	---	---	---	---
α -Terpinen	0,83 $\pm$ 0,01	0,97	0,543 $\pm$ 0,005	0,99	---	---
Limonen	4,36 $\pm$ 0,03	0,99	4,48 $\pm$ 0,02	1,00	4,82 $\pm$ 0,06	0,99
β -Phellandren	0,920 $\pm$ 0,008	0,99	0,744 $\pm$ 0,005	0,99	---	---
1,8-Cineol	3,08 $\pm$ 0,05	0,95	3,20 $\pm$ 0,04	0,97	2,88 $\pm$ 0,07	0,96
γ -Terpinen	1,70 $\pm$ 0,02	0,97	1,169 $\pm$ 0,008	0,99	0,52 $\pm$ 0,02	0,86
Terpinolen	0,389 $\pm$ 0,005	0,97	0,252 $\pm$ 0,003	0,98	---	---
β -Elemen	---	---	---	---	4,25 $\pm$ 0,26	0,69

Mit Ausnahme des Isoprens und des β -Elemens in Experiment R5-L zeigen die Emissionsraten der Substanzen in allen Experimenten gegenüber denen des α -Pinens Korrelationen mit Bestimmtheitsmaßen $r^2 \geq 0,9$.

Tabelle 17.5: Parameter der doppelt-logarithmischen Auftragungen der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens (alle PAR und T; außer R2-L nur Tagwerte) für verschiedene Versuche an Rapspflanzen. Es werden jeweils die Steigungen (m) und Fehler der Steigungen (Δm) für die orthogonale Regression angegeben. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare und r^2 das Bestimmtheitsmaß.

Raps	R2-L		R3-L		R4-L		R5-L	
	$m \pm \Delta m$; N= 30	r^2	$m \pm \Delta m$; N= 189	r^2	$m \pm \Delta m$; N= 189	r^2	$m \pm \Delta m$; N= 81	r^2
Substanz								
Isopren	1,02 $\pm$ 0,10	0,55	---	---	0,84 $\pm$ 0,02	0,86	1,04 $\pm$ 0,07	0,66
α -Thujen	1,02 $\pm$ 0,08	0,70	1,09 $\pm$ 0,01	0,99	1,09 $\pm$ 0,01	0,99	1,06 $\pm$ 0,02	0,98
Sabinen	1,00 $\pm$ 0,08	0,72	1,32 $\pm$ 0,02	0,97	1,26 $\pm$ 0,01	0,99	1,30 $\pm$ 0,02	0,99
Myrcen	1,00 $\pm$ 0,15	0,17	1,16 $\pm$ 0,01	0,97	1,11 $\pm$ 0,01	0,98	1,08 $\pm$ 0,01	0,99
β -Pinen	0,86 $\pm$ 0,11	0,20	0,99 $\pm$ 0,01	0,98	0,96 $\pm$ 0,01	0,99	1,08 $\pm$ 0,02	0,98
α -Phellandren	---	---	0,96 $\pm$ 0,02	0,93	---	---	---	---
α -Terpinen	---	---	1,16 $\pm$ 0,01	0,97	1,02 $\pm$ 0,01	0,97	---	---
Limonen	1,00 $\pm$ 0,08	0,81	1,05 $\pm$ 0,01	0,99	1,09 $\pm$ 0,01	0,99	1,02 $\pm$ 0,02	0,98
β -Phellandren	---	---	1,12 $\pm$ 0,01	0,98	1,04 $\pm$ 0,01	0,99	---	---
1,8-Cineol	0,96 $\pm$ 0,11	0,44	1,07 $\pm$ 0,02	0,94	1,00 $\pm$ 0,01	0,98	1,51 $\pm$ 0,05	0,93
γ -Terpinen	0,78 $\pm$ 0,12	0,11	1,13 $\pm$ 0,01	0,97	1,12 $\pm$ 0,01	0,99	0,72 $\pm$ 0,03	0,83
Terpinolen	---	---	0,99 $\pm$ 0,02	0,96	0,87 $\pm$ 0,02	0,93	---	---
β -Elemen	---	---	---	---	---	---	1,07 $\pm$ 0,06	0,77

Wie anhand dieser Daten zu sehen ist, liegen die Steigungen der doppelt-logarithmischen Auftragungen der Emissionsraten, die den Ordnungen der Abhängigkeiten entsprechen, im Rahmen der gegebenen Fehlergrenzen nahe bei Eins. Die Daten für Experiment R2-L wurden mit dem Airmotec GC erhalten. Aufgrund der geringeren Empfindlichkeit des Systems konnten hier nur die Tagwerte korreliert werden und außerdem werden schlechtere Korrelationen erhalten.

Für die Experimente R3-L, R4-L und R5-L, die mit dem GC/MS-System durchgeführt wurden, sind doppelt-logarithmische Steigungen der Auftragungen der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens nur für Daten, die nachts gewonnen wurden, in Tabelle 17.6 zusammengestellt.

Tabelle 17.6: Parameter der doppelt-logarithmischen Auftragungen der nächtlichen Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens für verschiedene Versuche an Rapspflanzen. Es werden jeweils die Steigungen (m) und Fehler der Steigungen (Δm) für die orthogonale Regression angegeben. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare und r^2 das Bestimmtheitsmaß.

Raps Substanz	R3-L		R4-L		R5-L	
	$m \pm \Delta m$; $N=29$	r^2	$m \pm \Delta m$; $N=51$	r^2	$m \pm \Delta m$; $N=29$	r^2
Isopren	---	---	$0,62 \pm 0,05$	0,70	$2,40 \pm 0,33$	0,45
α -Thujen	$1,23 \pm 0,05$	0,94	$1,17 \pm 0,04$	0,93	$1,22 \pm 0,12$	0,74
Sabinen	$1,50 \pm 0,12$	0,83	$1,24 \pm 0,05$	0,92	$1,31 \pm 0,12$	0,75
Myrcen	$1,15 \pm 0,12$	0,70	$1,00 \pm 0,06$	0,84	$1,01 \pm 0,11$	0,69
β -Pinen	$0,95 \pm 0,08$	0,82	$0,93 \pm 0,04$	0,89	$1,43 \pm 0,16$	0,63
α -Phellandren	$0,76 \pm 0,10$	0,54	---	---	---	---
α -Terpinen	$0,92 \pm 0,06$	0,87	$0,76 \pm 0,05$	0,76	---	---
Limonen	$0,96 \pm 0,05$	0,91	$1,06 \pm 0,04$	0,93	$1,40 \pm 0,13$	0,75
β -Phellandren	$0,99 \pm 0,07$	0,84	$0,94 \pm 0,05$	0,87	---	---
1,8-Cineol	$1,05 \pm 0,10$	0,74	$1,08 \pm 0,05$	0,88	$2,79 \pm 0,38$	0,46
γ -Terpinen	$0,96 \pm 0,07$	0,86	$1,13 \pm 0,06$	0,88	$1,60 \pm 0,21$	0,52
Terpinolen	$0,78 \pm 0,08$	0,69	$0,62 \pm 0,05$	0,71	---	---
β -Elemen	---	---	---	---	$1,80 \pm 0,23$	0,54

Die Ordnungen der Abhängigkeiten, die durch die Steigungen der doppelt-logarithmischen Regressionsgeraden gegeben sind, liegen auch bei Korrelation nur der Nachtwerte nahe bei Eins. Die Bestimmtheitsmaße sind hier schlechter als für Korrelationen von Daten, die bei allen PAR gewonnen wurden. Dies liegt an den kleineren Emissionen der Komponenten (bis zu einer Größenordnung) in der Nacht. Das Verhältnis der Emissionsraten einzelner Komponenten in der Nacht gegenüber denen des α -Pinens ergibt sich aus den linearen orthogonalen Korrelationen der Emissionsraten der Substanzen, die in Tabelle 17.7 am Beispiel des Experimentes R4-L zusammengefaßt sind.

Tabelle 17.7: Parameter der linearen Auftragungen der nächtlichen Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens am Beispiel von Experiment R4-L. Es werden jeweils die Steigungen (m) und Fehler der Steigungen (Δm) für die orthogonale Regression angegeben. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare und r^2 das Bestimmtheitsmaß.

Raps Substanz	R4-L	
	$m \pm \Delta m$; $N=51$	r^2
Isopren	$0,28 \pm 0,04$	0,77
α -Thujen	$1,36 \pm 0,19$	0,93
Sabinen	$1,16 \pm 0,16$	0,88
Myrcen	$1,27 \pm 0,16$	0,68
β -Pinen	$0,53 \pm 0,06$	0,84
α -Terpinen	$0,45 \pm 0,06$	0,65
Limonen	$3,48 \pm 0,43$	0,84
β -Phellandren	$0,64 \pm 0,08$	0,77
1,8-Cineol	$3,77 \pm 0,47$	0,81
γ -Terpinen	$0,94 \pm 0,12$	0,72
Terpinolen	$0,32 \pm 0,04$	0,74

Die Steigungen der doppelt-logarithmischen Auftragungen der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens unter Ozonexposition (Experimente R5-O und R5-OII) zeigt Tabelle 17.8.

Tabelle 17.8: Parameter der doppelt-logarithmischen Auftragungen der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens für $PAR = 430 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ (Temperaturbereich 18,8 - 21,2 °C) während zweier Ozonexpositionen (Experimente R5-O und R5-OII). Die Emissionsraten wurden bezüglich des Gasphasenverlustes durch die Reaktion mit O_3 korrigiert. Die Fehlergrenzen werden durch den Fehler in der Steigung für die Regression gegeben. r^2 bezeichnet das Bestimmtheitsmaß.

Substanz	$m \pm \Delta m$; N= 45	r^2
α -Thujen	$1,601 \pm 0,158$	0,56
Sabinen	$1,085 \pm 0,038$	0,94
Myrcen	$2,990 \pm 0,209$	0,78
β -Pinen	$2,374 \pm 0,259$	0,47
Limonen	$1,491 \pm 0,067$	0,91
1,8-Cineol	$1,342 \pm 0,047$	0,95
γ -Terpinen	$0,675 \pm 0,082$	0,33

Hier zeigen sich für die Emissionsraten einiger Substanzen große Abweichungen der Steigungen der doppelt-logarithmischen Auftragungen gegen die des α -Pinens und auch die Korrelationen sind für nahezu alle Substanzen schlechter. Dennoch kann hieraus nicht direkt geschlossen werden, daß die Abhängigkeit erster Ordnung der Komponenten untereinander während einer Ozonexposition nicht mehr besteht. Die schlechtere Korrelation ist darauf zurückzuführen, daß während der Experimente R5-O und R5-OII zur Ozonexposition weder die Temperatur noch die PAR gezielt verändert wurden. Daher ist der Bereich der Änderung der Emissionsraten der verschiedenen Substanzen nur sehr gering, was die Korrelationen untereinander nicht eindeutig erkennen läßt.

17.2 Produkte der Peroxidation der Liposomen und der freien Linolensäure

Die folgende Tabelle 17.9 stellt die gefundenen Produkte der Peroxidation der Liposomen und der freien Linolensäure qualitativ zusammen.

Tabelle 17.9: Produkte der Liposomenperoxidation und der Peroxidation freier Linolensäure in einem MES-Puffer (0,1 M). In der Tabelle sind die Liposomen durch die Abkürzung PC (Phosphatidylcholin) und die Kurzbezeichnung der veresterten Fettsäuren bezeichnet. 18:3 wurde nur als Fettsäure (FS) untersucht. + bezeichnet qualitativ, ob die entsprechende Komponente detektiert wurde.

Substanz	PC di-20:0	PC 20:4/16:0	PC di-18:1	PC di-18:2	FS 18:3	PC Soja
Alkanale						
Butanal	---	+	+	+	---	+
Pentanal	---	+	---	+	---	+
Hexanal	---	+	+	+	+	+
Heptanal	---	+	+	+	+	+
Octanal	---	+	+	+	+	+
Nonanal	---	+	+	+	---	+
Decanal	---	---	+	---	+	+
Undecanal	---	---	+	---	---	+
Alkane						
n-Hexan	---	---	+	---	---	+
n-Heptan	---	---	+	---	---	---
n-Octan	---	---	+	---	---	+
Alkene						
(Z)/(E)-2-Octen *	---	+	---	+	---	+
Alkohole						
1-Penten-3-ol *	---	---	---	---	+	---
1-Pentanol *	---	+	---	+	ü	+
Aldehyde						
(E)-2-Pentenal *	---	---	---	---	+	---
(Z)-3-Hexenal *	---	---	---	---	+	---
(E)-2-Hexenal	---	+	---	+	+	+
Hexadienal-Isomer *	---	---	---	---	+	+
(E,E)-2,4-Hexadienal	---	---	---	---	+	+
(E)-2-Heptenal	---	+	---	+	---	+
(E,E)-2,4-Heptadienal	---	---	---	---	+	+
(E)-2-Octenal *	---	+	---	---	---	+
Octadienal *	---	---	---	+	+	---
(E)-4-Nonenal	---	+	---	+	+	---
(E)-2-Nonenal	---	+	+	+	---	+
(E,E)-2,4-Nonadienal	---	+	---	+	---	---
(E,E)-2,6-Nonadienal	---	---	---	---	+	---
(E,Z)-2,6-Nonadienal	---	---	---	---	+	---
Ketone						
1-Penten-3-on *	---	---	---	---	+	---
Cycloheptenon *	---	---	---	+	---	---
2,5-Dimethyl-3-Hexanon *	---	---	---	+	+	+
3-Octen-2-on *	---	---	---	+	---	---
4-Octanon *	---	---	+	---	---	---
Säuren						
Hexansäure *	---	---	+	+	---	+
Octansäure *	---	---	---	---	+	---
Nonansäure *	---	---	+	---	---	---
Furane						
2-Ethylfuran *	---	---	---	---	+	---
2-Pentylfuran *	---	---	---	+	---	+

* = nicht positiv identifiziert

ü = überlagert

Im folgenden sollen die wichtigsten Haupt- und Nebenprodukte der verschiedenen Liposomen und Fettsäuren kurz genannt werden.

17.2.1 Peroxidationsprodukte des di-Arachidonoyl-L- α -Phosphatidylcholins

Beim di-Arachidonoyl-L- α -Phosphatidylcholin (di-20:0) handelt es sich um ein Phospholipid, bei dem zwei Hydroxylgruppen des Glycerins mit einer gesättigten Fettsäure, der Arachinsäure, verestert sind. Es handelt sich um ein Kontrollexperiment, da hier keine Peroxidationsprodukte zu erwarten sind. Die Ozonexposition der Liposomen führte zu keinen Veränderungen in den Chromatogrammen gegenüber den Blindwertproben.

17.2.2 Peroxidationsprodukte des β -Arachidoyl- γ -Palmitoyl-L- α -Phosphatidylcholins

Dieses Phospholipid ist mit zwei verschiedenen Fettsäuren verestert. Eine ist die gesättigte Palmitinsäure (16:0), die andere, die vierfach ungesättigte Arachidonsäure (20:4). Peroxidationsprodukte sind nur von 20:4 zu erwarten. 20:4 kommt zwar in höheren Pflanzen nicht vor, wird aber als Substrat zur Bildung exogener Elicitoren aus Phytopathogenen diskutiert (z. B. HILDEBRAND, 1989).

Die Ozonexposition der Liposomen lieferte hauptsächlich Hexanal und eine nicht positiv identifizierte Komponente, bei der es sich sehr wahrscheinlich um (E)-4-Nonenal handelt. Wichtigste Nebenkomponenten waren (E)-2-Nonenal, (E,E)-2,4-Nonadienal und die nicht positiv identifizierten Verbindungen 2-Pentylfuran und ein weiteres Nonadienal- und Nonenal-Isomer sowie (E)-2-Octenal.

17.2.3 Peroxidationsprodukte des di-Oleoyl-L- α -Phosphatidylcholins

Das hier ozonexponierte Phospholipid ist mit Ölsäure verestert. Die Doppelbindung der Ölsäure ist in Position 9. Die dominierenden Verbindungen in den Chromatogrammen der Peroxidation des Ölsäureesters sind Nonanal und n-Octanal. Diese beiden Substanzen machen etwa 90 % der Flächeneinheiten des Chromatogramms aus.

Wichtigste Nebenprodukte sind Octanal und die nicht positiv identifizierten Verbindungen Nonansäure und Octannitril. Weitere Nebenprodukte in geringen Mengen sind n-Heptan, Heptanal, (E)-2-Nonenal, Decanal und Hexanal sowie vorläufig identifizierte Verbindungen wie 4-Octanon.

17.2.4 Peroxidationsprodukte des di-Linoleoyl-L- α -Phosphatidylcholins

Das Phospholipid der zweifach ungesättigten Linolsäure (18:2) liefert bei der Peroxidation mit Ozon Hexanal und das nicht positiv identifizierte (E)-4-Nonenal, die gleichen

Hauptprodukte wie die Liposomen des β -Arachidoyl- γ -Palmitoyl-L- α -Phosphatidylcholins. Auch die Nebenprodukte ((E)-2-Nonenal, (E,E)-2,4-Nonadienal und die nicht positiv identifizierten Verbindungen 2-Pentylfuran und ein weiteres Nonadienal- und Nonenal-Isomer sowie (E)-2-Octenal) waren bei beiden Experimenten großen Teils die gleichen, wenn sich auch die Verteilungen der Produkte unterscheiden. Zusätzlich wurden als wichtige NebenkompONENTEN die Verbindungen Pentanal, Nonanal und (E)-2-Heptenal detektiert.

17.2.5 Peroxidationsprodukte der α -Linolensäure

Die Peroxidation von α -Linolensäure (18:3; *cis*-, *cis*-, *cis*-9, 12, 15-) in einer MES/TRIS-Pufferlösung lieferte als Hauptprodukte (E,Z)-2,5-Nonadienal und drei nicht positiv identifizierte Komponenten. Eine dieser Komponenten ist vermutlich (Z)-3-Hexenal. Wichtigste Nebenprodukte waren (E)-2-Hexenal, (E,E)-2,4-Hexadienal und eine Reihe nicht oder nicht positiv identifizierter Verbindungen wie 2-Ethylfuran, (E)-2-Pental und das auch in Verbindung mit den LOX-induzierten Emissionen gefundene Hexadienal-Isomer.

17.2.6 Peroxidationsprodukte des L- α -Phosphatidylcholins aus Soja

Dieses kommerziell erhältliche Phosphatidylcholin wurde aus Soja isoliert. Es stellt somit ein natürlich vorkommendes Gemisch der Fettsäuren dar, wie es für Soja typischerweise gefunden wird (vgl. Tabelle 2.3). Erwartungsgemäß ist die Verteilung der gefundenen Produkte der des di-Linoleoyl-L- α -Phosphatidylcholins am ähnlichsten. Hauptprodukte der Peroxidation sind Hexanal, Nonanal, (E)-2-Nonenal und das nicht positiv identifizierte (E)-4-Nonenal. Wichtigste Nebenprodukte sind Heptanal, Octanal, Pentanal, (E,E)-2,4-Nonadienal, (E,Z)-2,6-Nonadienal, (E)-2-Hexenal, n-Octan und nicht positiv identifizierte Verbindungen (ein Nonadienal-Isomer, (E)-2-Octenal und (E)-2-Heptenal).

Auffällig ist, daß einige Komponenten, wie Hexanal, (E)-2-Hexenal und Hexadienal, die im Rahmen der Experimente zur Ozonexposition der Liposomen detektiert wurden, auch bei der enzymatischen Peroxidation durch die LOX entstehen. Daß diese Substanzen bei den Versuchen zu den LOX-induzierten Emissionen aus Pflanzen über Ozonolysereaktionen entstehen, kann allerdings ausgeschlossen werden. Die Emissionen dieser Substanzen treten mehrere Stunden nach Beendigung der Ozonexpositionen auf und sind bei den Experimenten zum Pathogenbefall auch ohne Ozonexposition zu finden.

17.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Die Ozonbildung in der Troposphäre (nach VOLZ-THOMAS ET AL., 1995).....	4
Abbildung 2.2: Absorptionsspektren von Form- (1), Acet- (2) und Propionaldehyd (3; aus FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1986).....	11
Abbildung 2.3a und b: Bildung von IPP über den Acetat/MVA- und GAP/Pyruvat-Zweig (nach LICHTENTHALER ET AL., 1997a).....	16
Abbildung 2.4: Modellvorstellung zur Emission terpenoider VOCs nach SCHUH ET AL. (1997).	19
Abbildung 2.5: Modellierung der Lichtintensitätsabhängigkeit der auf 30 °C und 1000 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ normierten Emissionsraten des Limonens durch eine Sonnenblume (nach SCHUH ET AL., 1997).....	21
Abbildung 2.6: Prinzipieller Verlauf der PAR-Abhängigkeit nach GUENTHER ET AL. (1993) (gestrichelt) und SCHUH ET AL. (1997) (durchgezogen).	22
Abbildung 2.7: Aufbau eines Phospholipids am Beispiel des Lecithins (aus NULTSCH, 1996).....	36
Abbildung 2.8: Ausgewählte Vertreter in Zellmembranen vorkommender Fettsäuren. Hinter den entsprechenden Formeln findet sich die Kurbezeichnung der Fettsäure, die Stellung der Doppelbindungen in Klammern und der Trivialname der Fettsäure.....	37
Abbildung 2.9: Schema der Biosynthese einiger oxygenierter Verbindungen aus Linolsäure über den Lipoxygenasezweig (nach HILDEBRAND, 1989; HATANAKA, 1993; GARDNER, 1995).....	46
Abbildung 2.10: Schema der Biosynthese einiger oxygenierter Verbindungen aus Linolensäure über den Lipoxygenasezweig (nach Hildebrand, 1989; Hatanaka, 1993; Gardner, 1995).....	47
Abbildung 2.11: Bildung von Salicylsäure aus Phenylalanin (nach YALPANI ET AL., 1993).	54
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Expositionskammern.....	58
Abbildung 3.2: Chromatogramm einer komplexen Kalibrationslösung, die über den SFK in das KAS 3 injiziert wurde.....	66
Abbildung 3.3: Mit dem Airmotec-System an Kiefern erhaltenes Chromatogramm. Der nicht beschriftete Peak bei etwa 150 s stammt vom Benzol, das auf dem Airmotec-System ein Memory-Verhalten aufweist und auch in Blindproben enthalten ist.	68
Abbildung 3.4: Permeationsraten ausgewählter Substanzen der Permeationsquellen über einen Zeitraum mehrerer Monate. Dargestellt ist je ein Vertreter der Mono- und Sesquiterpene sowie der Alkanale und ein Alkenal.	70
Abbildung 3.5: An den Permeationsquellen mit dem GC/MS aufgenommenes Chromatogramm (TIC = Totalionenstrom).	72
Abbildung 3.6: Auftragung der Mischungsverhältnisse des Hexenols (linke Ordinate) und Limonens und Caryophyllens (rechte Ordinate) gegen die laufende Chromatogramm- Nummer. Nach Chromatogramm 4 wurde ein katalytischer O_3 -Scrubber in die Probenahmeleitung eingesetzt, der zuletzt an einer Permeationsquelle für Isopren, (Z)-3- Hexenol, Limonen und β -Caryophyllen verwendet wurde.	77
Abbildung 3.7a-d: Ausgewählte Beispiele zum Einfluß verschiedener Substanzen auf die Komponenten der Permeationsquelle. Abbildung a zeigt zwei gesättigte polycyclische Verbindungen (ein Mono- und ein Sesquiterpen), Abbildung b (Z)-3-Hexenol, einen ungesättigten Alkohol und einen aromatischen Ester und die Abbildung c und d zeigen zwei	

Monoterpene bzw. ein Alkanal und ein Sesquiterpen. Die Ordinate beschreibt das Verhältnis der Flächeneinheiten (FE) bezogen auf die FE des Internen Standards (ISTD, n-Decan, D22). Die Balken geben den Mittelwert aus vier bis 5 Messungen wieder und die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken eingezeichnet.....79

Abbildung 3.8: Stabilität der Permeationsraten der zur Interkalibration verwendeten Permeationsquelle anhand der Mischungsverhältnisse der emittierten Substanzen (logarithmische Skala) über einen Zeitraum von etwa 3 Monaten (4 Wägungen). Die Messungen fielen in den Zeitraum zwischen zweiter und dritter Wägung. Das Probengefäß der Substanz Sabinen war zur letzten Wägung leer und daher existieren nur Permeationsraten über zwei Wägungen. Die Zahlen oberhalb der Balken geben die Reproduzierbarkeiten in % an, die sich auf 3 - 16 % für die Aromaten und Monoterpene und bis auf 25 % für die oxygenierten und höher siedenden Komponenten belaufen.87

Abbildung 3.9: Beispielhafte Darstellung der Rohdaten für ein Experiment an Mais. Die verwendeten Abkürzungen bezeichnen: Φ_K = Kammerfluß; A_{Blatt} = einseitige Blattfläche; ΔCO_2 und $\Delta\text{H}_2\text{O}$ = CO_2 - bzw. H_2O -Differenz zw. Eingang (E) und Ausgang (A) der Kammer; PAR = Photosynthetisch aktive Strahlung; TP_E und TP_A = Taupunkt am Eingang und Ausgang der Kammer; T_K = Temperatur der Expositionskammer; O_{3E} und O_{3A} = O_3 -Konzentration am Eingang und Ausgang der Kammer.94

Abbildung 4.1: Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten Substanzklassen biogener Emissionen nach ihren Biosynthesezweigen.....102

Abbildung 5.1: Experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten eines Monoterpens durch Auftragung der Logarithmen der Flußdichten gegen die inverse Blattemperatur [K^{-1}] am Beispiel des α -Thujens aus Experiment R5-L. Für verschiedene PAR (430, 330, 210 und 0 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) erhaltene Regressionsgeraden, die Fehler der Steigungen (Δm) und die Bestimmtheitsmaße (r^2) sind in der Abbildung dargestellt.103

Abbildung 5.2: Darstellung der Emissionsraten des Myrcens in Abhängigkeit der PAR. Es sind Meßpunkte an Rapspflanzen (Experiment R5-L) für drei verschiedene Temperaturen (29 °C, 26 °C und 21 °C) dargestellt. Die Emissionsraten wurden mittels der experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeiten für die drei dargestellten Temperaturen temperaturkorrigiert. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der korrigierten Meßwerte.105

Abbildung 5.3: Lineare Auftragung der Flußdichten einiger Terpene gegen die des α -Pinens. Es sind Datenpunkte aller untersuchten PAR und Temperaturen dargestellt. Neben der Legende ist zu jeder Substanz die Regressionsgleichung und das Bestimmtheitsmaß angegeben.106

Abbildung 5.4: Auftragung der Emissionsrate des Limonens (linke Ordinate) und der CO_2 -Flußdichten (rechte Ordinate) gegen die Emissionsrate des α -Pinens für eine konstante Temperatur von ca. 21 °C in Experiment R5-L. Die CO_2 -Flußdichte, die während der Beleuchtungsphase negativ ist, wurde hier mit (-1) multipliziert.107

Abbildung 5.5: Anpassungen der Sabinen- und Limonenemissionsraten bei drei verschiedenen Temperaturen für R5-L. Die Emissionsraten wurden auf die Standardemissionsrate aus der Biosynthese bei 25 °C und 430 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ normiert und gegen die Lichtintensität aufgetragen. Die eingezeichneten Anpassungen beziehen sich auf Temperaturen von 29 °C, 26 °C und 21 °C (von oben nach unten).108

Abbildung 5.6: Vergleich der absoluten Emissionsraten der durch Raps emittierten Terpene bei 430 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und $22 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ anhand von vier Experimenten an Rapspflanzen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Emissionsraten an.	110
Abbildung 5.7: Vergleich der Emissionsraten der von Raps emittierten Terpene nach Normierung auf die Emissionsrate des α -Pinens aus Versuch R3-L.	112
Abbildung 5.8: Einfluß der Exposition mit 130 ppb O_3 (Zugabezeitraum durch den Balken in der Abbildung wiedergegeben) auf die Flußdichten des Sabinens (Quadrate, gestrichelte Linie), Limonens (Dreiecke, gestrichelte Linie) und der Summe der Monoterpene (Rauten, gestrichelte Linie) und des CO_2 (Kreuze, durchgezogene Linie) im Experiment R4-OH. Die CO_2 -Flußdichten, die während der Beleuchtungsphase negativ sind, wurden hier mit (-1) multipliziert. Die schwarzen Balken in der Abbildung symbolisieren die Dauer der Nächte.	113
Abbildung 5.9: Chromatogramme (TIC) zweier Proben die 2 Stunden (unterer Teil) vor und 23 Stunden (oberer Teil) nach Exposition von Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 (Experiment TW2-O) an der Expositionskammer erhalten wurden. Neben den identifizierten und vorläufig identifizierten Sesquiterpenen sind im TIC noch fünf unidentifizierte Sesquiterpene ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$) zu sehen.	114
Abbildung 5.10: Emissionsraten des Sesquiterpens Valencen von Bel B (Experiment TB2-O, linke Ordinate) und Bel W3 (Experiment TW2-O, rechte Ordinate) vor, während und nach der Ozonexposition. Die Abszisse ist auf den Beginn der Exposition mit etwa 175 ppb O_3 zum Zeitpunkt $t = 0\text{ h}$ skaliert.	115
Abbildung 5.11: Vergleich der zeitlichen Verläufe dreier Tabakkampagnen (TW1-O, TW2-O und TW3-O) anhand der Emissionsraten des Sesquiterpens Aromadendren. In Experiment TW1-O wurde mit 120 ppb O_3 und in Experiment TW2-O und TW3-O mit etwa 175 ppb O_3 exponiert. Die Dauer der Exposition ist durch die Balken eingezeichnet (Beginn zum Zeitpunkt $t = 0$, Ende bei $t = 5$ bzw. 11,5 (TW3-O)). Die Kästen symbolisieren die Dauer der Nächte. Die Emissionsrate des Aromadendrens in Experiment TW3-O wurde mit einem Faktor ($\cdot 2,5$) skaliert.	116
Abbildung 5.12: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Emissionsraten eines nicht positiv identifizierten Sesquiterpens (Rauten, gestrichpunktete Linie) und des β -Pinens (Quadrate, gestrichelte Linie) sowie der Temperatur der Expositionskammer (Dreiecke, durchgezogene Linie) in einem Experiment an Mais (M-O). Die Emissionsrate des β -Pinens wurde mit einem Faktor ($\cdot 2,5$) skaliert. Die Bestimmung der Emissionsrate des Sesquiterpens erfolgte unter der Annahme, daß die Substanz ähnlich empfindlich nachgewiesen wird wie Longicyclen.	118
Abbildung 5.13: Zeitlicher Verlauf der Emissionsraten des Limonens und α -Pinens (beide linke Achse, durchgezogene Linien) sowie der Ozonkonzentration am Ausgang der Expositionskammer und der Temperatur der Expositionskammer (beide rechte Achse, gestrichelte Linien). Die Emissionsrate des α -Pinens und die Temperatur wurden jeweils mit einem Faktor ($\cdot 5$) multipliziert. (Die Angaben V1 bis V4 beziehen sich auf Zeitpunkte zu denen Verletzungen durchgeführt wurden).	119
Abbildung 5.14: Verlauf der Emissionen des Sesquiterpens α -Muurolen (nicht positiv identifiziert) im Anschluß an die Infiltration mit Bakterien (Experiment TW4-B und TW-6B) bzw. der MgCl_2 -Lösung im Kontrollexperiment (TW5).	121

- Abbildung 5.15: Einfluß der Reduzierung des Nitratgehaltes auf die Emissionsraten des α -Thujens in Experiment R1-N. Dargestellt ist der Verlauf der Emissionsraten über mehrere Tage.122
- Abbildung 6.1: Mit den Parametern der Anpassungen der Experimente R3-L, R4-L und R5-L (s. Tabelle 5.3) durchgeführte Simulation der Verläufe der normierten Emissionsrate des Limonens. Die Datenpunkte sind die Meßwerte aus Experiment R4-L.127
- Abbildung 6.2: Modellierung der Mittelwerte der Flußdichten der Summe von sieben Monoterpenen aus den drei Experimenten R3-L, R4-L und R5-L (429 Datenpunkte) an insgesamt 14 Rapspflanzen. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen. Alle Datenpunkten wurden unter Nutzung des mittleren Wertes für c_{H_1} von 103 kJ/mol (vgl. Tabelle 5.3) auf 25 °C normiert.130
- Abbildung 6.3: Modellvorstellung zur Emission terpenoider VOCs nach SCHUH ET AL. (1997).....131
- Abbildung 6.4: Abhängigkeit des Verzweungsverhältnisses δ für verschiedene PAR von der Temperatur.....135
- Abbildung 6.5: Auftragung der Emissionsraten des Sabinens (linke Ordinate) und Limonens (rechte Ordinate) gegen die des α -Pinens vor und während einer Ozonexposition (Experiment R4-O). Die offenen Symbole sind jeweils Messungen mit Scrubber aber ohne Ozon, die geschlossenen mit Scrubber und mit Ozon.138
- Abbildung 6.6: Einfluß der Exposition mit 130 bis 170 ppb O_3 (ca. 80 Stunden) auf das Verzweungsverhältnis δ für Experiment R4-OIL. Die Abszisse ist auf den Beginn der O_3 -Exposition bei $t = 0$ skaliert. Die Daten der Terpene wurden bezüglich der Gasphasenverluste mit O_3 korrigiert und gelten alle für eine PAR von $430 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$. Der Temperaturbereich der Messungen lag bei 27 - 31 °C. δ kann entsprechend der Temperaturabhängigkeit (s. Abbildung 6.4) korrigiert werden, die Abweichungen von δ liegen in der hier gezeigten Abbildung aber im Bereich der Standardabweichungen.....139
- Abbildung 6.7: Einfluß der schrittweisen Reduzierung des Nitratgehaltes der Nährlösung (0,75-0 mM) auf δ im Experiment R1-N. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte und ihre Standardabweichung über die Dauer der Beleuchtungsphase.....141
- Abbildung 7.1: Verlauf der Emissionsraten zweier isomerer C_6 -VOCs und eines C_6 -Esters des LOX-Zweiges nach Ozonexposition von Tabak Bel W3 (Experiment TW2-O). Die Abszisse ist auf den Beginn der O_3 -Exposition bei $t = 0$ h (Ende bei ca. $t = 5$ h) skaliert.....147
- Abbildung 7.2: Verlauf der Emissionsraten der Substanzen (Z)-3-Hexenylacetat (linke Ordinate), 1-Penten-3-ol und eines Isomers des 2-Pentenols (rechte Ordinate) auf einer relativen Zeitskala, die auf den Beginn der Ozonexposition (0 - 5 h) skaliert wurde.148
- Abbildung 7.3: Zeitlicher Verlauf der Emission des (Z)-3-Hexenols nach Verwundung von Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 (TW2-V) und Bel B (TB2-V). Zum Zeitpunkt $t = 0$ h wurden Blattoberflächen einiger Blätter durch Schmirgeln verletzt. Beim Experiment TB2-V wurden zusätzlich nach etwa 4 h Blätter abgeschnitten.150
- Abbildung 7.4: Zeitliche Verläufe der Emissionen verschiedener C_6 -VOCs aus dem Abbau der 13(S)-Hydroperoxy-Linolensäure (Experiment TW4-B). Die Pflanzen wurden im Zeitraum 0 bis 3 Stunden mit Bakterien (*P. syringae* pv. *syringae*) infiltriert. Dargestellt sind zwei Isomere des Hexenols und (E)-2-Hexenal, die im Rahmen der Zeitauflösung des GC/MS-Systems um jeweils 1 bis 2 Stunden verschobene Maxima ihrer Emission aufweisen. Zur

Darstellung der Zeitverschiebung der Maxima wurden die Emissionsraten des (Z)-3-Hexenols und (E)-3-Hexenols entsprechend mit einem Faktor skaliert ($\cdot 5$ bzw. $\cdot 10$)).	152
Abbildung 7.5: Auftragungen der Emissionsraten des 1-Hexanols, (E)-2-Hexen-1-als und (Z)-3-Hexenylacetats gegen die des (Z)-3-Hexenols. Angegeben sind auch die Bestimmtheitsmaße r^2 der Regressionsgeraden und die Zeitverschiebung (Δt), die angesetzt werden mußte, um die maximalen Bestimmtheitsmaße der dargestellten Regressionsgeraden zu erhalten.	154
Abbildung 8.1a-c: Die Chromatogramme wurden an Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 unter streßfreien Bedingungen (a), nach Ozonexposition (b) und nach Infiltration mit Bakterien (c) erhalten. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der drei Abbildungen. Zwischen a und b liegt ein Faktor 15 und zwischen a und c etwa ein Faktor 33.	160
Abbildung 8.2a-c: Nach schlagartigem Abschalten der Lampen wurde an vielen der untersuchten Spezies Emissionen von VOCs des LOX-Zweiges detektiert. Die Abbildung zeigt Chromatogramme die an Ackerbohnen (a), Sonnenblumen (b) nach schlagartigem Abschalten aller Lampen erhalten wurden sowie ein Chromatogramm, das an einer Kiefer nach Befall mit einem unbekannten Pathogen (c) erhalten wurde. Auch hier wurde eine unterschiedliche Skalierung der Teilabbildungen gewählt.	161
Abbildung 8.3: Emissionsraten des 1-Penten-3-ols (offene Quadrate, helle gepunktete Linie) und (Z)-3-Hexenols (offene Kreise, dunkle gepunktete Linie) sowie deren Verhältnis (offene Dreiecke, durchgezogene Linie) im Experiment TW4-B über einen Zeitraum von etwa 2 Tagen. Die Emissionsraten des 1-Penten-3-ols wurden mit einem Faktor ($\cdot 20$) skaliert. Die schwarzen Balken symbolisieren die Zeiträume der Nächte.	165
Abbildung 8.4: Modellvorstellung zur Emission von C_6 -VOCs durch die Aktivität verschiedener Enzyme nach Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10 unter Beteiligung der LOX. Die Enzyme sind PL = Phospholipase, LOX = Lipoxygenase, HPL = Hydroperoxid-Lyase und ADH = Alkohol-Dehydrogenase.	166
Abbildung 8.5: Zeitverlauf der auf das Maximum der Emission normierten Emissionsraten des (Z)-3-Hexenols (Punkte) aus Experiment TW3-O und Simulation des Verlaufs mit Hilfe von Gleichung 8.1 und den in Tabelle 8.3 aufgelisteten Werten für die einzelnen Parameter (Linie). Der schwarze Balken symbolisiert die Dauer der ersten Nacht	167
Abbildung 8.6: Zeitverlauf der Emissionen (Punkte) und Simulation des Verlaufs mit Hilfe von Gleichung 8.1. Die Anpassung erfolgte nur für die ersten 13 h nach Beginn der Emission. Die Daten sind in Tabelle 8.5 gezeigt. Der schwarze Balken symbolisiert die Dauer der ersten Nacht.	168
Abbildung 8.7: Vergleich der auf die jeweiligen Maxima normierten Emissionsraten des (Z)-3-Hexenols aus den Experimenten TW3-O (Quadrate) und TW4-B (Kreise). Der schwarze Balken symbolisiert die Dauer der ersten Nacht.	169
Abbildung 9.1: Zeitlicher Verlauf der Emissionsraten des MeSAs nach Exposition von Tabakpflanzen der Varietäten Bel B (Experiment TB2-O) und Bel W3 (Experiment TW2-O) mit Ozon in Mischungsverhältnissen von ca. 175 ppb.	174
Abbildung 9.2: Zeitliche Verläufe der Emissionsraten des MeSAs (durchgezogene Linie, linke Ordinate) und des Tricyclens (gestrichelte Linie, rechte Ordinate), das hier als Referenz für den Tagesgang gezeigt wird, in Experiment K1- O. Die schwarzen Balken symbolisieren die Phasen ohne Beleuchtung.	175

- Abbildung 9.3: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Emissionsraten des MeSAs (durchgezogene Linie, linke Ordinate) sowie der Flächeneinheiten (FE) der BA und des Salicylaldehyds (gestrichelte Linien, rechte Ordinate) sowie der Temperatur der Expositionskammer (rechte Ordinate) während des Experiments M-O. Die FE des Salicylaldehyds wurden mit einem Faktor ($\cdot 2$) multipliziert und die Temperatur mit einem Faktor ($\cdot 1000$) um den Verlauf besser sichtbar zu machen. Die schwarzen Balken symbolisieren die Phasen der Dunkelheit und die beiden Kästen geben das Zeitintervall der Exposition mit O_3 wieder.176
- Abbildung 9.4: Zeitlicher Verlauf der Emissionsraten des MeSAs und p-Cymols (beide linke Achse, durchgezogene Linien) sowie der Ozonkonzentration am Ausgang der Expositionskammer und der Temperatur der Expositionskammer (beide rechte Achse, gestrichelte Linien). Die Emissionsrate des p-Cymols wurde mit einem Faktor ($\cdot 50$), die Temperatur mit einem Faktor ($\cdot 5$) multipliziert. (Die Angaben V1 bis V4 beziehen sich auf Zeitpunkte zu denen Verletzungen durchgeführt wurden).....177
- Abbildung 9.5: Die Verletzung von Tabakpflanzen der Varietät Bel B im Experiment TB2-V zeigt die bereits beschriebene spontane Erhöhung der Emissionsraten der Produkte des LOX-Zweiges (Bsp. (Z)-3-Hexenol, rechte Ordinate). Die Emissionsraten des MeSAs (linke Ordinate) zeigen bei beiden Varietäten keine Beeinflussung durch die Verletzung. Der Tagesgang des MeSAs im Experiment TW2-V wurde durch den vorangegangenen Ozonexpositionsversuch TW2-O induziert. Die Emissionsraten des MeSAs aus Experiment TB2-V wurden mit einem Faktor ($\cdot 4$) multipliziert.178
- Abbildung 9.6: Zeitlicher Verlauf der Emission des MeSAs in den Experimenten TW4-B und TW6-B nach Inokulation von Tabak Bel W3 mit *P. syringae* sowie im Kontrollexperiment TW5 bezogen auf den Beginn der Infiltration ($t = 0$ h). Das Kontrollexperiment TW5 wurde nach ca. 24 Stunden abgebrochen. Der Zeitpunkt der Inokulation ist nicht wie eine O_3 -Exposition scharf einzugrenzen. Die eingezeichneten Nächte sind aufgrund unterschiedlicher Anfangszeiten der Experimente um etwa 1 Stunde variabel.....179
- Abbildung 9.7: An mit Wolläusen befallenen Kiefern erhaltenes Chromatogramm (Totalionenstrom) im Experiment K2-H.....180
- Abbildung 9.8: Verlauf der Emissionsraten des MeSAs und der Blattemperatur während des Experimentes K2-H über mehrere Tage.181
- Abbildung 10.1: Beschreibung der Emissionen des MeSAs (Experiment K1-O) nach dem Algorithmus von SCHUH ET AL. (1997). Die Datenpunkte wurden auf eine Temperatur von $18^\circ C$ normiert und wurden bei einer Konzentration von 40 und 60 ppb O_3 in der Kammer gewonnen. Als Fehlerbalken wurde die einfache Standardabweichung der Werte für die entsprechende PAR eingezeichnet.....188
- Abbildung 11.1: Verteilung der Alkanalemissionen aus Kiefern und Produktspektrum der Peroxidation von Liposomen (Hexanal außer für di-18:1 oberhalb von 3,7; s. Tabelle 11.1).194
- Abbildung 11.2: Darstellung der Emissionsraten des Nonanals und Decanals (linke Achse, gestrichelte und gepunktete Linie) und der Ozonkonzentration (0 - 115 ppb, rechte Achse, durchgezogene Linie) aus Kiefern über einen Zeitraum von ca. 3 Wochen (Experiment K1-O). Teilweise fehlen in der Abbildung Daten der O_3 -Konzentration, da diese nicht vorliegen. ...195
- Abbildung 11.3: Auftragung der Emissionsraten des Hexanals und Decanals gegen die des Nonanals.....198

Abbildung 11.4: Flußdichten des Hexanals und Nonanals (linke Achse, gestrichelte Linien) und Konzentration des Ozons (rechte Achse, durchgezogene Linie) für einen Zeitraum von 2 Tagen (Experiment K1-O). Die Balken zeigen den Zeitraum der Dunkelheit.	199
Abbildung 11.5: Relative Ozonflußdichten und Emissionsraten der Alkanale bei PAR = 30 (linke Balken) und $300 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (rechte Balken). Die Emissionsraten sind auf die bei PAR = 30 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ gemessenen Emissionsraten normiert (linke Balken entsprechen 100 %). Anzahl der Wertepaare N = 14. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der Mittelwerte wieder.	200
Abbildung 11.6: Zeitlicher Verlauf der Emissionsraten der Alkanale Hexanal und Nonanal (linke Achse, gestrichelte Linien) und der Ozonflußdichten (rechte Achse, durchgezogene Linie). Die O_3 -Flußdichten wurde mit (-1) multipliziert.	201
Abbildung 11.7: Emissionsraten des Heptanals und Nonanals als Funktion der Ozonflußdichten. Die Ozonflußdichte wurde mit (-1) multipliziert.	202
Abbildung 11.8: Auftragung der Emissionsrate des Nonanals gegen die Ozonflußdichten. Die O_3 -Flußdichten wurde hier mit (-1) multipliziert. r^2 gibt das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden an.	202
Abbildung 11.9: Achsenabschnitte der Auftragungen der Logarithmen der auf die jeweiligen Ozonflußdichten normierten Emissionsraten der Alkanale gegen die inverse Temperatur. Die Fehlerbalken geben den Mittelwert des Fehlers des Logarithmus der Achsenabschnitte der Flußdichten der Alkanale an (Hexanal nicht berücksichtigt).	205
Abbildung 11.10: Logarithmus der Summe der Flußdichten der C_7 - bis C_{10} -Alkanale dividiert durch die Ozonflußdichten als Funktion der inversen Blattemperatur für Experiment R4-Oil.	206
Abbildung 12.1: Auf die bei einer Ozonflußdichte von $2,5\cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Temperatur von 27,5 bis 27,8 °C gemessene Emissionsraten normierten Emissionsraten von Hexanal (Punkte) und eine Simulation des Verlaufs nach Gleichung 12.1 mit Hilfe der in Tabelle 12.1 angegebenen Werte für die einzelnen Parameter.	209
Abbildung 12.2: Auf die bei einer Ozonflußdichte von $2,5\cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Temperatur von 27,5 bis 27,8 °C gemessene Summe der Emissionsraten der C_7 - bis C_{10} -Alkanale normierten Emissionsraten der Summe dieser Substanzen (Punkte) und eine Simulation des Verlaufs nach Gleichung 12.1 mit Hilfe der in Tabelle 12.2 angegebenen Werte für die einzelnen Parameter.	209
Abbildung 12.3: Tagesgang der Emissionsraten des Nonanals (Punkte) und Simulation dieses Tagesgangs mit Hilfe von Gleichung 12.2 und den in Tabelle 11.4 und Tabelle 12.1 angegebenen Werten für die einzelnen Parameter in Gleichung 12.2 (durchgezogene Linie).	211
Abbildung 12.4: Simulation eines Tagesgangs der Nonanalemission. $\alpha_{\text{O}_3} = 1,95\cdot 10^{13} [\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}]$, $c_T/R = 17600 [\text{K}]$, Φ_{ALK}^S geändert von $8,6\cdot 10^{-16} [\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ auf $1,3\cdot 10^{-15} [\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ und Φ_{ALK}^0 von $8,6\cdot 10^{-17} [\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$ auf 0 $[\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}]$	212
Abbildung 12.5: Tagesgang der gemessenen Emissionsraten des Nonanals (linke Achse, Punkte) und Simulation dieses Tagesgangs mit Hilfe der Gleichung 12.2 und den in Tabelle 11.4 und Tabelle 12.1 angegebenen Werten (rechte Achse, gestrichelte Linie). Die durchgezogene Linie ist eine Simulation des Tagesgangs mit Hilfe der gleichen Werte für c_T und α_{O_3} , aber mit	

einem Wert von $2 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ anstelle von $8,6 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, für Φ_{ALK}^S und $\Phi_{ALK}^0 = 0$ (linke Achse).	213
Abbildung 13.1: Darstellung der Aufteilung der integralen Emissionen über 24 Stunden vor und nach Einwirken des Stressors (-O = Ozonexposition, -B = Bakterienbefall) auf die verschiedenen Biosyntheseweige für alle Experimente an Tabak (Ausnahme TW1-O und TB1-O). Für die Experimente TW4-B und TW6-B dient jeweils das Kontrollexperiment TW5 als Referenz.	222
Abbildung 13.2: Verlauf der Summe der Emissionsraten (ohne Berücksichtigung der Anzahl der C-Atome in den einzelnen Substanzen) aller betrachteten VOCs eingeteilt in die einzelnen Zweige über 24 h nach Zugabe des Stressors am Beispiel von Experiment TW2-O. Der Zeitpunkt $t = 0 \text{ h}$ (Ende bei $t = 5 \text{ h}$) bezeichnet den Beginn der O_3-Exposition für die Emissionen nach Einwirken des Stressors. Der schwarze Balken symbolisiert die Dauer der Nacht.	223
Abbildung 14.1a-d: Zeitverläufe der Emissionsraten des Isoprens, α-Pinens, Toluols und MeSAs durch eine Sonnenblume unter Stickstoffmangel. Der Stickstoff wurde zum Zeitpunkt $t = 100 \text{ h}$ durch Austausch der Nährlösung gegen eine nitratfreie Lösung entfernt und zum Zeitpunkt $t = 461 \text{ h}$ wieder zugegeben. Die Verletzung fand zum Zeitpunkt $t = 364 \text{ h}$ statt.	228
Abbildung 14.2: Verhältnis der Emissionsraten $\Phi(\text{Sabinen}) / \Phi(\alpha\text{-Pinen})$ und $\Phi(\text{Limonen}) / \Phi(\alpha\text{-Pinen})$ als Funktion der Zeit. Aufgetragen sind nur die Verhältnisse, die während der Beleuchtungsphase ($\text{PAR} = 430 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) gemessen wurden. Die Daten, die während der verletzungsbedingten Erhöhung gewonnen wurden (auf dieser Skala $t = 270 \text{ h}$), sind nicht dargestellt. Das Nitrat wurde zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ h}$ entfernt und zum Zeitpunkt $t = 360 \text{ h}$ wieder zugegeben.	232
Abbildung 14.3: Auftragung der Emissionsraten des Toluols gegen die des α-Pinens.	233
Abbildung 14.4: Auftragung der Logarithmen der Flußdichten des α-Pinens aus einer Sonnenblume unter Stickstoffmangel. Das Nitrat wurde zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ h}$ aus der Nährlösung entfernt und zum Zeitpunkt $t = 360 \text{ h}$ wieder zugegeben.	234
Abbildung 14.5: Auftragung der Logarithmen der Flußdichten des Toluols aus einer Sonnenblume unter Stickstoffmangel. Das Nitrat wurde zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ h}$ aus der Nährlösung entfernt und zum Zeitpunkt $t = 360 \text{ h}$ wieder zugegeben.	234
Abbildung 14.6: Markierung des Isoprens und α-Pinens mit ^{13}C-Atomen über einen Zeitraum von etwa 2 Tagen. Die Exposition mit $^{13}\text{CO}_2$ erfolgte im Zeitraum $t = 0 - 8 \text{ h}$. Die PAR ist als Linie eingezeichnet (Skalierung rechte Ordinate).	238
Abbildung 14.7: Markierung des α-Pinens mit ^{13}C-Atomen über einen Zeitraum von etwa 25 Tagen. Die Exposition mit $^{13}\text{CO}_2$ erfolgte im Zeitraum $t = 0 - 8 \text{ h}$. Die Erhöhung der Markierung zum Zeitpunkt $t = 364 \text{ h}$ ist eine Folge der Verletzung der Pflanze.	239
Abbildung 14.8: Zeitlicher Verlauf der Markierung des Isoprens (nur Tagwerte, Punkte) und Simulation des Anstiegs der Markierung mit Hilfe der Gleichung 14.3 (1. Teil, 8 h) und des exponentiellen Abfalls der Markierung nach Gleichung 14.4 (2. Teil, 20 bis 50 h). Die Daten für die einzelnen Parameter sind in Tabelle 14.6 aufgelistet.	242

Abbildung 14.9: Zeitverlauf der Markierung des α -Pinens (Punkte) und Simulation des Verlaufs nach Gleichung 14.3 (1. Teil, 8 h, Linie) und 14.5 (2. Teil, Linie). Zur Anpassung des zeitlichen Abfalls der Markierung wurden nur die Daten vor der Verletzung genutzt.....	243
Abbildung 14.10: Zeitverlauf der Markierung des Toluols mit ^{13}C -Atomen (Punkte, linke Achse) und der PAR (Linie, rechte Achse).....	244
Abbildung 14.11: Zeitverlauf der Emissionsrate des α -Pinens (linke Achse, geschlossene Quadrate) und der Markierung des C_7 -Fragments des α -Pinens mit ^{13}C -Atomen (rechte Achse, offene Kreise).....	250
Abbildung 14.12: Zeitverlauf der Emissionsrate des Toluols (linke Achse, offene Quadrate) und der Markierung des Toluols mit ^{13}C -Atomen (rechte Achse, geschlossene Kreise).	252
Abbildung 17.1: Fettsäure-Abbau durch das α -Oxidations-Enzymsystem (nach STUMPF, 1965)..	17-2
Abbildung 17.2: Grundzüge des β -Oxidations-Enzymsystems (aus LEHNINGER ET AL., 1993).....	17-3

17.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten einiger VOCs mit OH, O ₃ und NO ₃	7
Tabelle 2.2: Zusammenstellung von Feld- und Labormessungen oxygenierter Nicht-Terpen-VOCs. Innerhalb der Substanzklassen sind die Einträge zu den einzelnen Substanzen chronologisch geordnet.	24
Tabelle 2.3: Mittlere Zusammensetzung der Lipide der Plasmamembranen der Blätter verschiedener Pflanzen [mol %] sowie der verschiedenen Fettsäuren am Phospholipid [mol %] (aus LARSSON ET AL. (1990)*, AVANTI (1994) ⁺ sowie SCHRAUDNER (1997) [#] , hier Anteil im Gesamtblatt) und in Zellkulturen [% am Gesamtanteil] (ROY ET AL., 1995 ^{&}).	37
Tabelle 2.4: Zusammenfassende Darstellung möglicher flüchtiger Produkte des LOX-Zweiges aus 18:2 und 18:3	48
Tabelle 2.5: Vorkommen und Spezifität der Hydroperoxidierung von Linolsäure zum Linolsäurehydroperoxid (LOOH) und Typ von Lipoxygenasen (nach BELITZ & GROSCH, 1987(a) sowie VICK & ZIMMERMAN, 1987(b) und Zitate darin	49
Tabelle 2.6: Photolysefrequenzen der C ₁ - bis C ₄ -Alkanale, des Acetons (KOTZIAS ET AL., 1997) und 2-Butanons (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1986).	55
Tabelle 3.1: Elemente der Nährlösung und ihre Konzentrationen (ASHER, 1978).....	61
Tabelle 3.2: Übersicht über die Experimente zur Peroxidation von Phospholipiden bzw. freier Linolensäure. Neben den Verbindungen sind die Konzentrationen c und die Ozonmischungsverhältnisse am Eingang [O ₃] _E der Waschflasche aufgelistet.	63
Tabelle 3.3: Die Methode zur Messung biogener VOCs mit dem GC/MS.....	65
Tabelle 3.4: Permeationsraten [ng/min] der Substanzen der Permeationsquellen über einen Zeitraum etwa eines Jahres. Die Überschriften der Spalten geben den Monat und das Jahr, für den die Permeationsrate gilt, an. Einige Substanzen sind erst im Laufe der Zeit hinzugekommen. Neben den Permeationsraten über die entsprechenden Zeiträume ist auch der Mittelwert und die einfache Standardabweichung sowie die Reproduzierbarkeit der Permeationsraten in % angegeben.	71
Tabelle 3.5: Vergleich der Verhältnisse der Zählraten des Targetions (T) zur Summe aller Fragmente im Scan-Bereich (TIC) mit der Integration des Peaks des Targetions im Verhältnis zum TIC. Für Substanzen von denen mehrere Bibliothekseinträge existieren wurde ein Mittelwert $\bar{x}$ und die Standardabweichung σ gebildet. BS bezeichnet die Anzahl betrachteter Bibliotheksspektren. z bezeichnet das Verhältnis für die Flächeneinheiten und Δ die Abweichungen der Verhältnisse in %.	74
Tabelle 3.6: Untersuchung der Wandraten verschiedener biogener Substanzen anhand der Zugabe der Luft einer Kalibrationsquelle und Ermittlung der Flächeneinheiten dieser Substanzen am Kammerein- und -ausgang. Die Flächeneinheiten am Kammereingang wurden zu 100 % gesetzt. Als Fehler sind die Standardabweichungen der Messungen am Kammerein- und - ausgang angegeben.....	75
Tabelle 3.7: Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten einiger Terpene mit NO ₂	78
Tabelle 3.8: Übersicht über den Einfluß verschiedener Substanzen, die im Rahmen der Ozonzerstörung mit NO auftreten, auf die Komponenten einer Permeationsquelle. Angegeben	

sind der Mittelwert aus drei Messungen an der Permeationsquelle, der zu 100 % gesetzt wurde sowie die Wiederfindung bei Zusatz von 1 ppm NO, 100 ppb O ₃ , der Kombination aus beidem sowie 100 ppb NO ₂ und 1 ppm NO ₂	80
Tabelle 3.9: Ergebnisse des Isopren-Ringversuches im Rahmen des BMBF-Schwerpunktprojektes Spurenstoffkreisläufe. Die Ergebnisse wurden vom IFU zusammengestellt bevor die Daten den einzelnen Teilnehmern zugänglich gemacht wurden. Desweiteren wurden die Daten anonym behandelt. Daher sind die Daten der andern Teilnehmer mit Labor I und Labor II bezeichnet. Der Prüfgaszylinder wurde zudem vom IFU vor und während des Ringversuches gemessen. Die Tabelle gibt in Zeile 3 die Abweichungen der gefundenen Mittelwerte der Labore (Zeile 2) vom Istwert des NPL-Standards sowie in Zeile 4 den Bereich der Abweichung im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen (Untergrenze/Obergrenze) an.	84
Tabelle 3.10: Ergebnisse der Vergleichsmessungen von Terpenoiden, oxygenierten VOCs und Aromaten im Rahmen des TFS-Projektes. Die Daten aller Teilnehmer wurden im FZJ mit der Permeationsrate der Quelle zusammengestellt und sollen hier anonym behandelt werden (Labor I bis Labor III). Die Permeationsrate der Quelle wurde über einen Zeitraum von 5 Monaten dreimal durch Wägung der einzelnen Probengefäße bestimmt und war im Mittel auf etwa 10 % stabil. Die angegebene Permeationsrate bezieht sich auf den Zeitraum des Experimentes. Für jeden Teilnehmer sind die gefundenen mittleren Konzentrationen in pptV, die Anzahl Messungen N und die Abweichungen [%] von der durch Wägung ermittelten Permeationsrate der Quelle angegeben. Neben den Daten der Quelle ist der Mittelwert der Konzentrationsangaben aller Teilnehmer mit seinen Fehlergrenzen (einfache Standardabweichung) und der prozentualen Abweichung von der Quelle angegeben. Die letzte Zeile der Tabelle gibt die mittlere Abweichung des Mittelwertes aller Gruppen und der einzelnen Gruppen vom Wert der Quelle an.	86
Tabelle 3.11: Vergleich der Empfindlichkeiten wie sie bei Kalibrationen an der üblichen Quelle (Quelle I) zur Kalibration und der Quelle zur Interkalibration (Quelle II) erhalten wurden. In der letzten Spalte ist die prozentuale Abweichung der Quelle II von Quelle I ($\Delta(Q I)$) angegeben.	88
Tabelle 3.12: Untersuchung zu Wandreaktionen und zur Photolyse ausgewählter oxygenierter Komponenten in der Expositions-kammer. Die Mittelwerte der Messungen am Eingang der Kammer wurden zu 100 % gesetzt. Die Wiederfindung am Ausgang der Kammer wurde in Dunkelheit (0 Lampen), bei voller Beleuchtung (12 Lampen) und bei voller Beleuchtung und zusätzlich einer UV-Lampe (250 nm) in der Kammer bestimmt. Die Fehler entsprechen den Standardabweichungen aus N Messungen. Zusätzlich ist die Temperatur der Kammer [°C] angegeben.	91
Tabelle 4.1: Übersicht über die Pflanzenspezies und Art der Versuche im Rahmen der experimentellen Arbeiten. K bezeichnet die verwendete Expositions-kammer, W die Wurzelumgebung (B = Boden, NL = Nährlösung), N die Anzahl Pflanzen, A _{Blatt} die Blattfläche und T _K und T _{Blatt} die Temperaturen der Expositions-kammer und der Blätter. Weiterhin findet sich der Bereich der verwendeten PAR und gegebenenfalls der Ozonkonzentrationen. Für die Experimente, die innerhalb einer Pflanzenspezies bzw. eines Kultivars mit laufenden Nummern versehen sind, gilt folgender Schlüssel: B = Bakterienbefall-, H- Herbivorenbefall-,	

L = Licht/Temperatur-, LA = Licht aus-, O = Ozonexpositions-, P = Pilzbefall-, N = Nährstoffmangel-, T = Temperatur-, V = Verletzungs-, ^{13}C = Markierungsexperimente.96

Tabelle 4.2: Übersicht über die unter verschiedenen Bedingungen durch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pflanzenspezies emittierten VOCs. Die Kürzel in der Kopfzeile bezeichnen die Spezies und die Kürzel in der Tabelle bezeichnen unter welchen Bedingungen die Emissionen der Substanzen durch die Pflanzen detektiert wurden: Kopfzeile (Spezies): R = Raps, TW = Tabak Bel W3, TB = Tabak Bel B, K = Kiefer, SB = Sonnenblume, M = Mais, W = Weizen, TO = Tomate, AB = Ackerbohne, P = Pappel; Tabelle (Bedingungen): SF = vermeintlich streßfreie Bedingungen, SF? = unter vermeintlich streßfreien Bedingungen vorhanden, obwohl sonst nur unter Streß gesehen, O = Ozonexposition, V = Verletzung, H = Herbivorenbefall, B = Bakterienbefall, P = Pathogenbefall, L = Licht aus und N = Nährstoffmangel. Das Symbol § bezeichnet eine einzelne Probe; hier ist keine Aussage über Streß möglich. Bei Komponenten die nicht positiv identifiziert sind, ist hinter dem Substanznamen ein Sternchen gesetzt oder eine Wahrscheinlichkeitsangabe für die Übereinstimmung mit der Substanz aus der Spektrenbibliothek (NIST, 1992) angegeben. Die Substanzen sind innerhalb der Substanzklassen entsprechend ihrer Retentionszeit geordnet.98

Tabelle 4.3: Spezifische Blattgewichte [mg/cm^2] einiger Spezies zur Umrechnung der Flußdichten von Blattfläche bezogenen Größen [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] auf Trockengewicht bezogene Größen [$\mu\text{g}(\text{DW})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]......101

Tabelle 5.1: Übersicht über die experimentell ermittelten Temperaturkoeffizienten (c_{T}/R [K] $\cdot 10^{-3}$) aus den Experimenten an Rapspflanzen am Beispiel des Experimentes R5-L. Desweiteren finden sich Informationen über die PAR [$\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$], die Anzahl der Wertepaare (N) und die Bestimmtheitsmaße r^2104

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der mittleren nächtlichen Emissionsenthalpien (ΔH_{E} ; Experimente R3-L, R4-L und R5-L) verschiedener Terpene und der, aus in der Literatur tabellarisierten Dampfdrücken (LIDE, 1992), berechneten Verdampfungsenthalpien (ΔH_{V}). N bezeichnet die Anzahl Werte (Pflanzen), die zur Bestimmung des Mittelwertes von ΔH_{E} verwendet wurden.108

Tabelle 5.3: Standardemissionsraten $\Phi_{\text{VOC}}^{\text{R,S}}$ [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] und nach dem Algorithmus von SCHUH ET AL. (1997) modellierte Lichtintensitäts- (c_{L} , α [$\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\mu\text{E}$]) und Temperaturabhängigkeiten (c_{T}/R) [K] für die drei Experimente an Raps. Zur Vergleichbarkeit wurden alle Daten auf $360 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und 25°C normiert.109

Tabelle 5.4: Zusammenfassung statistischer Parameter zur Variabilität der Monoterpenemissionsraten im Rahmen der vier Experimente zur Lichtintensitäts- und Temperaturabhängigkeit an Raps. E_{Min} und E_{Max} sind die minimale und maximale mittlere Emissionsrate bei $430 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und $22 \pm 0,5^\circ\text{C}$ aus den Einzelversuchen, $\bar{E}$ der Mittelwert und σ die Standardabweichung. Alle Werte sind in Einheiten von $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$111

Tabelle 5.5: Emissionsraten einiger Terpene kurz vor und etwa 24 Stunden bzw. 7 Stunden nach Exposition von Tabak Bel W3 (Experiment TW2-O) und Tabak Bel B (Experiment TB2-O) mit etwa 170 ppb O_3116

Tabelle 6.1: Originalsatz der mittleren normierten Limonenemission aus Experiment R4-L.128

Tabelle 6.2: Variation des Datensatzes für PAR des Limonens aus Experiment R4-L. Die Zusätze /o bzw. /u kennzeichnen die Variation des Wertes an die obere/untere Grenze der Standardabweichung.128

Tabelle 6.3: Variation der temperaturnormierten Mittelwerte der Limonenemissionsraten im Rahmen der Standardabweichungen der Mittelwerte aus Experiment R4-L. Die PAR wurde hier bei den experimentell ermittelten Werten wie in Tabelle 6.1 festgehalten. Die Zusätze /o bzw. /u kennzeichnen die Variation des Wertes an die obere/untere Grenze der Standardabweichung.	129
Tabelle 6.4: Wahrscheinlichste Werte für die Beschreibung der Temperatur- und Lichtintensitätsabhängigkeit der Monoterpenemissionen aus Raps.	130
Tabelle 6.5: Parameter der doppelt-logarithmischen Auftragungen der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens für PAR = $430 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Temperaturbereich: 20,7 - 36,9 °C) zwischen zwei Ozonexpositionen (Experimente R5-O und R5-OII). Die Fehlergrenzen werden durch den Fehler in der Steigung Δm für die Regression gegeben. r^2 bezeichnet das Bestimmtheitsmaß.	137
Tabelle 6.6: Tabelle zum Verzweigungsquotienten δ während der Ozonexpositionen der Experimente R5-O (t = 55 h) und R5-OII (t = 34 h, letzte Zeile). Die Daten gelten alle für PAR = $430 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und sind auf 21 °C normiert (Temperaturbereich 20,7 - 36,9 °C). Die Daten sind zeilenweise in der Reihenfolge ihrer Durchführung geordnet.	140
Tabelle 7.1: Übersicht über die in dieser Arbeit gefundenen Substanzen, die mit dem LOX-Zweig in Zusammenhang stehen oder zu stehen scheinen.	145
Tabelle 7.2: Emissionsraten einiger flüchtiger VOCs des LOX-Zweiges kurz vor und etwa 24 Stunden nach Exposition von Tabakpflanzen der Varietäten Bel W3 (TW2-V) und Bel B (TB2-V) mit O ₃	146
Tabelle 7.3: Erhöhung der prominentesten flüchtigen VOCs des LOX-Zweiges durch Verletzung (V) von Rapspflanzen (Experiment R3-V) durch Schmirgeln der Blattoberflächen einzelner Blätter.	149
Tabelle 7.4: Erhöhung einiger flüchtiger VOCs des LOX-Zweiges durch Verletzung (V) von Tabakpflanzen der Varietäten Bel W3 (TW2-V) und Bel B (TB2-V).	150
Tabelle 7.5: Verschiebung des Maximums der Emission verschiedener VOCs, die mit dem LOX-Zweig in Verbindung zu stehen scheinen, vom Maximum der Emissionen des (Z)-3-Hexenols. Die Zeitdifferenz kann dabei nur in Einheiten der Zeitauflösung der Methode (60 min TW3-O bzw. 70 min bei TW4-B und TW6-B) betrachtet werden. + bezeichnet ein später, - ein früher auftretendes Maximum der Emissionen als das des (Z)-3-Hexenols. Bemerkungen: 2. Max: Für diese Substanzen wurde ein weiteres Maximum der Emissionsraten gesehen; 2. d: Maximum am Tag nach Einsetzen der HR unter Beleuchtung; F: Maxima nicht stark ausgeprägt, genauer Zeitraum nicht zu bestimmen; NA: Geringe Emission, nicht ausgewertet; *: Substanz nicht positiv identifiziert.	153
Tabelle 7.6: Bestimmtheitsmaße r^2 für die Auftragungen der Emissionen einiger VOCs gegen die des (Z)-3-Hexenols bei Pathogenbefall (Experiment TW4-B). Da für viele der Substanzen keine Kalibrationen vorliegen, wurden hier die experimentell ermittelten Flächeneinheiten genutzt um die Korrelationen durchzuführen. Der Zeitversatz Δt ist die Zeit, um die die Werte für die einzelnen Substanzen bei den Korrelationen versetzt wurden und bezieht sich auf die Anzahl der Chromatogramme (GC-Zykluszeit = 70 Minuten: +1 = + 1:10 h). Ist Δt negativ, ist die Emission der Substanz zeitlich um die entsprechenden Werte vor die des (Z)-3-Hexenols versetzt, ist Δt positiv, ist die Emission der Substanz hinter die des (Z)-3-Hexenols	

versetzt. Die maximalen Bestimmtheitsmaße unter den Zeitverschiebungen für eine Substanz sind fett gedruckt. Bemerkungen: NS = negative Steigung; * = nicht positiv identifizierte Substanzen; Δt = zusätzliche Angabe des Bestimmtheitsmaßes bei einem anderen Zeitversatz.	155
Tabelle 7.7: wie Tabelle 7.6, jedoch bei Ozonexposition (Experiment TW3-O). Die GC-Zykluszeit beträgt hier 60 Minuten, daher ist $\Delta t = 1$ hier 1 Stunde Zeitversatz.	155
Tabelle 8.1: Bestimmtheitsmaße r^2 der Auftragungen der Emissionsraten des 1-Hexanols gegen die des Hexanals. Δt gibt den Zeitversatz der Emissionsmaxima, der nötig ist, um maximale Bestimmtheitsmaße zu erhalten, entsprechend der Zykluszeiten des GCs an (TW2-O und TW3-O = 60 Minuten und TW4-B = 70 Minuten).	163
Tabelle 8.2: Verhältnis der Emissionsraten des 1-Hexanols zu denen des Hexanals. Angegeben sind der Achsenabschnitt b, die Steigung m und das Bestimmtheitsmaß r^2 .	164
Tabelle 8.3: Aus Anpassungen der in Versuch TW3-O erhaltenen Daten an Gleichung 8.1 angepaßte Werte für einzelne Parameter für Hexanal, (Z)-3-Hexenal und (Z)-3-Hexenol. Zunächst wurden alle Parameter angepaßt und in einem 2. Schritt wurde der Parameter A_0 festgehalten.	168
Tabelle 8.4: wie Tabelle 8.3 jedoch für Experiment TW4-B.	168
Tabelle 8.5: wie Tabelle 8.3 jedoch für (E)-2-Hexenal und 1-Hexanol.	168
Tabelle 8.6: wie Tabelle 8.3 jedoch für (E)-2-Hexenal und 1-Hexanol in Experiment TW4-B.	169
Tabelle 9.1: Emissionsraten des MeSAs kurz vor und etwa 24 Stunden nach Beginn der Exposition von Tabakpflanzen der Varietäten Bel W3 (TW2-O) und Bel B (TB2-O) mit etwa 170 ppb O_3 .	174
Tabelle 9.2: Emissionsraten des MeSAs durch Tabak Bel W3 im Kontrollexperiment (TW5) und etwa 24 Stunden nach Beginn der Infiltration (B) mit <i>P. syringae</i> (Experimente TW4-B und TW6-B).	179
Tabelle 10.1: Einige im Rahmen der Experimente detektierte aromatische Verbindungen.	185
Tabelle 10.2: Bestimmtheitsmaße r^2 für die Auftragung der Emissionen verschiedener aromatischer Verbindungen gegen die Emissionen des MeSAs aus Experiment K2-H. Es wurde keine Separierung der Daten in Tag und Nacht o. ä. vorgenommen. Δt bezeichnet die Zeit [Stunden], um die die Werte verschoben werden mußten und bezieht sich auf die Zeit der Chromatogramme. Ist Δt negativ erfolgt die Emission der Substanz vor der des MeSAs, ist Δt positiv erfolgt die Emission zeitlich nach der des MeSAs. Signifikante Bestimmtheitsmaße ($r^2 > 0,6$) bzw. die besten unter diesen sind fett gedruckt. Zum Vergleich sind in der letzten Zeile die r^2 für das Monoterpen Limonen angegeben. Bemerkungen: MN = meist unter Nachweisgrenze; * = nicht positiv identifizierte Substanz.	186
Tabelle 10.3: wie Tabelle 10.2 jedoch Korrelationen gegen die Emissionen des p-Cymols.	186
Tabelle 10.4: Ähnlich Tabelle 10.2 jedoch gegen die Emissionen des Benzaldehyds und für Mais (Experiment M-O). Zunächst wurden alle Daten (erste Spalte) betrachtet. Da die Emissionen einiger Komponenten erst durch die O_3 -Exposition induziert wurden, wurden nur Daten nach Beginn der Exposition betrachtet. Desweiteren wurden nur Daten der ersten ca. 36 Stunden betrachtet, da die zeitliche Verschiebung der Maxima der Emissionen im Verlauf des Experimentes kleiner zu werden scheint. Die besten Bestimmtheitsmaße sind fett gedruckt.	187
Tabelle 10.5: wie Tabelle 10.4 jedoch gegen die Emissionen des MeSAs. Außerdem wird hier auf einen Eintrag der Korrelationen für alle Daten verzichtet.	187

Tabelle 11.1: Verhältnisse der Emissionsraten der Alkanale gegenüber denen des Nonanals bei der Peroxidation verschiedener Liposomen (Phosphatidylcholin, PC) und einer Fettsäure (FS). Die Tabelle gibt die Anzahl der Messungen N sowie den Mittelwert des Verhältnisses und die einfache Standardabweichung ($\pm$) an.....	193
Tabelle 11.2: Relative Verteilung der Alkanale (C_6 - C_{10}) unter Normierung der Emissionsraten auf die des Nonanals für verschiedene Pflanzenspezies und einen Zeitraum von 2 bis 4 Stunden nach Beginn der Ozonexposition. + in Spalte Burst bezeichnet, ob eine signifikante Erhöhung zu Beginn der Exposition stattgefunden hat. Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung des Verhältnisses der Emissionsraten	196
Tabelle 11.3: Verhältnisse und Korrelationen der Emissionsraten der C_6 - bis C_{10} -Alkanale gegenüber denen des Nonanals für verschiedene Pflanzenspezies während der O_3 -Exposition. Angegeben sind jeweils die Anzahl Wertepaare N, die Steigung m, der Achsenabschnitt b und das Bestimmtheitsmaß r^2 für die lineare und doppelt-logarithmische orthogonale Regression. Im Experiment F1 wurden Flüsse bezogen auf das Trockengewicht betrachtet.	197
Tabelle 11.4: Steigungen m, Achsenabschnitte b und Bestimmtheitsmaße r^2 der Auftragungen der Logarithmen der auf die Ozonflußdichten normierten Emissionsraten gegen $1/T$ für verschiedene PAR. Die angegebenen Fehler entsprechen den Fehlern in der Steigung und den Achsenabschnitten. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare. Ferner ist der Temperaturbereich und der Bereich der Ozonflußdichten angegeben.....	204
Tabelle 11.5: Steigungen m, Achsenabschnitte b und Bestimmtheitsmaße r^2 der Auftragungen der Logarithmen der auf die Ozonflußdichten normierten Emissionsraten gegen $1/T$ für einen Temperaturbereich von 12 bis 20 °C. Die angegebenen Fehler entsprechen den Fehlern der Steigungen und Achsenabschnitte. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare.	204
Tabelle 12.1: Aus Anpassungen der Emissionsraten der Alkanale an Gleichung 12.1 erhaltene Daten ($T = 27,5$ bis $27,8$ °C, $PAR = 0 + 180 [\mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$, $[O_3] = 8$ bis 80 ppb, $\Phi O_3 = 2 \cdot 10^{-14} \cdot 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).	208
Tabelle 12.2: Parameter der Anpassung der Daten der Summe der Alkanale ohne Hexanal an Gleichung 12.1.....	208
Tabelle 12.3: Die für Kiefern (Experiment K1-O) nach Erreichen der Steady State-Emissionen gefundenen typischen Emissionsraten der Alkanale während der Tagstunden ($T = 27$ °C, $\Phi_{O_3} = 0,1$ bis $4,8 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Zur Berechnung der Konzentrationen der Alkanale ($[ALK]$) wurde $[OH] = 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und eine mögliche Photolysefrequenz von etwa $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ angenommen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen der Alkanale mit OH wurden von HELMIG (1996) abgeschätzt (vgl. Tabelle 2.1).	215
Tabelle 12.4: Konzentrationen der C_6 - bis C_{10} -Alkanale, die während der SLOPE Kampagne am 5. Juni 1996 15:30 Uhr gemessen wurden (KOLAHGAR, 1998).....	216
Tabelle 13.1: Übersicht über die Erhöhung der Gesamtemissionen von Tabakpflanzen durch Emissionen von VOCs aller in dieser Arbeit untersuchten Biosyntheseweige. Hier wurde die Summe aller VOCs in mol(C) gebildet und als Integral über 24 Stunden betrachtet. Die Erhöhung der Gesamtemissionen wird auf die Gesamtemissionen unter streßfreien Bedingungen bezogen. Bei den Experimenten TB1-O und TW1-O erfolgte keine Probenahme in der Nacht. Daher bezieht sich der Faktor hier auf die integrale Emission über 7 Stunden. Die Daten sind hier nur der Vollständigkeit halber gezeigt. Für die Experimente zur	

Ozonexposition (-O) ergibt sich der Faktor über den Vergleich mit der integralen Emission über den selben Zeitraum am Tage vor der Exposition und bei den Experimenten zum Bakterienbefall (-B) bezieht sich die Erhöhung auf das Integral für das Kontrollexperiment (Infiltration mit MgCl_2 -Lösung).	221
Tabelle 13.2: wie Tabelle 13.1, jedoch hier nur Emissionen nach Einwirken des Stressors und unterteilt nach einzelnen Zweigen. Da es sich um anteilige Erhöhungen einzelner Zweige handelt, berechnet sich der anteilige Erhöhungsfaktor AEF hier aus der Summe der Emissionen des betreffenden Zweiges und der Emission aller Zweige unter streßfreien Bedingungen dividiert durch die Emission aller Zweige unter streßfreien Bedingungen (Gleichung 13.2).	221
Tabelle 13.3: Übersicht über die Gesamtemissionen des LOX-Zweiges von Tabakpflanzen der Varietät Bel W3 vor und nach einer mechanischen Verletzung, einer O_3 -Exposition und einem Pathogenbefall. Hier wurde die Summe aller C_6 -VOCs des LOX-Zweiges in mol(C) gebildet und im Falle der Verletzung als Integral über 2 Stunden und für die anderen Stressoren über 24 Stunden betrachtet. Der Erhöhungsfaktor ergibt sich durch Division der Emissionen nach Streß durch die unter streßfreien Bedingungen (Gleichung 13.1). Im Falle der Verletzung (-V) sind die streßfreien Bedingungen durch integrale Emissionen über 2 Stunden vor der Verletzung gegeben. Für die Experimente zur Ozonexposition (-O) ergibt sich der Faktor über den Vergleich mit der integralen Emission über den selben Zeitraum am Tag vor der Exposition und bei den Experimenten zum Bakterienbefall (-B) bezieht sich die Erhöhung auf das Integral für das Kontrollexperiment (Infiltration mit MgCl_2 -Lösung).	224
Tabelle 14.1: Stärkekonzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten des Experimentes SB1- ^{13}C . Bei den Zeitpunkten werden die relative Zeit gegenüber der $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition und die Tageszeit angegeben. Der erste Wert zum Zeitpunkt $t = -45$ h wurde an Kontrollpflanzen erhalten, die parallel und unter gleichen Bedingungen angezogen wurden.	229
Tabelle 14.2: Korrelationen der Emissionsraten verschiedener VOCs mit denen des α -Pinens. m bezeichnet die Steigung, b den Achsenabschnitt und r^2 das Bestimmtheitsmaß.	233
Tabelle 14.3: Parameter der Anpassung der Erhöhung der Emissionsraten von α -Pinen, Sabinen und Toluol an die Exponentialfunktion 14.1.	235
Tabelle 14.4: Anpassung der Erhöhung der Emissionsraten nach erneuter Zugabe von Nitrat an Gleichung 14.1.	235
Tabelle 14.5: Übersicht über die gefundenen Markierungen in emittierten VOCs. Die verwendeten Abkürzungen und Symbole bedeuten: W: während der Exposition, N: in Dunkelheit, 1 Stunde nach der Exposition mit $^{13}\text{CO}_2$, ++: starke Markierung, ^{13}C -Anteil oberhalb von 5 % +: geringe, aber signifikante Markierung, ^{13}C -Anteil unterhalb von 5 % -: keine deutliche Markierung, nv: noch nicht oder nicht mehr vorhanden, ü = überlagert.	237
Tabelle 14.6: Parameter der Anpassung der Daten zur Markierung des Isoprens an die Gleichungen 14.3 und 14.4.	242
Tabelle 14.7: Werte aus den Anpassungen der Anteile der Markierung des α -Pinens an die Gleichungen 14.3, 14.4 und 14.5. Der Abfall der Markierung wurde sowohl als Gesamtdatensatz (Tag und Nacht) als auch getrennt nach Tag und Nacht betrachtet.	243
Tabelle 14.8: Aus den Anpassungen nach den Gleichungen 14.3 und 14.4 für Toluol erhaltene Werte für den Anstieg und Abfall der Markierung mit ^{13}C	244

Tabelle 14.9: Übersicht über die Veränderung der Emissionsraten ausgewählter Substanzen nach Verletzung der Sonnenblume durch Abschneiden eines Blattes. Die Symbole bedeuten: - = keine signifikante Erhöhung der Emissionsraten unter Verletzung und + = signifikante Erhöhung der Emissionsraten unter Verletzung. Für nicht positiv identifizierte Verbindungen ist die Wahrscheinlichkeit der Übereinstimmung mit dem Eintrag aus der NIST-Massenspektrenbibliothek (1992) angegeben.	249
Tabelle 14.10: Parameter der Anpassung des Gesamtdatensatzes (Tag und Nacht) sowie nur der Daten für die Tag- und Nachtstunden der Markierung des α -Pinens an die Exponentialfunktion nach Gleichung 14.6. Weiterhin sind die Parameter für die Anpassung des Gesamtflusses und des markierten Flusses gegeben (letzte beiden Spalten).	250
Tabelle 14.11: Parameter der Anpassung des Gesamtdatensatzes (Tag und Nacht) sowie nur der Daten für die Tag- und Nachtstunden der Markierung des Toluols an die Exponentialfunktion nach Gleichung 14.6. Weiterhin sind die Parameter für die Anpassung der Gesamtflußdichte gegeben (letzte Spalte).	252
Tabelle 17.1: Substratspezifität des α -Oxidationssystems der Gurke anhand der $^{14}\text{CO}_2$ -Produktion aus ^{14}C -markierten Fettsäuren während der Oxidation innerhalb von 60 Minuten (nach GALLIARD & MATTHEW, 1976).	17-1
Tabelle 17.2: Ausbeuten [%] von Carbonylverbindungen bei der Reaktion von Oxidantien mit VOCs und der Photolyse der VOCs.	17-4
Tabelle 17.3: Übersicht über die Siedepunkte (bp; z. T. sind Schmelzpunkte mp angegeben) und RTs der mit dem GC/MS auf 2 verschiedenen Trennsäulen (BPX-5, RTX-5) identifizierbaren und vorläufig identifizierten Substanzen (kursiv gedruckt) sowie ein Vergleich mit Literaturdaten anhand des KOVÁTS-Indizes für eine DB-5-Säule (ADAMS, 1989). Die kursiv gedruckten RTs für die BPX-5-Säule sind durch Injektionen über einen Split/Splitlos-Injektor erhalten worden und über den KOVÁTS-Index auf die RT des Kaltaufgabesystems umgerechnet worden. Die n-Alkane, die als Bezugskomponenten dienen, sind fett gedruckt.	17-8
Tabelle 17.4: Parameter der linearen Auftragungen der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens (alle PAR und T) für verschiedene Experimente an Rapspflanzen. Es werden jeweils die Steigungen (m) und Fehler der Steigungen (Δm) für die orthogonale Regression angegeben. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare und r^2 das Bestimmtheitsmaß.	17-13
Tabelle 17.5: Parameter der doppelt-logarithmischen Auftragungen der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens (alle PAR und T; außer R2-L nur Tagwerte) für verschiedene Versuche an Rapspflanzen. Es werden jeweils die Steigungen (m) und Fehler der Steigungen (Δm) für die orthogonale Regression angegeben. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare und r^2 das Bestimmtheitsmaß.	17-13
Tabelle 17.6: Parameter der doppelt-logarithmischen Auftragungen der nächtlichen Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens für verschiedene Versuche an Rapspflanzen. Es werden jeweils die Steigungen (m) und Fehler der Steigungen (Δm) für die orthogonale Regression angegeben. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare und r^2 das Bestimmtheitsmaß.	17-14
Tabelle 17.7: Parameter der linearen Auftragungen der nächtlichen Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens am Beispiel von Experiment R4-L. Es werden jeweils die Steigungen	

(m) und Fehler der Steigungen (Δm) für die orthogonale Regression angegeben. N bezeichnet die Anzahl Wertepaare und r^2 das Bestimmtheitsmaß.17-14

Tabelle 17.8: Parameter der doppelt-logarithmischen Auftragungen der Emissionsraten der Terpene gegen die des α -Pinens für $PAR = 430 \mu E \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ (Temperaturbereich 18,8 - 21,2 °C) während zweier Ozonexpositionen (Experimente R5-O und R5-OII). Die Emissionsraten wurden bezüglich des Gasphasenverlustes durch die Reaktion mit O_3 korrigiert. Die Fehlergrenzen werden durch den Fehler in der Steigung für die Regression gegeben. r^2 bezeichnet das Bestimmtheitsmaß.17-15

Tabelle 17.9: Produkte der Liposomenperoxidation und der Peroxidation freier Linolensäure in einem MES-Puffer (0,1 M). In der Tabelle sind die Liposomen durch die Abkürzung PC (Phosphatidylcholin) und die Kurzbezeichnung der veresterten Fettsäuren bezeichnet. 18:3 wurde nur als Fettsäure (FS) untersucht. + bezeichnet qualitativ, ob die entsprechende Komponente detektiert wurde.17-16

Danksagung

Frau Dr. G. Schuh danken wir für die vielen Hilfestellungen und ihre ständige Diskussionsbereitschaft speziell in der Anfangsphase der experimentellen Arbeiten. Darüber hinaus danken wir ihr für die angenehme Zusammenarbeit bei diversen Meßkampagnen.

Herrn H. W. Wolters danken wir für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und für die Wartung und Überwachung der Meßinstrumente.

Herrn Prof. Dr. J. Rudolph danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und die vielen daraus hervorgegangenen Anregungen und Denkanstöße.

Herrn Dr. T. Kern danken wir für die sorgfältige Durchsicht des Manuskriptes und für seine ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Frau Sabine Jansen und Herrn Thomas Heil gilt unser Dank für die tatkräftige und zügige Unterstützung bei Problemen und Wünschen rund um die Datenverarbeitung.

Herrn Dr. M. Shao (Universität Peking) danken wir für die Hilfe bei der Durchführung zahlreicher Experimente und seine sonstige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Den Herren H.-J. Buers, N. Houben gilt unser Dank für viele kleine technische Hilfestellungen. Herrn Dr. D. Mihelcic danken wir für zahlreiche Diskussionen und daraus hervorgegangene Impulse für diese Arbeit.

Herrn Dr. P. Rockel und Herrn F. Strube, Frau A. Neuwohner, Frau B. Brandt und Frau B. Schauff (alle ICG-6 des FZJ) danken wir für die Unterstützung bei der Durchführung von Experimenten und für die Wartung und Betreuung des Wurzelraumreaktors. Weiterhin gilt ihnen unser Dank für die Betreuung der Pflanzenanzucht.

Herrn Dr. Th. Hoffmann (*ISAS Dortmund*) und Herrn Dr. Johannes Kahl (jetzt *MPI Jena*) danken wir für die hervorragende Zusammenarbeit bei verschiedenen Kampagnen und Vergleichsmessungen am FZJ.

Herrn Dr. R. Koppmann und Herrn M. Komenda (beide ICG-3 des FZJ) danken wir für Ihre Kooperationsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit.

Frau Dr. M. Schraudner danken wir für ihre ständige Diskussionsbereitschaft und für die Durchsicht des Manuskriptes, insbesondere auf biologische bzw. biochemische Formulierungen.

Herrn Dr. Ch. Langebartels vom *GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit* danken wir für die Unterstützung durch das zur Verfügung stellen von Pflanzenmaterial und seine Beiträge und Anregungen.

Bei den Mitarbeitern der *Gerstel GmbH* bedanken wir uns für die ausgesprochen gute Zusammenarbeit und die schnelle Hilfe bei Problemen mit dem Online TDS-G und sonstigen Pannen des GC/MS-Systems. Auch danken wir ihnen für die Realisierung von

vielen kleinen Sonderwünschen, die bei der Weiterentwicklung der Methode und des Analysensystems, berücksichtigt wurden.

Herrn M. Böhmermann, gilt unser Dank für die unkomplizierte Auftragsannahme und schnelle Anfertigung diverser Glasgeräte. Weiterhin gilt unser Dank der zentralen Glasbläserei des *Forschungszentrums Jülich* für die Anfertigung und Anpassung von Glasteilen für die Expositionsammern.

Der Elektronischen Werkstatt des ICG, speziell Herrn H. Beck, danken wir für seine Hilfe und die Anfertigung verschiedener elektronischer Bauteile.

Der mechanischen Werkstatt des ICG danken wir für die Anfertigung verschiedenster Kleinteile, die im täglichen Betrieb der Experimente benötigt wurden.

JW dankt dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

ACH dankt seinen Eltern für die Unterstützung, die weit mehr als nur finanziell war und besonders Frau Bitä Kolahgar für die Durchsicht des Manuskriptes, das ihm entgegen gebrachte Verständnis und die gewährte Unterstützung in allen Lebenslagen, die speziell auch die Zeit des Abfassens dieser Arbeit erträglicher gemacht hat.

Forschungszentrum Jülich



Jüli-3622
Januar 1999
ISSN 0944-2952