

**Sauerstoffhaltige flüchtige organische  
Verbindungen in der Troposphäre:  
Entwicklung und Anwendung einer  
gaschromatographischen  
Nachweismethode**

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Achim Folkers

aus Essen

2001

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Poppe  
Prof. Dr. R. Strey

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 2002

Zähl, was zählbar ist,  
miss, was messbar ist,  
und was nicht messbar ist,  
mach messbar!

*(Galileo Galilei)*



# Zusammenfassung

Flüchtige organische Verbindungen (VOC) beeinflussen die Radikalbilanz und die photochemische Ozonproduktion in der Troposphäre. Sie spielen daher eine bedeutende Rolle in der Atmosphärenchemie. Die Quellstärke biogener VOC ist um etwa eine Größenordnung höher als die Quellstärke anthropogener VOC. Mehr als 30% der biogenen Emissionen werden als kurzkettige sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen (SOVOC,  $C_nH_xO_y$  mit  $n < 7$ ) emittiert. Über die atmosphärischen Konzentrationen und die Emissionsraten dieser Verbindungen aus Pflanzen ist bisher nur wenig bekannt, da die zur Quantifizierung der Konzentrationen benötigte Meßtechnik nicht weit verbreitet ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine analytische Methode entwickelt, mit der die Konzentrationen von SOVOC in atmosphärischen Proben quantifiziert werden können. Die Reproduzierbarkeit der Methode ist besser als 5% und die Nachweisgrenzen liegen im Bereich weniger ppt. Zur Kalibration wurde eine Kalibrationseinheit aufgebaut, die es ermöglicht, feuchte, gasförmige SOVOC-Standards mit Mischungsverhältnissen von einigen wenigen ppb zu erzeugen.

In einer Feldkampagne auf dem Kleinen Feldberg im Taunus wurden die atmosphärischen Konzentrationen von SOVOC quantifiziert. Die SOVOC-Mischungsverhältnisse variierten zwischen wenigen ppt und mehreren zehn ppb. Mit einer Cluster-Analyse konnte gezeigt werden, daß sich für die SOVOC keine eindeutige Quelle – anthropogen bzw. biogen – identifizieren läßt.

In Experimenten an den Pflanzen Expositionskammern wurden die Mechanismen der Emissionen von SOVOC aus Pflanzen untersucht. Durch die Exposition einer Birke mit  $^{13}CO_2$  konnte gezeigt werden, daß Aceton, Methanol und Ethanol synthetisiert und emittiert werden. Die Emissionsraten von SOVOC aus der untersuchten Birke sind nicht ausschließlich von der Temperatur und der Lichtintensität abhängig. Sie sind daher mit zur Zeit zur Verfügung stehenden Algorithmen nicht zu beschreiben.

In Experimenten an der Modellpflanze Sonnenblume wurde phänomenologisch untersucht, welchen Einfluß Stressoren auf die Emissionsraten von SOVOC haben. Während der Überflutung der Wurzeln wurde eine Erhöhung der Emissionsrate von Ethanol um einen Faktor 200 beobachtet. Bei anoxischen Bedingungen im Wurzelbereich erfolgt die Energieversorgung in den Wurzeln durch Fermentation. Dies führt zu erhöhter Produktion und Emission von Ethanol und Acetaldehyd. Die Emissionsraten anderer SOVOC und VOC erhöhten sich kaum. Auf eine stark saure Nährlösung reagierte die untersuchte Sonnenblume ähnlich wie auf Trockenstreß. So wurden Emissionen von Produkten der Reaktionsfolge der Lipoxygenase (LOX) induziert. Die Emissionsraten von Methanol erhöhten sich um einen Faktor vier, die der Monoterpene um einen Faktor drei. Die Aktivierung der Lipoxygenase ist eine unspezifische Reaktion der Pflanze auf Streß. Auch Erhöhungen der Monoterpen-Emissionen aus Pflanzen sind als Folge der Aktivierung der LOX bekannt. Die Induktion der erhöhten Methanol-Emissionsraten ist wahrscheinlich nicht auf die Aktivierung der LOX zurückzuführen.

In einem Experiment mit Weizen konnte gezeigt werden, daß die Emission von Produkten der Reaktionsfolge der LOX mit der Aktivität des Enzyms Lipoxygenase korreliert.



# Abstract

Volatile organic compounds (VOC) have a significant impact on photochemical processes that lead to the formation of ozone and other photooxidants in the planetary boundary layer. VOC are emitted in large quantities from the vegetation. The source strength of biogenic VOC dominates over those from anthropogenic sources by one order of magnitude. More than 30% are emitted as short chained oxygenated volatile organic compounds (SOVOC). There is a large uncertainty about the exact amount of SOVOC emissions and atmospheric SOVOC concentrations. This is due to the fact that analytical instrumentation for SOVOC quantification is not readily available.

To quantify atmospheric SOVOC concentrations, a new analytical method was developed. The reproducibility is better than 5% and the limit of detection is lower than a few ppt. A diffusion chamber permits to produce a humid gas standard with mixing ratios of the SOVOC in the range of a few ppb and less.

Atmospheric concentrations of SOVOC were determined during a field campaign on the Kleiner Feldberg (Taunus, Germany). The atmospheric mixing ratios of SOVOC varied from several ppt to a few ten ppb. It was attempted to assign the sources of the SOVOC with a cluster analysis.

In experiments in a plant chamber the mechanism of SOVOC emissions was investigated. By isotopic measurements ( $^{13}\text{CO}_2$ ) it was confirmed that acetone, methanol, and ethanol are synthesized and emitted from a birch. Emissions are not only dependent on light intensity and temperature, but also on stress factors (stressors). SOVOC emissions can therefore not be described by known algorithms.

The influence of two stressors on the SOVOC emission rates of sunflower were studied. Emission rates of ethanol increased by a factor of 200 when the roots were flooded. For the other SOVOC and VOC only small changes in the emission rates were observed. The increase in ethanol emission rates are due to anaerobic conditions in the roots which stimulate fermentative production and emission of ethanol.

The response of sunflower exposed to acidic nutrient solution resembles the response of sunflower to water deficit. This stressor induces emissions following lipoxygenase (LOX) activity. This leads to increased methanol, and monoterpene emission rates by a factor of 4, and 3, respectively.

The emission resulting from LOX activity is a general response of plants to stress. The increase of monoterpene emission rates resulting from LOX activity is known in the literature. Increased emissions of methanol are probably not coupled to LOX activity.

The amount of SOVOC that are emitted from wheat after induction of LOX activity is highly correlated with the activity of the lipoxygenase enzyme.





# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vi
Verwendete Abkürzungen	ix
Tabellenverzeichnis	ix
<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
1.1 Quellen für SOVOC in der Atmosphäre . . . . .	3
1.2 Bedeutung von SOVOC für die Chemie der Troposphäre . . . . .	5
1.2.1 Abbau von SOVOC . . . . .	5
1.2.2 Atmosphärische Lebensdauern von SOVOC . . . . .	7
1.2.3 Einfluß von SOVOC auf die Radikalbilanz der Troposphäre . . . . .	8
1.2.4 Troposphärische Ozonbildung . . . . .	9
1.3 Biosynthese von SOVOC . . . . .	11
1.3.1 Biosynthese von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure . . . . .	11
1.3.2 Biosynthese von Ethanol und Acetaldehyd . . . . .	13
1.3.3 Biosynthese von Aceton . . . . .	14
1.3.4 Biosynthese von 2-Methyl-3-Buten-2-ol . . . . .	14
1.3.5 Biosynthese von C <sub>6</sub> -Alkoholen und -Aldehyden über die Reaktions- folge der Lipoxygenase . . . . .	15
1.4 Parametrisierung der Emissionsraten biogener VOC . . . . .	17
1.4.1 Algorithmus von Tingey . . . . .	17
1.4.2 Algorithmus von Guenther . . . . .	17
1.4.3 Algorithmus von Schuh . . . . .	18
1.5 Ziel der Arbeit . . . . .	19
<b>2 Entwicklung des analytischen Systems</b>	<b>21</b>
2.1 Herausforderungen bei der Instrumentierung . . . . .	22
2.2 Verfahren zum Abtrennen von Wasser . . . . .	23
Selektive Anreicherung auf Adsorbentien . . . . .	24
Wasserentfernung mittels chemischer Trocknung . . . . .	25
Wasserentfernung mittels Austauschermembran . . . . .	25
Ausfrieren des Wassers . . . . .	25
Auskondensieren des Wassers . . . . .	26

	Selektive Desorption des Wassers . . . . .	26
	Chromatographische Abtrennung auf der analytischen Säule . . . . .	26
	Chromatographische Abtrennung vor der kryogenen Zwischenfokussierung . . . . .	27
2.3	Aufbau des analytischen Systems . . . . .	27
2.3.1	Anreicherung . . . . .	30
2.3.2	Wasserabtrennung und Fokussierung . . . . .	30
2.3.3	Analyse . . . . .	31
2.4	Kalibration . . . . .	32
2.4.1	Beschreibung der Kalibrationseinheit . . . . .	32
	Permeationsquellen . . . . .	33
	Befeuchtungseinheit . . . . .	34
	Mischkammern . . . . .	34
2.4.2	Kalibration . . . . .	34
2.4.3	Bestimmung des Fehlers bei der Kalibration . . . . .	36
	Fehler des Kalibrationsstandards . . . . .	36
	Fehler der Bestimmung der Mischungsverhältnisse in der Probe . . . . .	37
2.5	Charakterisierung des analytischen Systems . . . . .	38
2.5.1	Charakterisierung der Sorbitolsäule . . . . .	38
	Verhalten von Wasser auf der Sorbitolsäule . . . . .	38
	Bestimmung des optimalen Schnittzeitpunktes . . . . .	40
2.5.2	Bestimmung des Durchbruchvolumens der Analyten bei der Anreicherung . . . . .	42
2.5.3	Verschleppung von Analyten . . . . .	42
2.5.4	Querempfindlichkeit gegenüber Wasser . . . . .	42
2.5.5	Entfernung von Ozon . . . . .	45
2.5.6	Reproduzierbarkeit . . . . .	46
2.5.7	Nachweisgrenzen . . . . .	46
2.6	Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Systemen . . . . .	47
<b>3</b>	<b>Feldexperiment auf dem Kleinen Feldberg im Taunus</b>	<b>51</b>
3.1	Standort . . . . .	51
3.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	54
3.3	Ergebnisse . . . . .	55
3.4	Meteorologische Situation . . . . .	58
3.4.1	Meteorologische Situation während der Meßkampagne . . . . .	59
	Windgeschwindigkeit, Windrichtung und deren Häufigkeitsverteilung	60
	Temperatur, relative und absolute Feuchte . . . . .	63
	Bestimmung der Stabilität der Schichtung . . . . .	63
3.4.2	Spurengase . . . . .	64
	Ozon . . . . .	64
	Stickoxide . . . . .	66

	Kohlenmonoxid . . . . .	66
3.5	Diskussion . . . . .	67
3.5.1	Untersuchung der Zusammensetzung der Luftmassen . . . . .	67
	Zeitabschnitt B (2. bis 7. September 2000) . . . . .	67
	Zeitabschnitt C (8. bis 15. September 2000) . . . . .	70
3.5.2	Versuch der Zuordnung der SOVOC zu bestimmten Quellen . . . . .	71
	Windrichtungsabhängigkeit . . . . .	71
	Korrelationsanalyse . . . . .	73
	Clusteranalyse . . . . .	73
3.6	Zusammenfassung . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Messungen von SOVOC an der Pflanzen Expositions-kammer</b>	<b>79</b>
4.1	Die Pflanzen-Expositions-kammer . . . . .	80
4.2	Auswertung . . . . .	82
4.2.1	Bestimmung der Blattfläche . . . . .	82
4.2.2	Bestimmung der Emissionsraten . . . . .	83
4.2.3	Fehler der Emissionsraten . . . . .	87
4.2.4	Bestimmung der Markierung bei $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition . . . . .	88
4.3	Parametrisierung der Emissionsraten am Beispiel der Birke . . . . .	88
4.3.1	Experimentdurchführung . . . . .	89
4.3.2	Ergebnisse . . . . .	90
	Korrelationen . . . . .	90
	Zeitabhängigkeit der Emissionsraten . . . . .	92
	Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten . . . . .	93
	Lichtintensitätsabhängigkeit der Emissionenraten . . . . .	93
	Anpassung an den gesamten Algorithmus . . . . .	97
	Markierung mit $^{13}\text{C}$ . . . . .	98
	Zeitverlauf der Markierung mit $^{13}\text{C}$ . . . . .	99
	Zusammenfassung . . . . .	103
4.4	Emissionen von Produkten der Reaktionsfolge der Lipoxygenase . . . . .	104
4.4.1	Durchführung des Experiments . . . . .	104
4.4.2	Messung der Aktivität des Enzyms Lipoxygenase . . . . .	104
4.4.3	Ergebnisse . . . . .	104
4.4.4	Diskussion . . . . .	106
4.5	Einfluß von Streß auf die Emissionsraten von SOVOC . . . . .	107
4.5.1	Überflutungsstreß . . . . .	107
	Durchführung . . . . .	108
	Ergebnisse . . . . .	108
	Diskussion . . . . .	110
4.5.2	Trockenstreß . . . . .	112
	Durchführung . . . . .	112
	Ergebnisse . . . . .	113

Diskussion . . . . .	114
4.6 Bedeutung für die Atmosphäre . . . . .	118
4.6.1 Atmosphärische Konzentrationen von SOVOC . . . . .	118
4.6.2 Globale Emissionsraten von SOVOC . . . . .	121
<b>Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
<b>A Wassergehalt</b>	<b>127</b>
A.1 Berechnung des Wassersättigungsdampfdrucks . . . . .	127
A.2 Taupunkt . . . . .	127
A.3 Relative Feuchte . . . . .	127
<b>B Trockenadiabatischer Temperaturgradient</b>	<b>128</b>
<b>C Rangkorrelation nach Kendall</b>	<b>129</b>
<b>D Clusteranalyse</b>	<b>130</b>
<b>Glossar</b>	<b>133</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Ozon-Isoplethen Diagramm . . . . .	10
1.2	Biosynthese von Methanol durch die Pektin-Methylesterase . . . . .	12
1.3	Biosynthese von Methanol durch Reparatur von Proteinen . . . . .	13
1.4	Biosynthese von 2-Methyl-3-Buten-2-ol . . . . .	14
1.5	Biosynthese von C <sub>6</sub> -Alkoholen und -Aldehyden . . . . .	16
2.1	Schematische Darstellung des GC-MS-Systems zur Bestimmung der Mischungsverhältnisse von SOVOC in atmosphärischen Proben . . . . .	28
2.2	Schematische Darstellung der Kalibrationseinheit . . . . .	33
2.3	Fläche des Methanol-Signals als Funktion des Wassergehalts der Probe . . . . .	36
2.4	Strukturformel von Sorbitol . . . . .	38
2.5	Chromatogramme von Wasser auf der Sorbitolsäule bei verschiedenen absoluten Feuchten . . . . .	40
2.6	Bestimmung des optimalen Schnittzeitpunktes . . . . .	41
2.7	Durchbruchsvolumenbestimmung für ausgewählte SOVOC und VOC . . . . .	43
2.8	Feuchteabhängigkeit des Signals ausgewählter Analyten . . . . .	44
3.1	Topographische Karte des Kleinen Feldbergs und dessen Umgebung . . . . .	52
3.2	Foto vom Gipfel des Kleinen Feldbergs . . . . .	54
3.3	Beispielchromatogramm . . . . .	56
3.4	Zeitlicher Verlauf der Mischungsverhältnisse von Methanol, Ethanol, Acetaldehyd, Benzol, Aceton und $\alpha$ -Pinen während der Meßkampagne . . . . .	57
3.5	Häufigkeitsverteilung der Windgeschwindigkeit . . . . .	61
3.6	Prozentualer Anteil einer Windrichtung und Windrichtungsabhängigkeit der Windgeschwindigkeit . . . . .	61
3.7	Mittelwert der Windgeschwindigkeit als Funktion der Windrichtung für zwei Zeitabschnitte . . . . .	62
3.8	Temperaturverlauf der Stationen Kleiner Feldberg und Frankfurt Flughafen . . . . .	64
3.9	Zeitverlauf des Ozon-Mischungsverhältnisses während des gesamten Meßzeitraums . . . . .	65
3.10	Ozon- und NO <sub>x</sub> -Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von der Windrichtung . . . . .	66
3.11	Mittlere Tagesgänge für den Zeitabschnitt B . . . . .	68
3.12	Mittlere Tagesgänge für den Zeitabschnitt C . . . . .	69

3.13	Benzol und Toluol Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von der Windrichtung . . . . .	71
3.14	$\alpha$ -Pinen, Acetaldehyd, Aceton, Methylvinylketon, Methanol und Ethanol Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von der Windrichtung . . . . .	72
3.15	Korrelation von Methanol und Aceton . . . . .	75
3.16	Korrelation von Methanol und $\alpha$ -Pinen . . . . .	76
3.17	Dendrogramm . . . . .	77
4.1	Schematische Darstellung der Pflanzenkammer. . . . .	80
4.2	Zeitverlauf der Blatterperatur und der Lichtintensität während des Experiments . . . . .	89
4.3	Korrelation zwischen den Emissionsraten von $\alpha$ -Pinen und $\beta$ -Pinen. . . . .	91
4.4	Zeitreihe der Standard-Emissionsrate von $\alpha$ -Pinen . . . . .	92
4.5	Emissionsraten aus einer Birke in Abhängigkeit von der inversen Temperatur . . . . .	94
4.6	Zwei Tagesgänge für Methanol und Ethanol . . . . .	96
4.7	Emission aus Birke in Abhängigkeit von der Lichtintensität . . . . .	97
4.8	Zeitverlauf der $^{13}\text{C}$ -Markierung für Isopren und $\alpha$ -Pinen . . . . .	100
4.9	Zeitverlauf der $^{13}\text{C}$ -Markierung im Methanol . . . . .	102
4.10	Emissionsrate von Hexenylacetat und Aktivität des Lipoxygenase Enzyms . . . . .	105
4.11	Korrelation zwischen der Aktivität der LOX und der Emissionsrate von Hexenylacetat . . . . .	106
4.12	Chromatogramm vor und während der Überflutung der Wurzeln einer Sonnenblume . . . . .	108
4.13	Zeitlicher Verlauf ausgewählter Substanzen während der Phase der Überflutung . . . . .	109
4.14	Modell der Ethanol-, Acetaldehyd- und Essigsäure-Synthese und -Emission . . . . .	111
4.15	Zeitverläufe der Transpirationsrate und der Netto-Photosyntheserate . . . . .	113
4.16	Zeitverlauf der Emissionsraten aus Sonnenblumen bei stark saurer Nährlösung . . . . .	114
4.17	Korrelation der Emissionsraten von Sabinen und $\alpha$ -Pinen . . . . .	116
4.18	Korrelationskoeffizient als Funktion der Zeitverschiebung . . . . .	117
4.19	Korrelation der Emissionsraten von $\alpha$ -Pinen und Methanol . . . . .	117

# Tabellenverzeichnis

1.1	Jährliche globale Quellstärke biogener VOC . . . . .	3
1.2	Ausbeuten von Formaldehyd, Methylvinylketon und Methacrolein beim oxidativen Abbau von Isopren . . . . .	4
1.3	Lebensdauern einiger SOVOC und VOC . . . . .	7
1.4	Produkte der Reaktionsfolge der LOX mit 6 Kohlenstoff-Atomen . . . . .	15
2.1	Masse an gasförmigem Wasser in einer atmosphärischen Luftprobe . . . . .	22
2.2	Typische VOC-Mischungsverhältnisse in der Atmosphäre . . . . .	23
2.3	Verfahren zum Abtrennen von Wasser aus atmosphärischen Proben . . . . .	24
2.4	Parameter für die Analyse von Luftproben . . . . .	29
2.5	Einzelfehler der Größen des Kalibrationsstandards . . . . .	37
2.6	Einzelfehler der Größen zur Berechnung des Mischungsverhältnisses . . . . .	38
2.7	Parameter zur Bestimmung des Schnittzeitpunkts . . . . .	39
2.8	Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen . . . . .	47
3.1	Lokale anthropogene Quellen . . . . .	52
3.2	Orographische Effekte am Kleinen Feldberg . . . . .	53
3.3	Statistische Daten einiger SOVOC und VOC . . . . .	58
3.4	Zusätzlich vorhandene Meßgrößen . . . . .	59
3.5	Einteilung des Meßzeitraums in vier Phasen . . . . .	60
3.6	Windrichtungssegmente erhöhter Mischungsverhältnisse . . . . .	71
3.7	Korrelationsmatrix der VOC . . . . .	74
4.1	Analytik an der Pflanzenkammer . . . . .	81
4.2	Wandverlusten und Verluste durch Photolyse, die für SOVOC an der Kammer bestimmt wurden . . . . .	85
4.3	Gasphasenverlust von SOVOC aufgrund der Reaktion mit Ozon . . . . .	86
4.4	Korrelation der Monoterpene im Verlauf des gesamten Experiments . . . . .	90
4.5	Korrelationsmatrix der SOVOC-Emissionsraten . . . . .	91
4.6	Parameter für die Anpassung der Emissionen als Funktion von PAR an den Algorithmus von <i>Guenther et al.</i> . . . . .	95
4.7	Parameter für die Anpassung der Emissionen als Funktion von PAR an den Algorithmus von <i>Schuh et al.</i> . . . . .	96
4.8	Qualitative Übersicht der Markierung mit $^{13}\text{C}$ in den emittierten VOC . . . . .	99

4.9	Durch Anpassung gewonnene Parameter . . . . .	101
4.10	Konzentration von Methanol, Ethanol, Aceton und $\alpha$ -Pinen nach einer einfachen Boxmodellrechnung . . . . .	120



# Verwendete Abkürzungen

ADH	= Alkoholdehydrogenase
DMAPP	= Dimethylallyldiphosphat
DWD	= Deutscher Wetterdienst
EPC	= Elektronische Säulenvordruckregelung (elektronic pressure control)
GC	= Gaschromatograph
GDP	= Geranyl-Diphosphat
HPOD	= Fettsäurehydroperoxid
HPLC	= Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)
IR	= Infrarot
KAS	= Kaltaufgabe System (identisch mit der Zwischenfokussierung)
LOX	= Lipoxygenase
MBO	= 2-Methyl-3-Buten-2-ol
MS	= Massenspektrometer
MSD	= Massenspektrometrischer Detektor
PAR	= Photosynthetisch aktive Strahlung (photosynthetic active radiation)
PME	= Pektin-Methylesterase
ppm	= parts per million (Volumen): $10^{-6}$
ppb	= parts per billion (Volumen): $10^{-9}$
ppt	= parts per trillion (Volumen): $10^{-12}$
SOVOC	= Kurzkettige sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen (short chained oxygenated volatile organic compounds)
TDS	= Thermodesorptionssystem
UV	= Ultraviolett
VOC	= Flüchtige organische Verbindung(en) (volatile organic compound(s))



# Kapitel 1

## Einführung

Die Vegetation ist Quelle und Senke für atmosphärische Spurenstoffe. Die Bedeutung der Vegetation als Quelle von Spurengasen wird bei einem Vergleich der globalen Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC, **v**olatile **o**rganic **c**ompound) deutlich. Die Emissionen von VOC aus der Biosphäre werden auf  $1150 \text{ Tg C a}^{-1}$  abgeschätzt [*Guenther et al.* (1995)] und liegen damit um etwa eine Größenordnung höher als die Emissionsraten aus anthropogenen Quellen [*Müller* (1992)]. Während die anthropogen emittierten Substanzen und ihre Quellstärken gut bekannt sind, ist dies bei den biogenen nicht der Fall. Die Abschätzung der Quellstärken der biogenen VOC ist unsicher, da nur die Substanzen berücksichtigt werden können, von denen momentan bekannt ist, daß sie von den Pflanzen emittiert werden. Außerdem können die Quellstärken nur mit Hilfe von Algorithmen bestimmt werden, die die Emissionsraten als Funktion von Temperatur und photosynthetisch aktiver Strahlung (PAR, **p**hotosynthetic **a**ctive **r**adiation) beschreiben. Diese Parametrisierung ist nicht ausreichend, da Steß-Effekte vernachlässigt werden.

Die Bilanzen der VOC und anderer durch die Vegetation aufgenommenener oder abgegebener Spurengase sind erst dann quantitativ zu verstehen, wenn die Größe der durch die Vegetation verursachten Senken und Quellen bekannt sind. In bisherigen Arbeiten wurden insbesondere die Emission von Isopren und den Monoterpenen aus der Vegetation untersucht, da diese Substanzen analytisch leicht zugänglich sind. Seit Jahren existieren ausgefeilte Meßtechniken, um die Konzentrationen dieser Substanzen zu quantifizieren. Die biogenen Quellstärken von Isopren und den Monoterpenen sind bedeutend. So wird die Emission von Isopren nach heutigem Kenntnisstand auf  $503 \text{ Tg C a}^{-1}$  und die der Monoterpene auf  $127 \text{ Tg C a}^{-1}$  abgeschätzt [*Guenther et al.* (1995)]. Die Pflanzen emittieren jedoch neben Isopren und den Monoterpenen auch kurzkettige sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen (SOVOC, **s**hort **c**hained **o**xygenated **v**olatile **o**rganic **c**ompound), die bislang nur wenig untersucht sind. Sowohl die atmosphärischen Konzentrationen als auch die möglichen Quellstärken aus der Vegetation sind nur unzureichend bekannt. Bei der in dieser Arbeit benutzte Bezeichnung SOVOC handelt es sich um eine Untergruppe der VOC. Diese beinhaltet Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren, die weniger als sieben Kohlenstoffatome enthalten.

Es gibt Hinweise auf die Emission großer Mengen von SOVOC durch die Vegetation. So

gehen Schätzungen davon aus, daß aus der Vegetation bis zu  $520 \text{ Tg C a}^{-1}$  emittiert werden [Guenther *et al.* (1995)]. Diese Substanzen sind bisher nur wenig untersucht. Dies liegt nicht zuletzt daran, daß die bisher zur Verfügung stehende Analytik für diese Substanzgruppe nicht benutzt werden kann. Neue Analysensysteme müssen entwickelt werden. Ein solches wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut.

Über Aufnahme und Abgabe von Spurenstoffen beeinflusst die Vegetation auch die Chemie der Atmosphäre. So z.B. die Fähigkeit der Atmosphäre, VOC und andere Spurengase zu oxidieren. Das Hydroxylradikal (OH) ist das wichtigste Oxidationsmittel der Troposphäre. Seine Primärproduktion verläuft über die Ozon-Photolyse im Spektralbereich des nahen Ultravioletts. Als Hauptsenke für  $\text{HO}_x$  ( $\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$ ) gilt für mäßig und stark verschmutzte Luft die Reaktion mit Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ). Über die Aufnahme von Ozon und  $\text{NO}_2$  aus der Troposphäre hat die Vegetation einen indirekten Einfluß auf die OH-Konzentration. Desweiteren beeinflusst die Vegetation auch die OH-Konzentration durch die Emission von VOC. Beim oxidativen Abbau durch das OH-Radikal werden – abhängig von der Konzentration der Stickoxide ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) – zusätzliche OH-Radikale erzeugt oder abgebaut. OH-Radikale können auch bei der Ozonolyse von ungesättigten VOC gebildet werden. Das wohl bekannteste Beispiel für eine solche sekundäre OH-Bildung ist die Reaktion von Ozon mit  $\alpha$ -Pinen, einem aus Pflanzen emittierten Monoterpen. Die ungesättigten VOC in der planetaren Grenzschicht sind möglicherweise eine Quelle für OH-Radikale in der Nacht [Hu und Stedman (1995)].

Ein weiteres Beispiel für die Beeinflussung der Chemie der Atmosphäre durch die Vegetation ist die photochemische Ozonbildung. Ozon wird verstärkt bei austauscharmen Wetterlagen und hoher Strahlungsintensität beobachtet. Eine erhöhte Ozonproduktion erfolgt durch VOC und  $\text{NO}_x$ , wobei die VOC der Brennstoff und das  $\text{NO}_x$  der Katalysator ist. Die Emission von VOC aus Pflanzen führt dem Reaktionszyklus Brennstoff zu, und die Ozonproduktion kann dadurch erhöht werden. Pflanzen nehmen das Produkt dieses Reaktionszyklus – Ozon – aus der Atmosphäre auf und verringern so die Ozon-Mischungsverhältnisse. Außerdem nimmt die Vegetation  $\text{NO}_2$  auf und beeinflusst so die Konzentration des Katalysators.

Für die Chemie in der freien Troposphäre sind insbesondere die SOVOC wichtig, da sie aufgrund ihrer geringen Reaktivität signifikante Konzentrationen in der freien Troposphäre erreichen können. So wurde die Photolyse von Aceton als Quelle für  $\text{HO}_x$  in der oberen Troposphäre identifiziert [Singh *et al.* (1995)].

Das Verständnis der Wechselwirkung zwischen der Vegetation und der Atmosphäre ist wichtig, um die Chemie der Atmosphäre zu verstehen. Besonders wichtig ist die Kenntnis der zwischen diesen beiden Kompartimenten stattfindenden Stoff-Flüsse. Insbesondere für Bilanzen von Spurenstoffen in der Atmosphäre und für Aussagen über die Oxidationskapazität der Troposphäre muß der Einfluß der Vegetation auf die Spurenstoffzusammensetzung der Troposphäre verstanden sein.

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten analytischen System wurde in ersten Messungen die Emission von SOVOC aus der Vegetation untersucht und atmosphärische Konzentrationen von SOVOC bestimmt.

## 1.1 Quellen für kurzkettige sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen in der Atmosphäre

VOC besitzen sowohl biogene als auch anthropogene Quellen. Für die SOVOC gibt es noch eine dritte Quelle, die Bildung aus VOC durch Gasphasenprozesse.

Die jährlichen globalen anthropogenen Emissionen wurden von *Müller (1992)* auf etwa  $150 \text{ Tg C a}^{-1}$  abgeschätzt. Regional besitzen die anthropogenen Emissionen von SOVOC eine Bedeutung, so z.B. in Brasilien. Dort wird Methanol als Treibstoff für Fahrzeuge benutzt [*De Paula Pereira et al. (1999)*].

Die jährlichen globalen Emissionen von VOC biogenen Ursprungs sind in Tabelle 1.1 aufgeführt. Die biogene Emission von VOC wird durch den Eintrag in den Tropen dominiert [*Guenther et al. (1995)*]. Dies liegt darin begründet, daß die Tropen einen hohen Blattflächenindex besitzen, die Vegetationsperiode 12 Monate beträgt und die Temperaturen ganzjährig hoch sind.

Die von Pflanzen emittierten SOVOC und VOC lassen sich aufgrund ihrer chemischen Struktur und ihrer atmosphärisch-chemischen Reaktivität in vier Gruppen einteilen. Die Substanz, die den größten Einzelbeitrag für Emissionen aus der Vegetation ausmacht, ist Isopren, dessen Emission mit  $175\text{-}503 \text{ Tg C a}^{-1}$  angegeben wird (vgl. Tabelle 1.1). Sowohl die Emission von Isopren als auch die der Monoterpene ist intensiv untersucht. Zahlreiche Labor- und Felduntersuchungen wurden durchgeführt, um die Emissionsraten dieser VOC und die Abhängigkeiten der Emissionsraten von Umweltfaktoren wie z.B. Temperatur und PAR zu quantifizieren. Die Biosynthese der Monoterpene und Isopren ist weitgehend aufgeklärt [*Kesselmeier und Staudt (1999)*; *Fall (1999)*; *Kreuzwieser et al. (1999b)*; *Lichtenthaler (1999)*].

**Tabelle 1.1:** *Jährlicher globale Eintrag biogener VOC in die Atmosphäre* [Singh und Zimmerman (1992); Conrad (1995); Andreae und Crutzen (1997); Rudolph (1997); Guenther et al. (1995)]. Die Gruppe der SOVOC ist in dieser Tabelle weiter unterteilt in andere reaktive bzw. in andere weniger reaktive flüchtige organische Verbindungen. Diese Klassifizierung entspricht der von Guenther et al. (1995).

Substanzname/ Substanzklasse	Abgeschätzte globale Emission $\text{Tg C a}^{-1}$	Atmosphärische Lebensdauer <sup>†</sup> / d
Isopren	175 - 503	$\approx 0,2$
Monoterpene	127 - 480	$\approx 0,1 - 0,2$
andere reaktive SOVOC <sup>‡</sup>	$\approx 260$	$< 1$
andere weniger SOVOC <sup>††</sup>	$\approx 260$	$> 1$

<sup>†</sup> vgl. Tabelle 1.3

<sup>‡</sup> z.B. Acetaldehyd, 2-Methyl-3-Buten-2-ol und die C<sub>6</sub>-Alkohole und -Aldehyde

<sup>††</sup> z.B. Methanol, Ethanol, Ameisensäure, Essigsäure und Aceton

Die Substanzklassen der SOVOC sind bisher weniger untersucht. Die Gruppe der „anderen reaktiven SOVOC“ umfaßt z.B. Acetaldehyd, 2-Methyl-3-Buten-2-ol (MBO) und die C<sub>6</sub>-Alkohole und -Aldehyde. Die Gruppe der „anderen weniger reaktiven SOVOC“ beinhaltet z.B. Methanol, Ethanol, Ameisensäure, Essigsäure und Aceton.

Da die SOVOC analytisch nicht leicht zugänglich sind, wurde erst vor kurzem festgestellt, daß sie aus Pflanzen bzw. zum Teil auch aus Böden emittiert werden. Hinweise auf Emissionen von Methanol aus Pflanzen wurden von *Fehsenfeld et al.* (1992) gefunden. *MacDonald und Kimmerer* (1993) fanden Methanol-Emissionsraten, die vergleichbar mit denen von Isopren waren.

Seit 1993 ist bekannt, daß MBO aus Pflanzen emittiert wird. *Goldan et al.* (1993) führten Experimente in einem Kiefernwald in Colorado durch und beobachteten, daß MBO in hohen Mischungsverhältnissen (2-3 ppb) vorhanden war. Zudem wurde ein Tagesgang mit einem Maximum um die Mittagszeit beobachtet. In der Nacht waren die Mischungsverhältnisse gering. Die Emission erfolgte parallel zu der von Isopren, jedoch waren die Mischungsverhältnisse von MBO um einen Faktor fünf bis acht höher als die von Isopren. Neben der Emission aus anthropogenen und biogenen Quellen können SOVOC auch durch Gasphasenreaktionen in der Atmosphäre gebildet werden. Die größte Formaldehyd-Quelle in der Troposphäre ist z.B. die OH-induzierte Oxidation von Kohlenwasserstoffen (siehe Kapitel 1.2.1) [*Kotzias et al.* (1993)]. Formaldehyd wird z.B. beim oxidativen Abbau von Isopren gebildet.

**Tabelle 1.2:** Ausbeuten von Formaldehyd, Methylvinylketon und Methacrolein beim oxidativen Abbau von Isopren. Die Ausbeute ist in mol Prozent pro mol umgesetztem Isopren angegeben.

Produkt	OH-Radikale		Ozon <sup>b</sup>
	NO <sub>x</sub> -arm <sup>a</sup>	[NO <sub>x</sub> ]-reich <sup>a</sup>	
Formaldehyd	34	57±6	90±4
Methacrolein	22	22±2	44±2
Methylvenylketon	17	32±5	17±1

a: Miyoshi et al. (1994), b: Grosjean et al. (1993c)

Neben Formaldehyd werden beim oxidativen Abbau von Isopren die SOVOC Methacrolein und Methylvinylketon gebildet, für die bisher keine biogenen Quellen bekannt sind. Auch Methanol kann durch Gasphasenreaktionen gebildet werden. So entsteht nach *Kamens et al.* (1999) in einem auf kinetischen Daten beruhenden parametrisierten Modell beim Abbau von  $\alpha$ -Pinen neben 36% Formaldehyd 9% Methanol.

Aceton kann als Produkt bei der Oxidation von MBO gebildet werden [*Alvarado et al.* (1999)]. Für Aceton konnten *Goldstein und Schade* (2000) zeigen, daß die in den Bergen der Sierra Nevada (Kalifornien, USA) gefundenen Mischungsverhältnisse zu 45% aus biogenen Quellen, zu 14% aus anthropogenen Quellen und zu 41% aus dem regionalem Hintergrund stammen. Der biogene Anteil konnte zu 35% direkten Emissionen, zu 63% der Oxidation von MBO und zu 2% der Oxidation von Monoterpenen zugeordnet werden.

## 1.2 Bedeutung von kurzkettigen sauerstoffhaltigen flüchtigen organischen Verbindungen für die Chemie der Troposphäre

Eine zentrale Rolle in der Chemie der Troposphäre spielen Radikale. Das OH-Radikal ist für nahezu alle VOC der erste Reaktionspartner und leitet die Oxidation der VOC zu CO, CO<sub>2</sub> oder wasserlöslichen VOC ein (siehe Kapitel 1.2.1). Das OH-Radikal wird in der Troposphäre durch die Reaktion des aus der Photolyse von Ozon (R1) im (<sup>1</sup>D)-Zustand gebildeten O-Atoms mit Wasser gebildet (R2).



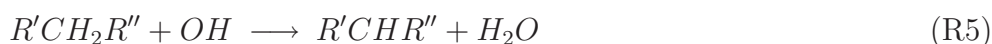
Neben dem O-Atom im elektronisch angeregten (<sup>1</sup>D)-Zustand entstehen auch O-Atome im elektronischen Grundzustand (<sup>3</sup>P). Der Übergang vom (<sup>1</sup>D)-Zustand in den Grundzustand (<sup>3</sup>P) ist verboten, durch Stöße mit Luftmolekülen kann er jedoch dennoch stattfinden (R3). Die O-Atome im Grundzustand rekombinieren mit O<sub>2</sub> und bilden wieder Ozon (R4).



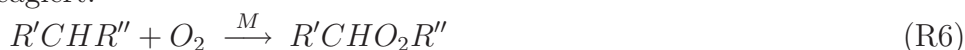
### 1.2.1 Abbau kurzkettiger sauerstoffhaltiger flüchtiger organischer Verbindungen

Der Abbau von SOVOC erfolgt analog zu dem der übrigen VOC. Es gibt vier Abbauprozesse mit unterschiedlichem ersten Reaktionsschritt.

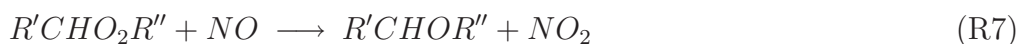
Der erste Schritt der Abbau-Reaktion mit dem OH-Radikal besteht in einer H-Abstraktion:

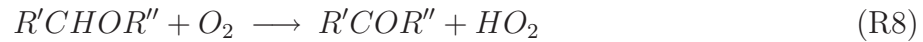


Diese Reaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation und führt zur Bildung eines Alkylradikals, welches mit O<sub>2</sub> und einem Stoßpartner zu einem Peroxyalkylradikal weiterreagiert:



Das gebildete Peroxyradikal reagiert entweder mit einem HO<sub>2</sub>-Radikal oder mit NO (R7). Die Reaktion mit dem HO<sub>2</sub>-Radikal spielt aufgrund der normalerweise hohen NO<sub>x</sub>-Konzentration nur in der Hintergrundatmosphäre eine Rolle.





Durch die Reaktion mit NO (R7) und anschließend mit O<sub>2</sub> (R8) wird eine Carbonyl-Verbindung gebildet. Die gebildete Carbonyl-Verbindung besitzt Lebensdauern, die größer sind als wenige Sekunden und können deshalb durch verschiedene Prozesse weiterreagieren. In der Reaktionsfolge (R5) bis (R8) werden OH-Radikale in HO<sub>2</sub>-Radikale und NO in NO<sub>2</sub> überführt. Das gebildete HO<sub>2</sub>-Radikal kann z.B. durch NO zu OH rezykliert werden:



Diese Abbaureaktion kann zu einer Produktion von OH-Radikalen und zur Produktion von Ozon führen. So können aus einem Molekül Methan – in Abhängigkeit der NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse – bis zu 1,6 OH-Radikale und mehrere Moleküle Ozon entstehen.

Der erste Reaktionsschritt beim Abbau ungesättigter VOC durch OH-Radikale ist eine Anlagerung des OH-Radikals an die Doppelbindung (R10).



Der Abbau erfolgt ansonsten jedoch wie oben beschrieben.

Eine weitere Reaktionen, die den Abbau ungesättigter Verbindungen einleiten kann, ist Addition eines Nitrat-Radikals (NO<sub>3</sub>) an die Doppelbindung (R11) und anschließende Reaktion mit O<sub>2</sub> (R12) unter Bildung eines β-Nitratoalkyl-Peroxyradikals.



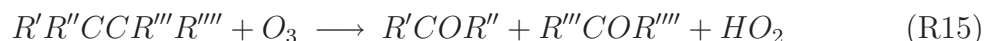
Dieses reagiert mit NO weiter (R13) und bildet schließlich Carbonylverbindungen, die dann weiterreagieren können.



Außerdem ist die Bildung einer β-Nitroalkoxy-Verbindung möglich, wenn eine Reaktion mit O<sub>2</sub> erfolgt:



Die Ozonolyse einer Doppelbindung findet unter Addition des Ozons an die Doppelbindung unter Ausbildung eines Primärozonoids statt. Dieses reagiert weiter und bildet zwei Carbonyl-Verbindungen (R15).



Die vierte Abbaureaktion von SOVOC ist die Photolyse (siehe Kapitel 1.2.3).

Eine weitere Senke, bei der es sich nicht um chemische Umsetzung handelt, ist die direkte feuchte und trockene Deposition [Seinfeld und Pandis (1998); Finlayson-Pitts und Pitts Jr. (2000); Kawamura et al. (2001)]. Im Falle der SOVOC ist bekannt, daß auch eine Aufnahme durch die Pflanzen erfolgen kann. [Kesselmeier (2001)].



### 1.2.2 Atmosphärische Lebensdauern von kurzzeitigen sauerstoffhaltigen flüchtigen organischen Verbindungen

Die Lebensdauern der SOVOC ( $\tau_X$ ) in der Troposphäre ergeben sich aus den Geschwindigkeitskonstanten ( $k_X$ ) der Reaktionen mit Ozon, OH- und  $\text{NO}_3$ -Radikalen und der Konzentration des Oxidants ( $[X]$ ) zu:

$$\frac{1}{\tau} = [X] \cdot k_X \quad (1.1)$$

Bei Annahme einer Ozon-Konzentration von  $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  (30 ppb), einer OH-Radikal-Konzentration von  $1,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  und einer  $\text{NO}_3$ -Radikal-Konzentration von  $2,4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  (1 ppt) ergeben sich aus den Geschwindigkeitskonstanten die in Tabelle 1.3 angegebenen Lebensdauern. Zum Vergleich sind zusätzlich noch die Lebensdauern einiger VOC angegeben. Wie bereits erwähnt (siehe Kapitel 1.1), lassen sich die SOVOC in die Gruppe der „anderen reaktiven SOVOC“ und die Gruppe der „anderen weniger reaktiven SOVOC“ unterteilen. Mit einer Lebensdauer von mehr als einem Tag können die „anderen weniger reaktiven SOVOC“ weit transportiert werden. Die an einem Ort gefundenen Mischungsverhältnisse werden nur bei starken lokalen Quellen durch diese dominiert.

**Tabelle 1.3:** Lebensdauern einiger SOVOC und VOC für eine  $\text{O}_3$ -Konzentration von  $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  (30 ppb), einer OH-Radikal-Konzentration von  $1,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  und einer  $\text{NO}_3$ -Radikal-Konzentration von  $2,4 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  (1 ppt).

Substanzname	$k_{\text{OH}}/10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\tau_{\text{OH}}$	$k_{\text{O}_3}/10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\tau_{\text{O}_3}$	$k_{\text{NO}_3}/10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\tau_{\text{NO}_3}$
Methanol	0,944 <sup>a</sup>	8,6 d	—	—	24,0 <sup>a</sup>	5,4 y
Ethanol	3,27 <sup>a</sup>	2,4 d	—	—	200,0 <sup>a</sup>	235,2 d
Formaldehyd	9,2 <sup>a</sup>	20,1 h	<0,01 <sup>e</sup>	>4,3 y	58,0 <sup>a</sup>	2,2 y
Acetaldehyd	16,0 <sup>a</sup>	11,6 h	<0,01 <sup>e</sup>	>4,3 y	270,0 <sup>a</sup>	1,7 d
Aceton	0,2 <sup>a</sup>	38,6 d	langsam <sup>b</sup>	—	<3,0 <sup>a</sup>	>43,0 y
Propanal	20,0 <sup>a</sup>	9,3 h	langsam <sup>b</sup>	—	—	—
MBO	28,0 <sup>b</sup>	6,6 h	10,0 <sup>b</sup>	1,6 d	—	—
(Z)-3-Hexenol	108,0 <sup>c</sup>	1,7 h	64,0 <sup>c</sup>	2,5 d	$2,7 \cdot 10^4$ <sup>c</sup>	1,7 d
Methacrolein	33,0 <sup>d</sup>	5,6 h	1,1 <sup>d</sup>	2,7 d	—	—
Methylvinylketon	19,0 <sup>d</sup>	9,8 h	5,8 <sup>d</sup>	19,8 h	—	—
Toluol	6,0 <sup>a</sup>	1,3 d	$2,34 \cdot 10^{-4}$ <sup>a</sup>	170,0 y	6,2 <sup>h</sup>	20,8 y
Benzol	1,23 <sup>g</sup>	6,3 d	$0,1 \cdot 10^{-4}$ <sup>g</sup>	4200,0 y	5,5 <sup>h</sup>	23,4 y
$\alpha$ -Pinen	53,7 <sup>a</sup>	3,5 h	86,6 <sup>a</sup>	4,4 h	$6,2 \cdot 10^5$ <sup>a</sup>	1,8 h
Isopren	101 <sup>a</sup>	1,8 h	23,8 <sup>a</sup>	29,4 h	$6,8 \cdot 10^4$ <sup>a</sup>	16,7 h

*a:* Atkinson (1997b), *b:* Grosjean und Grosjean (1995), *c:* Atkinson et al. (1995), *d:* Grosjean et al. (1993c), *e:* Kotzias et al. (1997), *f:* Grosjean und Grosjean (1998) *g:* Atkinson et al. (1995), *h:* Atkinson (1991)

### 1.2.3 Einfluß von kurzkettigen sauerstoffhaltigen flüchtigen organischen Verbindungen auf die Radikalbilanz der Troposphäre

Die SOVOC sind eine Quelle für OH-Radikale (siehe Kapitel 1.2.1). OH-Radikale können beim oxidativen Abbau von VOC entstehen. Besonders die Produktion von OH-Radikalen durch die Ozonolyse von ungesättigten VOC ist von besonderer Bedeutung für die nächtliche Chemie in der Troposphäre [*Hu und Stedman (1995)*]. So werden z.B. bei der Ozonolyse von je einem  $\alpha$ -Pinen und Sabinen Molekül 0,76 bzw. 0,33 OH-Radikale gebildet [*Chew und Atkinson (1996)*].

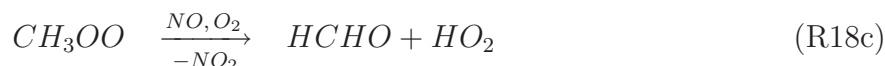
Besondere Bedeutung für die Radikalbilanz in der Troposphäre besitzen die Carbonylverbindungen, wie Formaldehyd und Aceton, da sie unter Radikalbildung photolysiert werden können. Für Formaldehyd gibt es neben dem radikalischen Kanal der Photolyse, bei dem 2 HO<sub>2</sub>-Radikale gebildet werden (R16), auch einen molekularen Kanal (R17).



Nach *Roger (1990)* beträgt für senkrechten Sonnenstand die Ausbeute des radikalischen Kanals 45% und die des molekularen Kanals 55%. Unter diesen Bedingungen entstehen also 0,9 Radikale pro photolysiertem Fomaldehyd-Molekül.

Die Aldehyde der homologen Reihe besitzen geringere Quantenausbeuten [*Atkinson (1994)*] und scheinen daher von geringerer atmosphärischer Bedeutung als Formaldehyd zu sein.

Messungen des Photolysequerschnitts und der druckabhängigen Quantenausbeute legen nahe, daß die Photolyse von Aceton für die troposphärische Photochemie wichtig ist [*Gierczak et al. (1998)*]. Unter Vernachlässigung der PAN-Bildung entstehen bei der Photolyse von Aceton zwei HO<sub>2</sub>-Radikale und zwei Moleküle HCHO, die bei Photolyse weitere Radikale bilden:



Die mittlere atmosphärische Lebensdauer von Aceton beträgt 16 Tage [*Singh et al. (1995)*] und Aceton kann daher signifikante Konzentrationen in der freien Troposphäre erreichen. Unter den trockenen Bedingungen in der freien Troposphäre gewinnt es als Radikalquelle große Bedeutung. Einfache Modellrechnungen von *Singh et al. (1995)* (40 °N, 11 km Höhe, 50 ppb Ozon, 90 ppm H<sub>2</sub>O, 0.5 ppb Aceton) ergeben eine über 24 Stunden gemittelte HO<sub>x</sub>-Produktion von  $9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  durch Aceton-Photolyse und  $7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  durch Ozon-Photolyse. Wie aus dieser Modellrechnung ersichtlich, kann die HO<sub>x</sub>-Produktion aus Aceton für die Bedingungen der freien Troposphäre nicht vernachlässigt werden.

Wenn Aceton in Modellrechnungen mit einbezogen wird, so schließen die durch Photolyse von Aceton gebildeten HO<sub>x</sub>-Radikale zumindest zum Teil die Diskrepanz zwischen modellierter und gemessener HO<sub>x</sub>-Konzentration in der freien Troposphäre [McKeen *et al.* (1997); Wennberg *et al.* (1998)].

### 1.2.4 Troposphärische Ozonbildung

In der Atmosphäre wird Ozon über die Reaktion von atomarem Sauerstoff O(<sup>3</sup>P) mit molekularem Sauerstoff gebildet (R4). Die bedeutendste Quelle von O(<sup>3</sup>P) in der Troposphäre ist die Photolyse von NO<sub>2</sub> bei Wellenlängen  $\lambda < 420$  nm:



Die Bildung von O(<sup>3</sup>P) durch Photolyse von Ozon ((R1) und (R3)) wird vernachlässigt, da sie weder zur Bildung noch zum Abbau von Ozon beiträgt. Durch die Reaktion von NO mit Ozon wird NO<sub>2</sub> regeneriert.



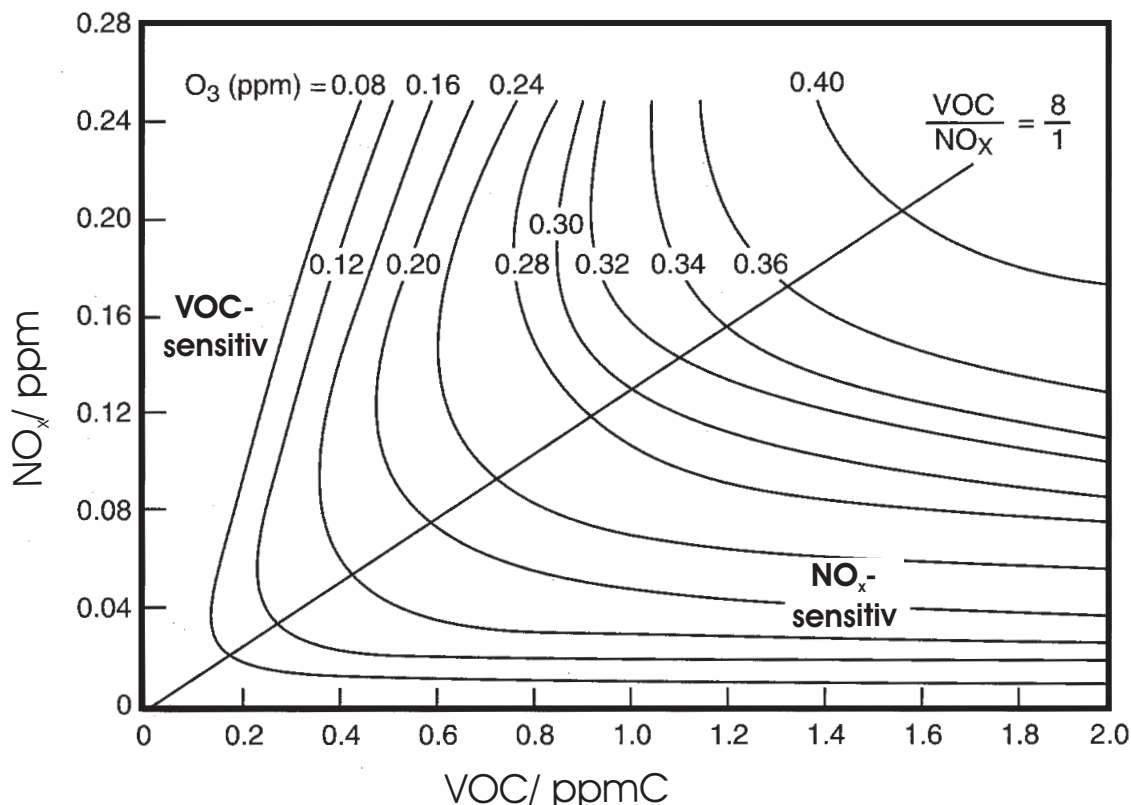
Bei dem Reaktionszyklus (R19) und (R20) wird weder Ozon gebildet noch zerstört. Man spricht vom photostationären Zustand des Systems NO, NO<sub>2</sub> und Ozon. Eine Nettoproduktion von Ozon ist nur möglich, wenn NO auf einem anderen Weg als über (R20) zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird. Der einzige bislang bekannte Mechanismus hierfür ist die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> durch Peroxidradikale (RO<sub>2</sub> (R7) und HO<sub>2</sub> (R9)), die bei der Reaktion von VOC mit Hydroxylradikalen in (R6) und (R8) entstehen (siehe Kapitel 1.2.1).

Bei geringen NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnissen wird das HO<sub>2</sub>-Radikal zu einem großen Teil über die Reaktion mit Ozon rezykliert:



Diese Reaktion führt zu einer Destruktion des Ozons. Steigt das NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnis an, so wird die Rezyklierung zunehmend besser ((R9) gewinnt an Bedeutung) und die Ozonproduktionsrate steigt an. Bei einem bestimmten NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnis gewinnt die Reaktion von NO<sub>2</sub> und OH zu HNO<sub>3</sub> an Bedeutung und entzieht dem System Radikale und die Ozonproduktionsrate nimmt ab. Die NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse besitzen also einen stark nichtlinearen Einfluß auf die Ozonproduktionsrate. Zusätzlich ist die Ozonproduktionsrate nichtlinear abhängig von den VOC-Mischungsverhältnissen [Sillman (1999); Finlayson-Pitts and Pitts Jr. (2000); Ehhalt (1999)]. Die Ozonproduktion in Abhängigkeit der anfänglichen VOC- und NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse wird üblicherweise mit Hilfe eines Ozon-Isoplethen Diagramms dargestellt, auch EKMA-Plot (empirical kinetic modeling approach) genannt (vgl. Abbildung 1.1). Dieser wurde erstmals von der U.S. Environmental Protection Agency (EPA) verwendet, um den Effekt von NO<sub>x</sub> und VOC-Reduzierung auf die Ozonbildung zu untersuchen [Dodge (1977)].

Die unterschiedlichen Anfangszusammensetzungen des Gemisches, die innerhalb einer



**Abbildung 1.1:** Ozon-Isoplethen Diagramm (EKMA-Plot), in dem die in Modellrechnungen berechneten maximalen Ozon-Mischungsverhältnisse für unterschiedliche anfängliche VOC- und  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse dargestellt sind [Dodge (1977)].

festen Zeitspanne zu gleichen Ozon-Mischungsverhältnissen führen, werden durch eine Isoplethenlinie verbunden. Die Linie, die sich ergibt, wenn die Punkte höchster maximaler Ozon-Mischungsverhältnisse miteinander verbunden werden, kann dazu genutzt werden, zwei unterschiedliche photochemische Bereiche zu unterscheiden, den VOC- und den  $\text{NO}_x$ -sensitiven. Im  $\text{NO}_x$ -sensitiven Bereich steigt die Ozon-Produktion mit steigendem  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis und eine Veränderung der VOC-Mischungsverhältnisse zeigt nur einen sehr geringen Einfluß. Im VOC-sensitiven (oder  $\text{NO}_x$ -gesättigten) Bereich steigt die Ozon-Produktion mit steigendem VOC-Mischungsverhältnis an und nimmt mit steigendem  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis ab. Dies macht die Schwierigkeit deutlich, Reduktions-Strategien für Ozon in belasteten Gebieten zu entwickeln.

## 1.3 Biosynthese von kurzkettigen sauerstoffhaltigen flüchtigen organischen Verbindungen

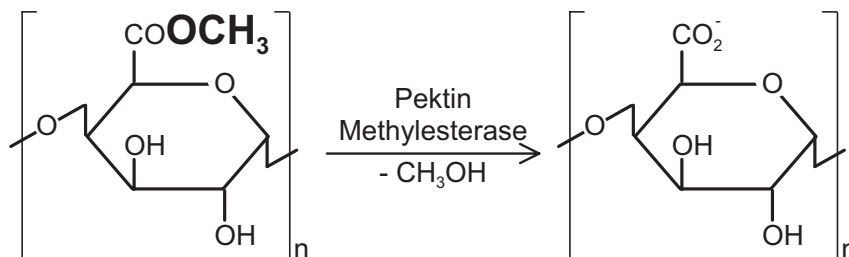
Pflanzen synthetisieren und emittieren eine Vielzahl von VOC [Knudsen et al. (1993); Puxbaum (1997); Gerzhenzon und Croteau (1991)]. Dies sind Produkte verschiedenster physiologischer Prozesse, die in verschiedenen Kompartimenten der Pflanzen synthetisiert werden. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den SOVOC liegt, wird in diesem Abschnitt ausschließlich die Biosynthese dieser Verbindungen beschrieben. Die Biosynthese von Isopren und den Monoterpenen ist gut untersucht, und es wird daher auf die Literatur verwiesen. Ausführlich diskutiert wird die Biosynthese von Isopren und den Monoterpenen z.B. von Kesselmeier und Staudt (1999); Kreuzwieser et al. (1999b) und Fall (1999).

### 1.3.1 Biosynthese von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure

Es wird vermutet, daß alle diese C<sub>1</sub>-Bausteine in einer Oxidationskette gebildet werden [Fall (1999)]. Mittlerweile gilt als gesichert, daß Methanol von den Pflanzen synthetisiert wird, obwohl es - wie Ethanol - in höheren Konzentrationen für Pflanzen toxisch wirkt [Joseph und Kelsey (2000)]. Vermutlich wird Methanol während des normalen Wachstums der Pflanzen produziert [Fall und Benson (1996)]. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit kann Methanol sowie seine Oxidationsprodukte aus den Zellen diffundieren und mit dem Transpirationsstrom die Pflanze verlassen. Die Emission von Methanol ist beobachtet worden bei:

- Zellexpansion von Wurzeln, Sproß, Blättern oder Früchten [Fall und Benson (1996)]
- Wachstum und Reifung der Samen [Obendorf et al. (1990)]
- Zerstörung der Zellwände und Erzeugung von interzellulärem Luftraum [Levy und Staehelin (1992); Nemecek-Marshall et al. (1995); Fall und Benson (1996)]
- Abfallen der Blätter und Altern des Pflanzengewebes [Harriman et al. (1991)]

Die Demethylierung von Pektin ist der Biosyntheseweg, der wahrscheinlich für den Großteil der Emissionen von Methanol verantwortlich ist [Obendorf et al. (1990)]. Für die Pektin-Demethylierung ist das Enzym Pektin-Methylesterase (PME) verantwortlich, das an die Zellwand gebunden ist [Obendorf et al. (1990)]. Pektin ist ein Polysaccharid, das unter anderem aus  $\alpha$ -D-Galacturonat,  $\alpha$ -L-Arabinose,  $\beta$ -D-Galactose,  $\alpha$ -L-Rhamnose und verschiedenen anderen Zuckern besteht [O'Neill et al. (1990)]. Während des Aufbaus der Zellwand besitzen die Vorläufer des Pektins viele Galacturonat-Methylester Einheiten, wahrscheinlich um den Transport durch die Zellwand zu ermöglichen [Levy und Staehelin (1992)]. Aus diesen Galacturonat-Methylester-Einheiten wird, wie in Abbildung 1.2 dargestellt, Methanol durch Demethylierung freigesetzt [Ricard et al. (1986)].



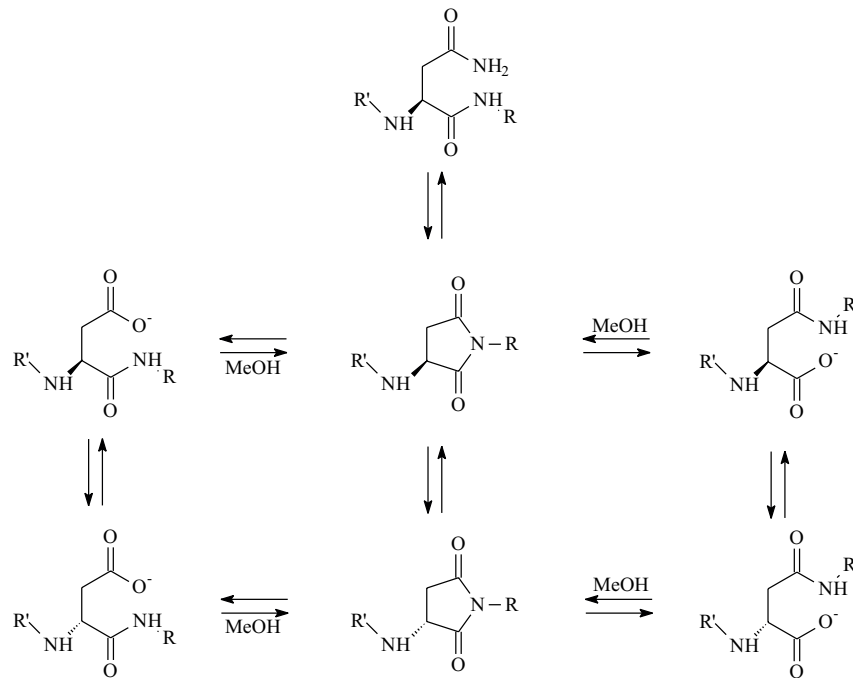
**Abbildung 1.2:** Pektin-Methylesterase (PME) katalysierte Reaktion, durch die Methanol synthetisiert wird. Der in Pektin enthaltene Galacturon-Methylester wird gespalten, so daß die deprotonierte Galacturon-Carbonsäure zurückbleibt.

Die Carboxylat-Seitenkette ermöglicht eine Quervernetzung des Polymers durch Binden von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, wodurch die Zellwände besser stabilisiert werden. Die Bedeutung der in verschiedenen Pflanzengeweben aktiven Isoformen der Pectin-Methylesterase ist noch nicht geklärt [Gaffe et al. (1994); Goldberg et al. (1992); Gaffe et al. (1992)]. Auch konnte eine direkte Verknüpfung zwischen PME-Aktivität und Emission von Methanol noch nicht nachgewiesen werden.

Ein zweiter möglicher Biosyntheseweg ist mit der Reparatur von Proteinen verknüpft (vgl. Abbildung 1.3) [Mudgett und Clarke (1993)]. Da es sich nicht wie bei der Demethylierung von Pektin um eine Reaktion zum Zellaufbau handelt, besitzt diese Reaktion geringeren Umsatz und kann daher vergleichsweise nur geringere Mengen an Methanol freisetzen. Die durch spontane Vorgänge veränderten Proteine werden erkannt und repariert, so daß der Alterungsprozeß von Zellen und Geweben verlangsamt wird. Altersbedingte Veränderungen finden z.B. an Asparagin- und Asparaginsäure-Enden der Proteine statt. Das L-Asparagin-Ende kann spontan langsam racemisieren. Die Racemat-Bildung des Asparagin-Endes in Proteinen erfolgt deutlich häufiger als die aller anderen Aminosäuren mit Ausnahme von Serin [Whitaker (1980)]. Das Enzymsystem der D-Asparagin-O-Methyltransferase, das für eine Reihe von Proteinen und Peptiden aktiv ist, erkennt die D-Asparagin-Enden und katalysiert selektiv eine durch S-Adenosylmethionin durchgeführte Methylierung der Carboxylatgruppe. Der Methylester kann durch eine spontane Reaktion wieder das L-Asparagin bilden, wobei Methanol freigesetzt wird. Das Proteine reparierende Enzymsystem ist sehr weit verbreitet und wurde in Pflanzen, Tieren und Bakterien gefunden [Lowenson und Clarke (1992)].

Eine weitere Quelle für Methanol kann Lignin sein, da Lignin viele Methylethergruppen enthält. Jedoch ist bisher nicht bekannt, daß diese Methylethergruppen während des normalen pflanzlichen Stoffwechsels gespalten werden können. Die Methylethergruppen des Lignins können eine Quelle für Emissionen von Methanol aus Böden darstellen, da Methanol bei der Abbaureaktion freigesetzt werden kann [Lewis und Yamamoto (1990); Ander et al. (1985)].

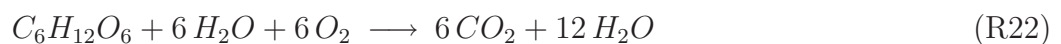




**Abbildung 1.3:** Mögliche Umwandlungen von Peptiden die Asparagin enthalten. Bei der Bildung des Imids wird bei den mit MeOH gekennzeichneten Reaktionen Methanol gebildet. Nach einer Methylierung der Säurefunktion wird der Methylester unter Bildung des Imids gespalten. Die Methylierung wird durch D-Asparagin-O-Methyltransferase katalysiert und durch S-Adenosylmethionin (SAM) durchgeführt.

### 1.3.2 Biosynthese von Ethanol und Acetaldehyd

Auch der Biosyntheseweg von Ethanol und Acetaldehyd ist nicht exakt bekannt. Anders als die Oxidation von Methanol wird die Umwandlung von Ethanol, Acetaldehyd und Essigsäure durch Redoxreaktionen, die im Cytosol der Pflanze ablaufen, gezielt gesteuert. Essigsäure ist ein Nebenprodukt des Metabolismus der Mitochondrien. Ethanol und Acetaldehyd werden als Folge der Fermentation gebildet [Kreuzwieser *et al.* (1999b)]. Die Pflanze benötigt die bei der Photosynthese aufgebauten Moleküle – genannt Assimilate – nur zum Teil für das Wachstum. Ein erheblicher Anteil der Assimilate wird gespeichert, um als Energiequelle zu dienen. Die autotrophe Pflanze kann so in gewissem Maße unabhängig von der Strahlung ihren Energiebedarf durch Dissimilation der Assimilate decken. Diese Reaktion ist nicht auf bestimmte Gewebe beschränkt, sondern eine Eigenschaft aller lebenden Zellen. So sind z.B. die meisten Epidermiszellen des Blattes und die Gewebe der Wurzel in der Regel völlig auf die Energiegewinnung durch die Dissimilation angewiesen. Die Dissimilation von Kohlenhydraten kann formal als Umkehrung der Photosynthese formuliert werden. Dies ist für Glucose in (R22) dargestellt.



$$\Delta G^0 = -160 \text{ kJ/mol Glucose}$$

Diese Reaktionskette erfolgt über das Zwischenprodukt Pyrovat (2-Propanonsäure-Anion). Steht der Pflanze ausreichend Sauerstoff zur Verfügung, werden aus den Pyrovat durch Respiration Kohlendioxid und Wasser gebildet. Unter Sauerstoffmangel kann der weitere Abbau des Pyrovat zu Kohlendioxid und Wasser nicht mehr stattfinden. Daher wird nun aus dem Pyrovat über das Zwischenprodukt Acetaldehyd Ethanol gebildet. Die Dissimilation wird in diesem Fall Fermentation genannt.

Es ist bekannt, daß die Produktion von Ethanol und Acetaldehyd auch einsetzt, wenn die Pflanzen unter Wassermangel, Kälte, erhöhten Ozon-Konzentrationen oder Vergiftung mit Schwefeldioxid leiden [Kimmerer und Kozlowski (1982)]. Darüberhinaus ist bekannt, daß u.a. die Wurzeln von Klee bei Überflutung Ethanol durch Exkretion abgeben [Barta (1984)], und junge Pappelsetzlinge bei Überflutung der Wurzeln größere Mengen Acetaldehyd emittieren [Kreuzwieser et al. (1999a)].

Neben dieser auf Sauerstoffmangel zurückzuführenden Synthese von Ethanol gibt es Vermutungen, daß es mindestens einen weiteren von Sauerstoffmangel unabhängigen Biosyntheseweg für Ethanol und Acetaldehyd gibt [MacDonald und Kimmerer (1993)].

### 1.3.3 Biosynthese von Aceton

Bis jetzt ist Aceton die einzige C<sub>3</sub>-Verbindung, von der bekannt ist, daß sie aus Pflanzen emittiert wird [Fall (1999)]. Über den Biosyntheseweg herrscht noch Ungewißheit. Die Biosynthese von Aceton verläuft vermutlich über 3-Butanonsäure als Intermediat. Durch Decarboxylierung von 3-Butanonsäure kann sich spontan Aceton bilden. Während des Keimens von Samen mit hoher Lipidkonzentration hat Murphy (1985) erhöhte Emissionen von Aceton beobachtet. Denkbar ist, daß durch Oxidation von Fettsäuren die 3-Butanonsäure-Speicher beim Keimen hohe Konzentrationen dieser Ketosäure aufweisen, die dann zur Emission von Aceton führen können.

### 1.3.4 Biosynthese von 2-Methyl-3-Buten-2-ol

Zeidler und Lichtenthaler (2001) haben gezeigt, daß MBO (2-Methyl-3-Buten-2-ol) aus Dimethylallyldiphosphat (DMAPP) synthetisiert wird. Für die Biosynthese von DMAPP sind bisher zwei Wege bekannt. Der eine ist der erst seit kurzem bekannte D-Xylulose-5-Phosphat-Weg (DOXP), der in einem Übersichtsartikel von Lichtenthaler (1999) ausführlich diskutiert wird, der zweite ist der klassische Mevalonat-Weg [Schopfer und Brennicke (1999)]. Welcher der beiden Wege für die Pflanze wichtiger ist, unterscheidet sich von Spezies zu Spezies. Als Ort, an dem die Biosynthese stattfindet, werden die Chloroplasten

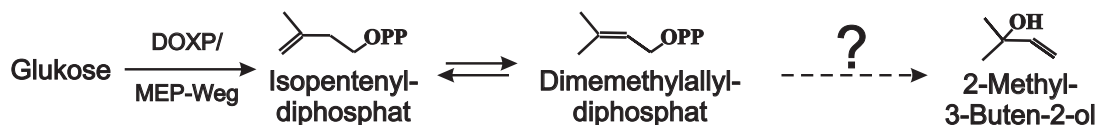


Abbildung 1.4: Biosynthese von 2-Methyl-3-Buten-2-ol (MBO)



angenommen [Zeidler und Lichtenthaler (2001); Fall (1999)]. Der Biosyntheseweg von MBO ist in Abbildung 1.4 wiedergegeben.

Die Emission wird, wie die von Isopren, durch PAR und durch die Temperatur kontrolliert [Harley et al. (1999)]. Welche Bedeutung MBO für die Pflanzen besitzt ist nicht bekannt [Fall (1999)].

### 1.3.5 Biosynthese von C<sub>6</sub>-Alkoholen und -Aldehyden über die Reaktionsfolge der Lipxygenase

Die C<sub>6</sub>-Alkohole und -Aldehyde sind die Substanzen, die beim Mähen von Gras freigesetzt werden. Sie werden in Pflanzen durch eine Folge von Enzymenreaktionen synthetisiert, die in dieser Arbeit verkürzt als LOX bezeichnet werden [Hatanaka (1993); Hildebrand (1989); Gardner (1995); Croft et al. (1993)]. Der gesamte Biosyntheseweg wird auch nach den Substraten der Reaktionsfolge Oktadecanoidweg genannt. Neben den C<sub>6</sub>-Alkoholen und -Aldehyden werden noch C<sub>9</sub> und C<sub>12</sub>-Alkohole und -Aldehyde synthetisiert, von denen jedoch nur einige C<sub>9</sub>-Verbindungen bisher in der Gasphase nachgewiesen werden konnten. Die Emission von C<sub>9</sub>-Verbindungen ist deutlich geringer als die der C<sub>6</sub>-Verbindungen. Die Biosynthese dieser höheren Alkohole und Aldehyde wird hier nicht diskutiert, da sie nicht zur Gruppe der SOVOC zu zählen sind. Der Biosyntheseweg der C<sub>6</sub>-Alkohole und -Aldehyde ist in Abbildung 1.5 dargestellt.

Als Substrat dienen die freien Fettsäuren Linolsäure und  $\alpha$ -Linolensäure. Andere Fettsäuren werden nicht umgesetzt [Gardner (1995)]. Linolsäure und  $\alpha$ -Linolensäure werden durch das Enzym Lipase aus den Phospholipiden der Zellmembranen gebildet. Die Produktion der freien Fettsäuren wird durch Signalmoleküle eingeleitet. Das Enzym Lipase enthält sowohl die neutrale Lipid-Lipase als auch die Phospholipase [Hatanaka (1993)]. Die freie Fettsäure wird durch das Enzym Lipxygenase unter Einbau von Sauerstoff in das Fettsäurehydroperoxid umgesetzt [Grossmann und Zakut (1970)]. Die an der Membran gebundenen Hydroxyperoxid-Lyasen überführen die Hydroperoxide in Aldehyde [Croft et al. (1993)]. Durch enzymatische und nicht enzymatische Prozesse werden die verschiedenen Alkohole und Aldehyde gebildet. Durch die Reaktionsfolge der LOX gebildeten

**Tabelle 1.4:** Übersicht über die C<sub>6</sub>-Produkte, die durch die Reaktionsfolge der LOX gebildet werden und in großen Mengen von den Pflanzen emittiert werden. Das durch Acetylierung gebildete (Z/E)-3-Hexenylacetat ist auch angegeben.

Substrat	Alkohole	Aldehyde	Ester
Linolsäure	1-Hexanol	Hexanal	
$\alpha$ -Linolensäure	(E)-2-Hexenol (E)-3-Hexenol (Z)-3-Hexenol	(E)-2-Hexenal (E)-3-Hexenal (Z)-3-Hexenal	(Z/E)-3-Hexenylacetat

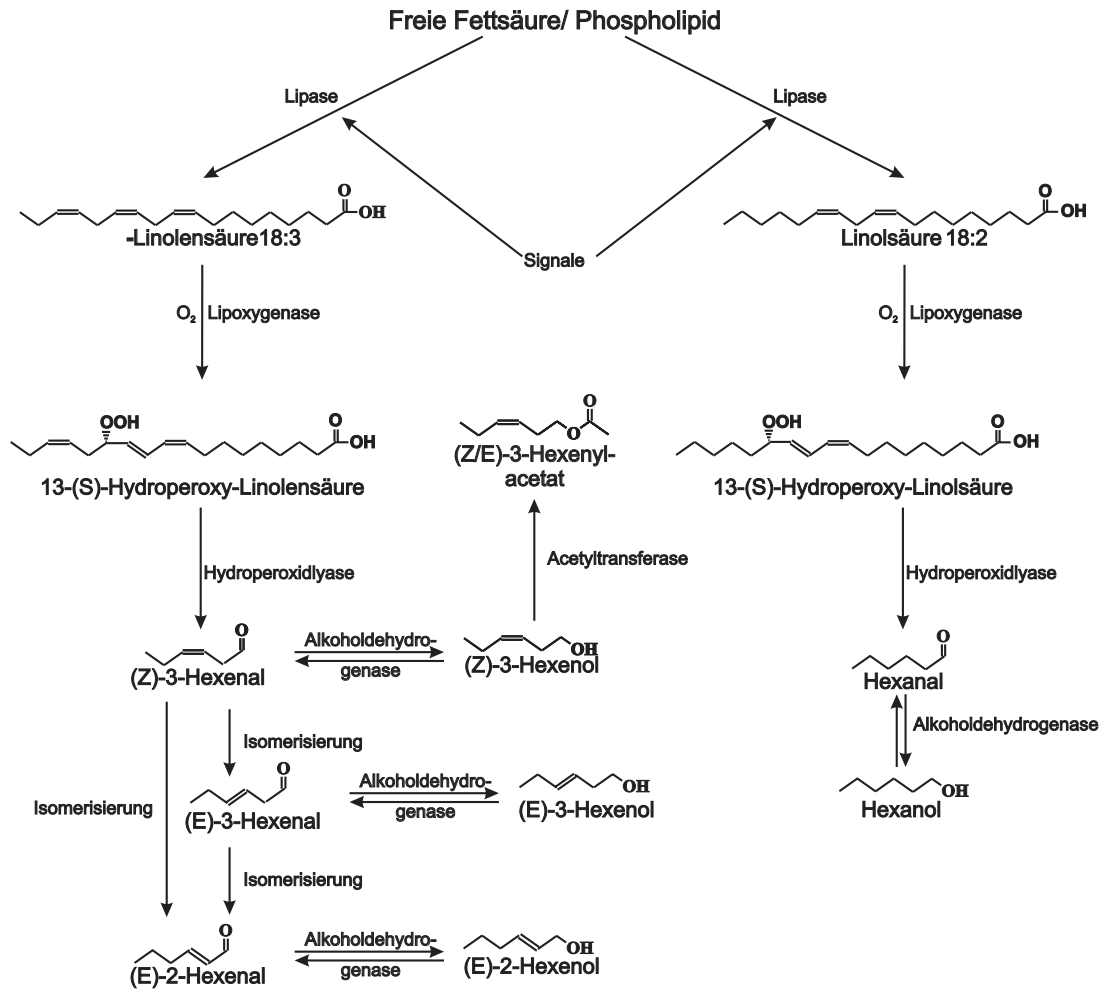


Abbildung 1.5: Biosynthese von C<sub>6</sub>-Alkoholen und -Aldehyden durch die Reaktionsfolge der LOX.

C<sub>6</sub>-Alkohole und -Aldehyde sind in Tabelle 1.4 zusammengestellt.

Da (Z)-3-Hexenol häufig zum Ester acetyliert wird, ist dieser Ester auch als Produkt der LOX in Tabelle 1.4 aufgeführt. Bei der Veresterung kann eine Konfigurationsänderung der Doppelbindung von (Z) zu (E) erfolgen [Sharkey (1996)].

Die Produkte der Reaktionsfolge der LOX können als Insektizid wirken. Sie locken Fraßfeinde der Insekten an, die Pflanze befallen haben [Lyr und Basaniak (1983); Hatanaka (1993); Turlings und Tumlinson (1992); Paré und Tumlinson (1998)]. Außerdem weisen sie antibakterielle Wirkungen auf [Croft *et al.* (1993)].

Die Produktion der C<sub>6</sub>-Alkohole und -Aldehyde ist verknüpft mit der Verwundung der Pflanze [Heiden *et al.* (1999)]. Sie werden auch synthetisiert, wenn Herbivoren und Pathogene die Pflanze angreifen [Weiler (1997)]. Die Produktion wird durch Signalmoleküle induziert, die beim Angriff freigesetzt werden. So wird z.B. die Resistenz von Ginkgo gegen Krankheiten und Schädlinge auf das Vorhandensein von (E)-2-Hexenal zurückgeführt [Croft *et al.* (1993)]. Die Reaktionsfolge der LOX kann auch durch erhöhte Ozonkonzentrationen induziert werden [Heiden *et al.* (1999)].

Da sich die Aktivität der einzelnen Enzyme (Alkoholdehydrogenasen und Isomerasen) von Spezies zu Spezies unterscheiden, variiert die Zusammensetzung der emittierten C<sub>6</sub>-Alkohole und -Aldehyde von Pflanzenart zu Pflanzenart.

## 1.4 Parametrisierung der Emissionsraten biogener flüchtiger organischer Verbindungen

In diesem Abschnitt werden die bisher in der Literatur zur Parametrisierung von VOC-Emissionsraten aus Pflanzen benutzten Algorithmen dargestellt. Diese wurden vornehmlich dazu genutzt, die Emissionsraten von Isopren und den Monoterpenen als Funktion der Temperatur und PAR zu beschreiben. Aufgrund der zugrundeliegenden Modelle sollte es jedoch auch möglich sein, mit ihnen die Abhängigkeit der Emissionsraten der SOVOC von Temperatur und Lichtintensität zu beschreiben. Bisher werden drei Algorithmen zur Parametrisierung herangezogen.

### 1.4.1 Algorithmus von Tingey

Der Algorithmus von *Tingey et al.* (1980, 1991) wurde für die Beschreibung der Emissionsraten der Monoterpene entwickelt. In dem Modell wird die Emission analog zum physikalischen Prozeß der Verdampfung beschrieben. Die VOC befinden sich in diesem Modell ausschließlich in Speichern, aus denen sie verdampfen. Analog zur Clausius-Clapeyronschen Gleichung kann das Modell von Tingey durch folgenden Algorithmus wiedergegeben werden:

$$\Phi_{VOC}^{Sp} = \Phi_{VOC}^{Sp,S} \cdot e^{\frac{c_{T,Sp}}{R} \cdot \frac{T-T^S}{T \cdot T^S}} \quad (1.2)$$

- $\Phi_{VOC}^{Sp}$  = Emissionsrate des VOC aus dem Speicher
- $\Phi_{VOC}^{Sp,S}$  = Standard-Emissionsrate des VOC bei Standard-Temperatur T<sup>S</sup> aus dem Speicher
- $c_{T,Sp}$  = empirische Konstante
- T<sup>S</sup> = Standard-Temperatur (meist T<sup>S</sup>=298 K)
- R = Gaskonstante
- T = Temperatur

### 1.4.2 Algorithmus von Guenther

Der Emissionsalgorithmus von *Guenther et al.* (1993) wurde zur Parametrisierung der Emissionsrate von Isopren entwickelt. Der Algorithmus wird häufig jedoch auch dazu benutzt, die Emissionsraten von Monoterpenen zu beschreiben [*Ciccioli et al.* (1997); *Staudt et al.* (2000); *Llusia und Penuelas* (2000)]. Das zugrunde liegende Modell beschreibt die Emissionen als Funktion der Temperatur und der Lichtintensität. Die Lichtintensität

(PAR) wird in den Algorithmen mit L abgekürzt.

$$\Phi_{VOC} = \Phi_{VOC}^S \cdot c_L \cdot \underbrace{\left( \frac{\alpha \cdot L}{\sqrt{1 + \alpha^2 \cdot L^2}} \right)}_{\substack{\text{Term I} \\ \text{Abhängigkeit} \\ \text{von PAR (=L)}}} \cdot \underbrace{\frac{e^{\frac{c_{T1}}{R} \cdot \frac{T-T^S}{T \cdot T^S}}}{1 + e^{\frac{c_{T2}}{R} \cdot \frac{T-T_M}{T \cdot T^S}}}}_{\substack{\text{Term II} \\ \text{Abhängigkeit} \\ \text{von T}}} \quad (1.3)$$

$\Phi_{VOC}$  = Emissionsrate des VOC

$\Phi_{VOC}^S$  = Standard-Emissionsrate des VOC bei Standard-Temperatur  $T^S$  und dem Standard-PAR (meist  $\text{PAR}^S = 1000 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )<sup>1</sup>

$c_L$  = Normalisierungsfaktor

$\alpha$  = Parameter zur Beschreibung der Abhängigkeit der Emission von PAR

L = PAR

$c_{T1}, c_{T2}$  = Parameter zur Beschreibung der Abhängigkeit der Emission von der Temperatur

$T_M$  = Temperatur der höchsten Enzymaktivität

R = Gaskonstante

$T^S$  = Standard-Temperatur (meist  $T^S = 298 \text{ K}$ )

=

Die Abhängigkeit der VOC-Emission von PAR wird durch die Parameter  $c_L$  und  $\alpha$  beschrieben. Die Temperaturabhängigkeit der Isopren-Emission wird durch eine Exponentialfunktion (Zähler von Term II) und einem Dämpfungsglied (Nenner von Term II) beschrieben. Das Dämpfungsglied berücksichtigt die Abnahme der Enzymaktivität oberhalb der Temperatur  $T_M$ , der Temperatur der höchsten Enzymaktivität. Die Parameter  $c_{T1}$  und  $c_{T2}$  geben dabei die Temperaturabhängigkeit der Enzymaktivität wieder.

### 1.4.3 Algorithmus von Schuh

Der Algorithmus von *Schuh et al.* (1997) wurde zur Parametrisierung der Monoterpen-Emissionsraten entwickelt und berücksichtigt zwei Prozesse. Der erste Prozeß beschreibt die Diffusion und Emission aus Speichern, analog dem Modell von Tingey. Allerdings wurde das Modell erweitert. So sind Speicher in diesem Fall sowohl die Speicher der VOC, die emittiert werden, als auch deren Vorläufer anzusehen [*Shao et al.* (2001)]. Ein zweiter Prozeß beschreibt die Emission parallel zur Biosynthese des VOC:

$$\Phi_{VOC} = \Phi_{VOC}^{Sp} + \Phi_{VOC}^B \quad (1.4)$$

$$= \underbrace{\Phi_{VOC}^{Sp,S} \cdot e^{\frac{c_{T,Sp}}{R} \cdot \frac{T-T^S}{T \cdot T^S}}}_{\substack{\text{Term I} \\ \text{Emission aus Speichern}}}$$

$$+ \underbrace{\Phi_{VOC}^{B,S} \cdot c_L \cdot \left( \frac{\alpha \cdot L}{\sqrt{1 + \alpha^2 \cdot L^2}} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{c_{T1}}{R} \cdot \frac{T-T^S}{T \cdot T^S}}}{1 + e^{\frac{c_{T2}}{R} \cdot \frac{T-T_M}{T \cdot T^S}}}}_{\substack{\text{Term II} \\ \text{Emission parallel zur Biosynthese}}} \quad (1.5)$$

<sup>1</sup>Bei der Einheit E handelt es sich nicht um eine SI Einheit. 1 E  $\hat{=}$  1 mol Photonen

$\Phi_{\text{VOC}}$	= Emissionsrate des VOC
$\Phi_{\text{VOC}}^{\text{Sp,S}}$	= Standard-Emissionsrate des VOC aus Speichern bei Standard-Temperatur $T^{\text{S}}$
$c_{\text{T,Sp}}$	= empirische Konstante
$R$	= Gaskonstante
$T$	= Temperatur
$T^{\text{S}}$	= Standard-Temperatur (meist $T^{\text{S}}=298\text{ K}$ )
$\Phi_{\text{VOC}}^{\text{B,S}}$	= Standard-Emissionsrate des Monoterpens parallel zur Biosynthese
$c_{\text{L}}$	= Normierungsfaktor
$L$	= PAR
$\alpha$	= Parameter zur Beschreibung der Abhängigkeit der Emission von PAR
$c_{\text{T1}}, c_{\text{T2}}$	= Parameter zur Beschreibung der Abhängigkeit der Emission von der Temperatur
$T_{\text{M}}$	= Temperatur der höchsten Enzymaktivität

Die Algorithmen von Tingey und Guenther können als Grenzfälle des allgemeineren Algorithmus von Schuh angesehen werden. Im Gegensatz zum Algorithmus von Guenther kann mit dem Algorithmus von Schuh eine sigmoide, also s-förmig gekrümmte, Lichtintensitätsabhängigkeit der Emissionsraten beschrieben werden. Die sigmoide Kurvenform wird gefunden, wenn allosterische Enzyme die Reaktion katalysieren [*Schopfer und Brennicke* (1999)]. Bei diesen ist die Affinität des Enzyms für das Substrat eine Funktion der Substratkonzentration. Eine sigmoide Abhängigkeit der Emission von der Lichtintensität findet man z.B. bei den Monoterpenemissionsraten aus Sonnenblumen.

## 1.5 Ziel der Arbeit

Die globalen VOC-Emissionen aus biogenen Quellen sind um eine Größenordnung höher als die aus anthropogenen Quellen. Mehr als 30% der globalen biogenen Emissionen sind zur Substanzklasse der kurzkettigen sauerstoffhaltigen flüchtigen organischen Verbindungen (SOVOC) zu zählen. Anders als die biogenen Emissionen von Isopren und den Monoterpenen sind die biogenen Emissionen der SOVOC wenig untersucht. Sowohl Emissionsraten als auch die Abhängigkeiten der Emissionsraten von Umgebungsvariablen wie Temperatur, photosynthetisch aktiver Strahlung (PAR) und Stressoren sind weitgehend unbekannt. Der wichtigste Grund dafür ist darin zu sehen, daß die Meßtechnik zur zuverlässigen Quantifizierung der Konzentrationen von SOVOC nicht weit verbreitet ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein GC-MS System auf die spezifischen Anforderungen der Messung von SOVOC zu optimieren. Das analytische System soll SOVOC wie z.B. Methanol, Ethanol, Acetaldehyd, oder Aceton in typischen atmosphärischen Konzentrationen messen können. Dazu muß eine Anreicherungsmethode und eine gaschromatographische Trennmethode entwickelt werden. Zusätzlich muß eine Methode gefunden werden, Wasserdampf aus den Proben zu entfernen, ohne die Zusammensetzung der Probe hinsichtlich der SOVOC zu beeinflussen. Zur Kalibration muß ein System zur Erzeugung eines Kalibrationsstandards aufgebaut werden, das es ermöglicht, gasförmige Standards mit Mischungsverhältnissen im Bereich von wenigen hundert ppt bis einigen wenigen ppb zu erstellen. Die Matrix des Kalibrationsstandards muß der Matrix der atmosphärischen

Proben entsprechen und daher atmosphärische Konzentrationen von Wasser und Kohlendioxid enthalten.

Das entwickelte System soll eingehend charakterisiert werden, insbesondere müssen die Nachweisgrenzen und die Reproduzierbarkeit es ermöglichen, atmosphärische Konzentrationen von SOVOC zu bestimmen. Mögliche Querempfindlichkeiten gegenüber Wasser müssen untersucht werden.

In einer Feldkampagne soll gezeigt werden, daß das entwickelte System unter diesen Bedingungen zuverlässig funktioniert und es sollen die atmosphärischen Konzentrationen von verschiedenen SOVOC quantifiziert werden. Desweiteren sollen, soweit dies möglich ist, aus den während der Feldkampagne bestimmten Mischungsverhältnissen die Quellen der analysierten SOVOC identifiziert werden.

In Labormessungen soll unter kontrollierten Bedingungen die Emission der SOVOC aus Pflanzen sowie deren Abhängigkeiten von Temperatur, PAR und verschiedenen Stressoren untersucht werden. Insbesondere soll untersucht werden, ob die bisher zur Beschreibung der Temperatur- und PAR-Abhängigkeit der Emissionsraten aus Pflanzen benutzten Algorithmen für die Beschreibung der Emissionen der SOVOC geeignet sind. Mit stabilen Isotopen (z.B.  $^{13}\text{CO}_2$ ) sollen Rückschlüsse auf die Mechanismen der Emission von SOVOC aus Pflanzen gezogen werden, um so die den Algorithmen zugrunde liegenden Modellvorstellungen zu überprüfen.

Die bisher benutzten Algorithmen berücksichtigen keine streßinduzierten Emissionen, was jedoch für eine vollständigere Beschreibung der VOC-Emissionen aus Pflanzen notwendig ist. Um die bisherigen Algorithmen zu erweitern, muß die bisher nicht quantifizierte Größe Streß durch eine quantifizierbare Größe ersetzt werden. Die Aktivierung der LOX ist eine unspezifische Reaktion von Pflanzen auf Streß. Die Aktivität dieses Enzyms könnte daher als mögliche Variable dienen, um Algorithmen zur Beschreibung von Terpen- oder SOVOC Emissionen zu erweitern. Voraussetzung dazu ist, daß die Aktivität dieses Enzyms ohne Eingriff in das Untersuchungsobjekt bestimmt werden kann. Hierzu könnten die Emissionen von Verbindungen dienen, die im Verlauf dieser Reaktionsfolge synthetisiert werden. In einem Experiment soll daher die Emission von Produkten der Reaktionsfolge der LOX mit der Aktivität des Enzyms Lipoxygenase verglichen werden.

In weiteren Experimenten soll phänomenologisch der Einfluß verschiedener Stressoren, wie z.B. Überflutung und Wassermangel, auf die Emissionen der SOVOC untersucht werden.

## Kapitel 2

# Entwicklung des analytischen Systems

Aufgrund der geringen Mischungsverhältnisse der VOC in der Atmosphäre — typischerweise einige ppb und weniger (vgl. Tabelle 2.2) — und der großen Anzahl unterschiedlicher Verbindungen [*Knudsen et al.* (1993); *Atlas et al.* (1993)] erfolgt die Analyse normalerweise in drei Schritten: Anreicherung, Trennung und Detektion. Die Anreicherung der VOC geschieht im allgemeinen mittels dreier Techniken: Kryogenes Ausfrieren der Spurengase [*Mannschreck* (2001)], selektives Anreichern auf Adsorbentien (in dieser Arbeit genutzt) oder Derivatisierung [*Benning* (1998)].

Um eine Trennung des Gemisches der angereicherten VOC zu ermöglichen, eignen sich Gaschromatographie (GC) und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, **H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography) oder auch in geringem Maße die Massenspektrometrie (MS), wenn chemische Ionisation verwendet wird. Je nach Trennmethode und Analyten stehen eine Reihe von Detektoren zur Verfügung.

Eine Ausnahme bildet die Analyse mittels **P**rotontransferreaktions-**M**assenspektrometrie (PTR-MS) oder ähnlicher Techniken, da hierbei die Anreicherung entfällt [*Lindinger et al.* (1998)].

Im folgenden Kapitel wird das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte System zur Bestimmung von SOVOC-Konzentrationen in atmosphärischen Proben und die aufgebaute Kalibrationseinheit zur Erzeugung feuchter Kalibrationsstandards beschrieben. Außerdem wird ein Überblick über die in der Literatur bekannten Systeme zur Bestimmung von SOVOC-Konzentrationen gegeben und das hier entwickelte System eingeordnet.



## 2.1 Herausforderungen bei der Instrumentierung

Für alle Analysen im Ultra-Spurenbereich<sup>1</sup> treten eine Reihe von Herausforderungen auf.

- Die Methode muß eine der Probenzusammensetzung angepaßte Trennleistung besitzen.
- Die Nachweisgrenze der Methode muß ausreichen, um die Analyten quantifizieren zu können.
- Es dürfen keine Querempfindlichkeiten auftreten oder diese müssen zu korrigieren sein.
- Der Kalibrationsstandard sollte der Probe bezüglich Konzentration und Matrix sehr ähnlich sein.

Insbesondere die Matrix ist bei dem zu entwickelnden System eine große Herausforderung, da atmosphärische Luftproben große Mengen an Wasser enthalten (bis zu mehreren Prozent [Ehhalt (1999)], vgl. Tabelle 2.1) und das Wasser in den physikalischen Eigenschaften den im ppb und sub-ppb Mischungsverhältnissen vorliegenden SOVOC (vgl. Tabelle 2.2) sehr ähnlich ist. Die Anreicherung in dem neu entwickelten System erfolgt auf Adsorbentien. Adsorbentien besitzt gegenüber der kryogenen Anreicherung den Vorteil, daß nicht das gesamte in der Luftprobe enthaltene Wasser angereichert wird.

**Tabelle 2.1:** Masse an gasförmigem Wasser (in g) einer atmosphärischen Luftprobe mit einem Volumen von  $V=4\text{ L}$  (typische sAnreicherungsvolumen) als Funktion der Temperatur und der relativen Feuchte bei Normaldruck  $p=1013\text{ hPa}$ . Der Sättigungsdampfdruck des Wassers ist entsprechend der Smithsonian Meteorological Tables [List (1951)] berechnet (siehe Anhang A.1).

T/°C	Relative Feuchte/ %				
	20	40	60	80	100
10	0.08	0.15	0.23	0.30	0.38
20	0.14	0.28	0.41	0.55	0.69
30	0.24	0.48	0.73	0.97	1.21
40	0.41	0.82	1.22	1.63	2.04

Da das in den atmosphärischen Luftproben enthaltene Wasser bei der Quantifizierung der SOVOC- wie auch der VOC-Mischungsverhältnisse zu erheblichen Interferenzen führen kann, werden diese Effekte im Folgenden diskutiert [Helmig und Vierling (1995)].

Wasser kann bei der Anreicherung das Adsorptionsvermögen der Adsorbentien herabsetzen, da es die Oberflächeneigenschaften der Adsorbentien verändern kann. Dies beobachteten Cicciooli *et al.* (1992) bei der Analyse von Proben mit hohem Wassergehalt für die Adsorbentien Carbotrap C, Carbotrap und Carbosieve S III.

In der Zwischenfokussierung kann sich bei zu hohem Wassergehalt ein Eispfropfen

<sup>1</sup>Ultra-Spuren sind Mischungsverhältnisse im ppb und sub-ppb Bereich.



**Tabelle 2.2:** *Typische Mischungsverhältnisse einiger VOC in der Atmosphäre*

Substanz	Mischungsverhältnis/ ppb	Bemerkung	Literatur
Aceton	2-8	Sierra Nevada, Kalifornien, ländlich	a
Acetaldehyd	0-2	Boulder, Colorado, städtisch	b
$\alpha$ -Pinen	0,2-0,4	Amazonas, Tropischer Regenwald	c
Methanol	1-17	Boulder, Colorado, städtisch	b
Ethanol	0-7	Boulder, Colorado, städtisch	b
Benzol	4	London, städtisch	d
Toluol	7	London, städtisch	d

*a:* Goldstein und Schade (2000), *b:* Goldan et al. (1995), *c:* Kesselmeier et al. (2000),  
*d:* Derwent et al. (1995)

ausbilden, der zum Zufrieren der Kapillare und zum Abbrechen des Trägergasstroms führen kann. Wird eine kugelförmige Geometrie des Eispfropfens angenommen, so friert eine Kapillarsäule mit einem Innendurchmesser von  $d_1 = 0,53$  mm,  $d_2 = 0,32$  mm oder  $d_3 = 0,23$  mm bei einem Wasservolumen von  $V_1 = 77,9$  nL,  $V_2 = 17,1$  nL bzw.  $V_3 = 6,4$  nL zu. Auch bei einem 1-2 Größenordnungen mehr Wasser enthaltenen Eispfropfen anderer Geometrie reicht die in der Probe enthaltene Menge an Wasser (vgl. Tabelle 2.1) aus, um die Kapillare zufrieren zu lassen. Dieser Effekt wurde in eigenen Experimenten beobachtet und ist in der Literatur beschrieben [Ciccioli et al. (1992); Sturges und Elkins (1993)].

Die Injektion von Wasser kann bei empfindlichen Trennsäulen die stationäre Phase beschädigen. Als Folge gehen die Selektivität und die Trenneigenschaften verloren. Bei wasserunempfindlicheren Säulen kann der chromatographische Prozeß erheblich gestört werden, und die Retentionszeiten der einzelnen Verbindungen verschieben sich. Damit wird eine Integration und Zuordnung der im Chromatogramm auftretenden Signale erschwert. Wie stark die Interferenz im chromatographischen Prozeß ist, hängt von der Art der Trennsäule und der Menge des aufgegebenen Wassers ab [Baars und Schaller (1994)]. Während der Detektion kann Wasser bei einer Reihe von gaschromatographischen Detektoren zu Problemen führen. Dies gilt insbesondere bei der Detektion mit einem MS, da Wasser dort zu unreproduzierbaren Empfindlichkeitsverlusten führen kann (vgl. Abbildung 2.6) [Heiden (2001)].

## 2.2 Verfahren zum Abtrennen von Wasser

In der Literatur werden eine Reihe von Verfahren für die Abtrennung von Wasser aus gasförmigen Proben beschrieben. Diese sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Das Wasser kann entweder vor, während oder nach der Anreicherung entfernt werden. Bei chemischer Trocknung, Nutzung einer Austauschermembran oder Ausfrieren und Auskondensieren kann das Wasser sowohl vor als auch nach der Anreicherung abgetrennt werden. Die

**Tabelle 2.3:** In der Literatur beschriebene Verfahren um Wasser selektiv aus atmosphärischen Proben zu entfernen.

Verfahren	Literatur
Selektive Anreicherung	<i>Heiden et al. (1999); Wedel (1997); Ciccioli et al. (1992); Sturges und Elkins (1993)</i>
Chemische Trocknung	$K_2CO_3$ <i>Staehelin et al. (1991);</i> $Na_2CO_3$ <i>Ciccioli et al. (1992);</i> $CaCO_3$ <i>Knoepfel et al. (1980);</i> $NaOH$ <i>Knoepfel et al. (1980);</i> $Na_2SO_4$ <i>Ciccioli et al. (1992);</i> $Mg(ClO_4)_2$ <i>Löfgren et al. (1991);</i> $P_2O_5$ <i>Knoepfel et al. (1980);</i> <i>Aquasorb Sturges und Elkins (1993)</i>
Austauschermembran	<i>Ciccioli et al. (1992); Foulger und Simmonds (1979)</i> <i>McClenny et al. (1984); Hofmann et al. (1992);</i>
Ausfrieren	<i>Mannschreck (2001); Riemer (1999);</i> <i>Blomquist et al. (1993); Bates et al. (1990);</i> <i>Cooper und Saltzman (1991); Goldan et al. (1993)</i>
Auskondensieren	<i>Rosen und Pankow (1991)</i>
Adiabatische Ausdehnung	<i>OI Analytical (1992)</i>
Selektive Desorption	<i>Greenberg et al. (1994)</i>
Chromatographische Abtrennung	<i>Leibrock und Slemr (1997); Riemer et al. (1998);</i> <i>diese Arbeit</i>

Abtrennung des Wassers durch adiabatische Ausdehnung, selektive Desorption oder chromatographische Abtrennung kann nur nach der Anreicherung erfolgen. Bei der selektiven Anreicherung auf Adsorbentien findet eine Abtrennung während der Anreicherung statt.

### Selektive Anreicherung auf Adsorbentien

Durch die Wahl eines geeigneten Adsorbens ist es mitunter möglich, die Analyten selektiv anzureichern. Bei der Analyse von Monoterpenen kann z.B. eine quantitative Anreicherung der Analyten durch Tenax TA als Adsorbens erreicht werden, ohne Wasser oder Kohlendioxid mit anzureichern. Eine Abtrennung des Wassers ist bei Tenax TA als Adsorbens daher nicht nötig [*Hoffmann (1992); Heiden et al. (1999); Wedel (1997)*].

Es ist bislang noch kein Adsorbens bekannt, das SOVOC wie z.B. Methanol oder Ethanol quantitativ anreichert, ohne gleichzeitig Wasser mit anzureichern. Adsorbentien, die sich grundsätzlich für eine Anreicherung von SOVOC eignen, sind Carbosieve S III (*Supelco*, in dieser Arbeit genutzt) und Carboxen 569 (*Supelco*). Bei Carbosieve S III, das eine Korngröße von 60/80 mesh (177-250 $\mu$ m) besitzt, handelt es sich um ein Kohlenstoffmolekularsieb mit einer spezifischen Oberfläche von 820 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und einer Porengröße von 15-40 Å. Es besteht aus einem reinen Kohlenstoffgerüst. Carboxen 569 besitzt eine Korn-

größe von 20/45 mesh (354-841 $\mu\text{m}$ ) und eine spezifische Oberfläche von 485 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Ein Nachteil beider Adsorbentien ist, daß sie aufgrund des starken Adsorptionsvermögens bis zu  $\approx 400$  mg Wasser pro Gramm Adsorbens aufnehmen können [*Helmig und Vierling* (1995)]. Bei den für die Analyse von atmosphärischen Proben notwendigen Adsorbtionsvolumina wird auf ihnen so viel Wasser angereichert, daß eine aktive Wasserabtrennung erfolgen muß.

### **Wasserentfernung mittels chemischer Trocknung**

Da bei einer Trocknung durch eine Reaktion des Wassers mit anorganischen Substanzen auch eine Reaktion der SOVOC mit dem Trocknungsmittel sehr wahrscheinlich ist, wurde diese Methode zur Wasserentfernung in dieser Arbeit nicht in Betracht gezogen.

### **Wasserentfernung mittels Austauschermembran**

Das in der Probe enthaltene Wasser kann selektiv durch eine semipermeable Membran abgetrennt werden. Am weitesten verbreitet ist Nafion, ein Copolymerisat aus Teflon und Perfluorsulfonsäure. Dieses Material ist chemisch inert, temperatur- und druckbeständig. Mit einer Nafionmembran läßt sich Wasser sehr schnell und effizient aus der Probe entfernen. Nafionmembranen werden daher von vielen kommerziellen Systemen (*Perkin Elmar*, *Chrompack*) zur Abtrennung des Wassers benutzt. Die Trocknung mittels Nafion verursacht jedoch hohe Blindwerte [*Rodriguez-Bares* (1999)], und es wird beobachtet, daß polare organische Substanzen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester und Ether aus der Probe entfernt werden [*Kelly et al.* (1993)]. Reaktive VOC wie z.B. Monoterpene werden auf der Membran zersetzt [*Burns et al.* (1983)].

Diese Effekte limitieren den Einsatz der Nafionmembran auf die Analyse von unpolaren aliphatischen und aromatischen VOC. Eine Nafionmembran kann nicht zur Wasserabtrennung bei der Analyse von SOVOC benutzt werden.

### **Ausfrieren des Wassers**

Vor einer Anreicherung von VOC, beispielsweise auf Adsorbentien, kann Wasser durch Ausfrieren aus der Luftprobe entfernt werden. So friert *Riemer* (1999) Wasser selektiv bei -10 °C auf PTFE-Oberflächen aus, ohne Verluste von SOVOC zu beobachten. *MacDonald und Kimmerer* (1993) frieren Wasser an einem Kühlfinger bei -50 °C aus, ohne zu berichten, ob Verluste an Methanol oder anderen SOVOC beobachtet werden. *Nemecek-Marshall et al.* (1995) berichten über geringe Verluste von Methanol, wenn das Wasser der Probe, wie bei *MacDonald und Kimmerer* (1993), an einem Kühlfinger ausgefroren wird, ohne dies jedoch zu quantifizieren. *Ciccioli et al.* (1992) beobachten hohe Verluste (>50% ) an hoch siedenden Alkoholen und auch von Monoterpenen. *Goldan et al.* (1993) beobachtet hohe Verluste von MBO an einem auf -50 °C gekühlten Kühlfinger. Eigene Experimente mit PTFE, PFE und Glas bei -10 °C zeigten, daß es zu unreproduzierbaren Verlusten von SOVOC, insbesondere von Methanol kommt.

Diese Methode der Wasserabtrennung wurde aufgrund der hohen und unreproduzierbaren Verluste von SOVOC nicht benutzt.

### Auskondensieren des Wassers

Analog zum Ausfrieren des Wassers kann Wasser durch Auskondensieren aus der Probe entfernt werden. Diese Technik wird zur Messung von aliphatischen und aromatischen VOC genutzt [Rosen und Pankow (1991)]. Aufgrund der zum Teil sehr guten Löslichkeit der SOVOC in Wasser ist diese Methode der Wasserabtrennung nicht erfolgsversprechend.

### Selektive Desorption des Wassers

Durch Spülen des Adsorbens mit einem trockenen inerten Gas kann Wasser von Adsorbentien entfernt werden. Die Flußrichtung des Spülgasstroms ist dabei die gleiche wie sie zur Anreicherung gewählt wird. Koch *et al.* (1997) untersuchten diese Methode der Wasserabtrennung eingehend. Kelly *et al.* (1993) benutzten diese Methode zur Wasserabtrennung, um die Konzentrationen von SOVOC zu bestimmen. Sie benötigten für die Adsorbentien Carboxpack B und Carboxieve S III für eine Probe mit einem Volumen von  $V=320$  mL Spülgas mit einem Volumen von 1,3 L. Sie beobachteten Verluste durch das Trocknen mit Spülgas, die für die verschiedenen SOVOC 30-90% betragen.

Eigene Experimente bestätigten, daß die Methode grundsätzlich geeignet ist, Wasser von dem Adsorbens Carboxieve S III zu entfernen. Das benötigte Spülgasvolumen ist sehr groß und zudem von der angereicherten Wassermenge abhängig. In eigenen Experimenten wurden Volumina von 2-4 L Spülgas benötigt. Ein großes Spülgasvolumen birgt die Gefahr, daß die SOVOC auf den Adsorbentien durchbrechen und es zu Verlusten bei der Anreicherung kommt. Auch die Zeit, die für die Analyse benötigt wird, nimmt zu. Bei einem Anreicherungsfluß von  $V=4$  L und einem Spülgasvolumen von  $V=4$  L wird bei einem typischen Anreicherungsfluß von  $100 \text{ mL min}^{-1}$  allein für die Anreicherung eine Zeit von 80 min benötigt. Die resultierende Zeitauflösung des Systems wäre inakzeptabel. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht untersucht, ob Verluste von SOVOC bei der selektiven Desorption von Wasser beobachtet werden. Obwohl diese Art der Wasserabtrennung grundsätzlich geeignet für die Analyse von SOVOC scheint, wurde sie aufgrund der schlechten Zeitauflösung nicht genutzt.

### Chromatographische Abtrennung auf der analytischen Säule

Eine weitere Möglichkeit, das in der Probe enthaltene Wasser abzutrennen, ist die chromatographische Abtrennung. Eine Wasserabtrennung auf der analytischen Säule kann z.B. mit einer Pora-Bond Q Megabore Kapillarsäule erfolgen. Eigene Experimente haben gezeigt, daß Wasser auf dieser Säule als scharfer Peak eluiert. Bei sehr kleinen Mengen an Wasser ist eine direkte Analyse der Probe möglich. Die für eine quantitative Anreicherung von Methanol aus Luftproben notwendige Menge des Adsorbens Carboxieve S III hält jedoch eine Menge an Wasser zurück, die dazu führt, daß bei einem Taupunkt von  $25^\circ$  und

einem angereicherten Volumen von  $V=4L$  die Zwischenfokussierung zuführt. Das Wasser muß daher vor der Zwischenfokussierung aus der Probe entfernt werden. *Starn et al.* (1998) benutzten diese Methode mit Carboxen 569 als Adsorbens, um die Konzentration von Aldehyden zu bestimmen.

### Chromatographische Abtrennung vor der kryogenen Zwischenfokussierung

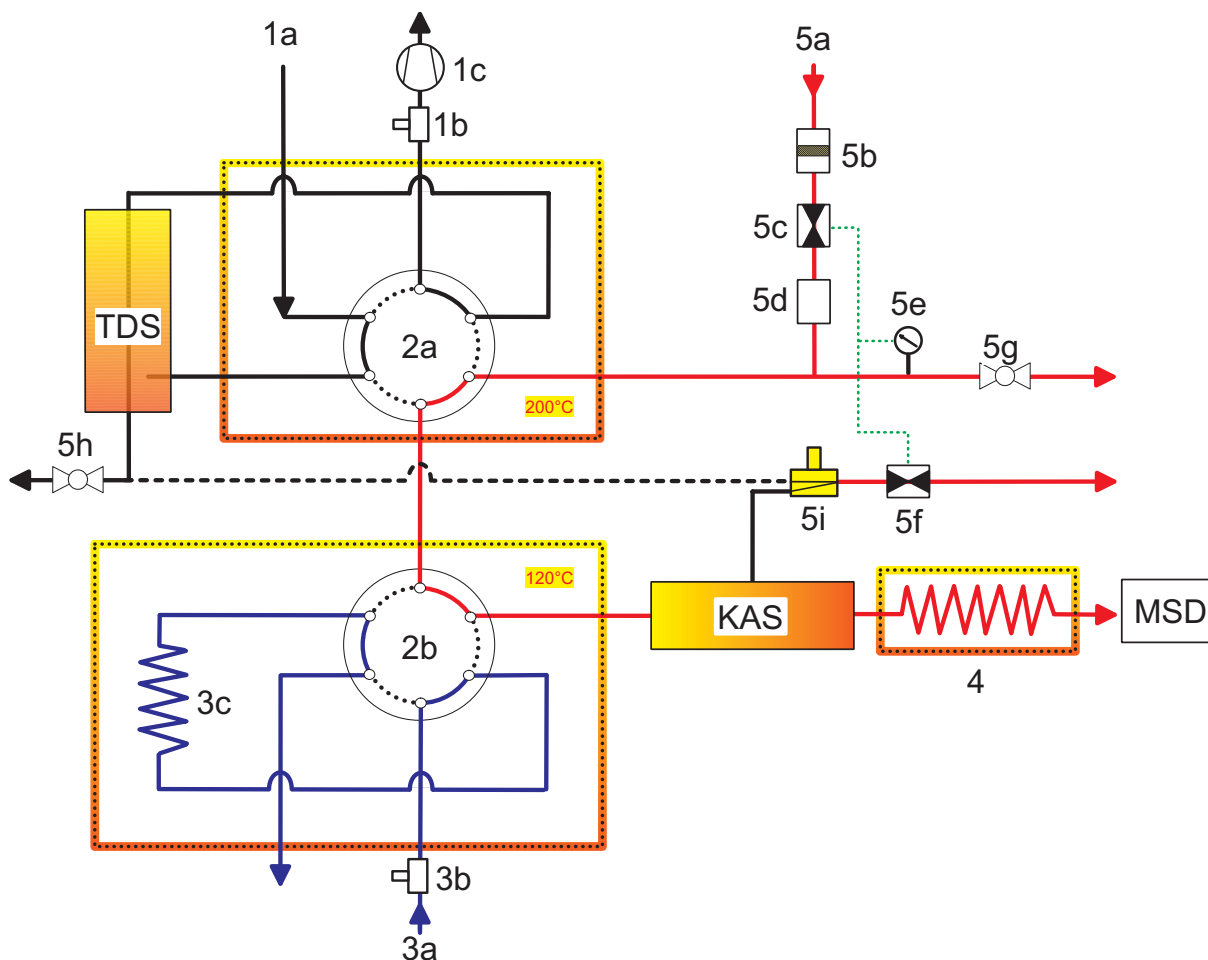
Soll das Wasser vor der kryogenen Zwischenfokussierung von der Probe getrennt werden, muß die chromatographische Wasserabtrennung zwischen Anreicherung und Zwischenfokussierung durchgeführt werden. Dabei muß gewährleistet sein, daß es zu keiner Koelution von Wasser und VOC kommt, da dies zu Verlusten an VOC oder zur Anreicherung von Wasser auf der Zwischenfokussierung führt. Für ein solches Verfahren eignet sich als stationäre Phase z.B. Sorbitol [*Riemer et al.* (1998); *Hying* (1999)].

Nach eingehender Abwägung aller Vor- und Nachteile der oben beschriebenen Methoden wurde für das in dieser Arbeit entwickelte System eine chromatographische Wasserabtrennung vor der kryogenen Zwischenfokussierung gewählt.

## 2.3 Aufbau des analytischen Systems

Das in dieser Arbeit entwickelte analytische System zur Bestimmung der SOVOC-Mischungsverhältnisse basiert auf einem kommerziell erhältlichen System. Die Anreicherung der SOVOC erfolgt auf Adsorbentien (**T**hermo **D**esorptions **S**ystem **G**, *Gerstel*). Die Trennung der Analyten erfolgt mittels Gaschromatographie (GC 6890, mit elektronischer Säulenvordruck Regelung, EPC, **E**lektronic **P**ressure **C**ontrol) und die Detektion mit einem Massenspektrometer (MSD 5973, *Agilent*). Im kommerziellen System wird die Probe nach der Anreicherung auf Adsorbentien auf eine mit Glasperlen gefüllte und mit flüssigem Stickstoff auf  $-150^{\circ}\text{C}$  gekühlte Zwischenfokussierung überführt. Das bestehende System wurde dahingehend modifiziert, daß vor der Überführung auf die Zwischenfokussierung eine chromatographische Abtrennung des Wassers erfolgte. Dazu wird die Probe während der Überführung über eine gepackten Säule geleitet. Da als stationäre Phase Sorbitol benutzt wird, wird diese Säule im Folgenden als Sorbitolsäule bezeichnet. Diese gaschromatographische Wasserabtrennung ermöglicht es, im Anreicherungsschritt angereichertes Wasser von der Probe abzutrennen, ohne die Probenzusammensetzung hinsichtlich der SOVOC zu verändern. In Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung des Systems. Alle Leitungen des Systems, mit denen die Probe in Kontakt kommt, sind geheizt und bestehen aus deaktiviertem Edelstahl (Silcosteel, *Alltech*) um Wandreaktionen zu verhindern. Typische Systemparameter, wie sie zur Analyse der Proben verwendet werden, sind in Tabelle 2.4 wiedergegeben (siehe Kapitel 3 und Kapitel 4). Da ein an der Pflanzen-Expositionskammer schon vorhandenes GC-MS System eine Zeitauflösung von 1 h besitzt, ist das hier beschriebene System ebenfalls für eine Zeitauflösung von 1 h optimiert worden.

Die Sequenz aus Anreicherung, Wasserabtrennung bei gleichzeitiger Fokussierung und



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des GC-MS Systems zur Bestimmung der Konzentrationen von SOVOC in atmosphärischen Proben.

**1:** Anreicherung bestehend aus: **1a:** Probenahmeleitung, **Thermo-Desorptions-System (TDS)**, **1b:** Massenflußregler, **1c:** Pumpe; **2:** 6-Wege-Ventile: **2a:** um zwischen Adsorption und Desorption zu schalten, **2b:** Wasser abzutrennen oder die Sorbitolsäule zu konditionieren; **3:** Sorbitolsäule mit **3a:** Heliumzuleitung, **3b:** Massenflußregler für die Konditionierung, **3c:** Sorbitolsäule; **KAS:** Zwischenfokussierung (**Kaltlaufsystem**); **4:** Analytischer Säule, Detektion mit einem **massenselektiven Detektor (MSD)**; **5:** Drucksteuerung (**electronic pressure control, EPC**) bestehend aus **5a:** Heliumzuleitung, **5b:** Flußreduzierender Fritte, **5c:** Proportionalventil, **5d:** Flußsensor, **5e:** Druckmessgerät, **5f:** Splitventil, **5g, 5h:** kontinuierlicher Spülgasstrom von  $3\text{ mL min}^{-1}$ , **5i:** Umschaltventil für TDS oder KAS Split. Im jetzigen Betrieb werden 5g und 5i nicht benötigt. Der Spülgasstrom von  $3\text{ mL min}^{-1}$  und das Umschaltventil für TDS oder KAS Split beeinträchtigen aber in keiner Weise das System.



**Tabelle 2.4:** Parameter des GC-MS-Systems für die Bestimmung der Konzentrationen von SOVOC in Luftproben.

<b>Anreicherung</b>	
Adsorptionsfluß	100 mL min <sup>-1</sup>
Adsorptionsvolumen	4 L
TDS Temperatur	30 °C
<b>Desorption</b>	
Desorptionsfluß	25 mL min <sup>-1</sup>
TDS Temperatur	30 °C (0,5 min) – (240 °C min <sup>-1</sup> ) – 250 °C (13 min)
CIS Temperatur	-150 °C
Splitschaltung	Lösemittel Ausblendung
<b>Analyse</b>	
CIS Temperatur	-150 °C(1 min) – (12 °C s <sup>-1</sup> ) – 300 °C(2,5 min)
Splitschaltung	Lösemittel Ausblendung (0,98 min; 20,8 mL min <sup>-1</sup> ) – – geschlossener Split(1,02 min) – – offener Split (20,8 mL min <sup>-1</sup> )
Trennsäule	CP Wax 52 CB ( <i>Chrompack</i> ); Filmdicke=0,5 µm Länge=60 m; Innendurchmesser=250 µm
Säulenfluß	2,0 mL min <sup>-1</sup> (Modus: konstanter Säulenfluß)
Säulenvordruck	1,9 bar (Anfangswert, Sollwert)
Ofentemperatur	40 °C (10 min) – (2,5 °C min <sup>-1</sup> )– 115 °C
Transferleitungs Temperatur	200 °C
MSD Quadrupol Temperatur	150 °C
MSD Quellen Temperatur	200 °C
MSD Scanbereich	19-250 amu
<b>Sorbitolsäule</b>	
Sorbitolsäule	120 °C
Sorbitol Ventil	120 °C
Sorbitol Rekonditionierungsfluß	30 mL min <sup>-1</sup>
<b>Sonstiges</b>	
TDS Ventil und Leitungen	250 °C
Septum Spülgasfluß	3 mL min <sup>-1</sup>
TDS Spülgasfluß	3 mL min <sup>-1</sup>

Analyse wird im on-line Modus des Systems verschachtelt. In diesem Fall wird eine Probe analysiert, während die nächste auf den Adsorbentien angereichert wird.

Die Methode besteht aus drei Schritten:

- Anreicherung
- Wasserabtrennung bei gleichzeitiger Fokussierung
- Analyse

Im Folgenden werden die Schritte einzelnen beschrieben.

### 2.3.1 Anreicherung

Die Probe wird durch eine Ansaugleitung (vgl. Abbildung 2.1: 1a) und ein auf 250 °C geheiztes 6-Wege-Ventil (2a, *Vici Valco Europa*) in das Anreicherungssystem gesaugt. Die 6-Wege-Ventile (2a und 2b) befinden sich in dem mit durchgezogenen Linien repräsentierten Schaltzustand. Die Analyten werden auf Adsorbentien adsorbiert, die sich in einem Glasrohr (Länge=177,8 mm; Innendurchmesser=4 mm, TDS) befinden. Die Adsorbentien sind entsprechend ihres Adsorptionsvermögens angeordnet. Es werden 70 mg Tenax TA (60/80 mesh 177-250 µm, *Supelco*), 110 mg Carbotrap (60/80 mesh 177-250 µm, *Supelco*) und 250 mg Carbosieve S III (60/80 mesh 177-250 µm, *Supelco*) verwendet. Bei der Anreicherung auf Adsorbentien handelt es um einen chromatographischen Prozeß. Die Probe gelangt zuerst auf das Tenax TA. Die Analyten, die auf diesem Adsorbens durchbrechen, gelangen auf das Carbotrap, das ein stärkeres Adsorptionsvermögen aufweist. Die Analyten, die auf diesem Adsorbens nicht quantitativ festgehalten werden (z.B. Methanol), gelangen auf das Carbosieve S III, das stärkste der drei Adsorbentien. Die Adsorbentien sind voneinander durch silanisierte Glaswolle getrennt und werden auf der Seite von Tenax TA durch eine eingeschmolzene Glasfritte (Porosität G1) und auf der Seite von Carbosieve S III durch ein Netz aus Messing, das durch silanisierte Glaswolle vom Adsorbens getrennt ist, fixiert. Das Polymer Tenax TA muß vor der Verwendung durch Soxhlet-Extraktion mit Toluol gereinigt werden [*Hoffmann* (1992)]. Vor dem Gebrauch müssen die Adsorptionsröhrchen konditioniert werden. Dies kann z.B. durch wiederholtes Anreichern und Desorbieren im Gerät erfolgen. Während der Anreicherung wird das Adsorptionsröhrchen auf 30 °C temperiert, um das Auskondensieren von Wasser zu vermindern. Aufgrund der Adsorptionseigenschaften von Carbosieve S III werden geringe Mengen Wasser und Kohlendioxid angereichert. Ein konstanter Anreicherungsfluß von  $100,0 \pm 0,5 \text{ mL min}^{-1}$  wird durch die Pumpe (1c) und einen Massenflußregler (1b) erreicht. Es werden typischerweise 4 L Probe angereichert, so daß die Anreicherungszeit 40 min beträgt.

### 2.3.2 Wasserabtrennung und Fokussierung

Zu Beginn des zweiten Schritts werden beide 6-Wege-Ventile (2a und 2b) geschaltet. Das System befindet sich in dem in Abbildung 2.1 mit gestrichelten Linien repräsentierten Schaltzustand. Die in der Anreicherung (TDS) verbliebene Luft wird vor dem Aufheizen



mit Helium ausgetrieben, um mögliche Reaktionen der Analyten mit Sauerstoff zu verhindern, da die Adsorbentien z.T. katalytische Eigenschaften besitzen. Von Carbosieve S III ist bekannt, daß es die Zersetzung von adsorbierten VOC bei Temperaturen oberhalb von 300 °C katalysieren kann. Die Adsorbentien werden mit einer Heizrate von 240 °C min<sup>-1</sup> auf 250 °C aufgeheizt. Die Probe wird über beide 6-Wege-Ventile (2a und 2b) auf die Sorbitolsäule (3c) überführt, auf der dann die chromatographische Abtrennung des Wassers erfolgt (siehe Kapitel 2.5.1). Diese Säule ist 1,8 m lang, innen mit Quarz beschichtet und besitzt einen Innendurchmesser von 4 mm. Die Packung der Sorbitolsäule besteht aus 25% Sorbitol auf Chromosorb WHP (60/80 mesh 177-250 µm) als Trägermaterial. Die Desorption und Chromatographie erfolgen mit einem Helium-Fluß von 25 mL min<sup>-1</sup> (5a). Von diesem Fluß fließen 2 mL min<sup>-1</sup> über die Trennsäule (4), die übrigen 23 mL min<sup>-1</sup> verlassen das System durch das offene Splitventil (5f). Die Analyten werden auf der Zwischenfokussierung (KAS), die mit flüssigem Stickstoff auf -150 °C gekühlt wird, ausgefroren. Zur Zwischenfokussierung wird ein kommerziell erhältliches Glasrohr mit einem Verwirbelungseinstich (*Gerstel*) benutzt. Dieser wird mit 100 mg Glasperlen (60/80 mesh 177-250 µm, *Alltech*) gefüllt, die durch silanisierte Glaswolle fixiert werden. Am Ende der Desorption werden die 6-Wege-Ventile (erst 2a, dann 2b) nacheinander mit einer Zeitverzögerung von 30 s geschaltet. Die Probennahme (1a, 2a, TDS, 1b und 1c) befindet sich wieder im Anreicherungszustand, repräsentiert in Abbildung 2.1 durch durchgezogene Linien. Die Sorbitolsäule wird durch Spülen mit einem konstanten Heliumfluß von 30 mL min<sup>-1</sup> in umgekehrter Flußrichtung rekonditioniert. So wird das zurückgehaltene Wasser von der Sorbitolsäule gespült (3a, 3b, 2b, und 3c). Die Rekonditionierung der Sorbitolsäule erfolgt während der Zeit, in der die Probe mit dem GC getrennt wird und eine neue Probe angereichert wird. Der Schritt der Rekonditionierung hat keine Auswirkungen auf die Zeitauflösung des Systems. Das 6-Wege-Ventil und die Sorbitolsäule (2b und 3c) werden konstant auf 120 °C geheizt.

### 2.3.3 Analyse

Durch schnelles Aufheizen der Zwischenfokussierung (KAS) bei geschlossenem Splitventil (5f) wird die Probe anschließend auf die analytische Trennsäule (4) injiziert. Da es sich bei den SOVOC um sehr polare Verbindungen handelt, empfiehlt sich als Trennsäule eine Kapillarsäule mit polarer stationärer Phase, die eine gute Trennleistung für die polaren Substanzen besitzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Kapillarsäulen getestet:

- Pora-Bond Q (*Chrompack*)
- DB-624 (*Chrompack*)
- CP-Wax-52-CB (*Chrompack*)

Testreihen mit der Pora-Bond Q und der DB-624 Säule haben gezeigt, daß sich beide Säulen nicht für die Analyse von SOVOC eignen. So kann Methanol auf der Pora-Bond Q Säule nicht ausreichend genau quantifiziert werden, da es nicht stark genug retardiert

wird und mit CO<sub>2</sub> koeluiert. Auf der DB-624 Säule weisen die Signale der Alkohole eine starke Asymmetrie auf, so daß eine Integration nur mit großen Fehlern möglich ist.

Von den getesteten Säulen zeigt die 60 m lange Wax Kapillarsäule (CP-Wax-52-CB, *Chrompack*) mit einer Filmdicke von 1 µm die beste Trennleistung für die SOVOC. Die Signale der Alkohole wiesen zudem die geringste Asymmetrie auf.

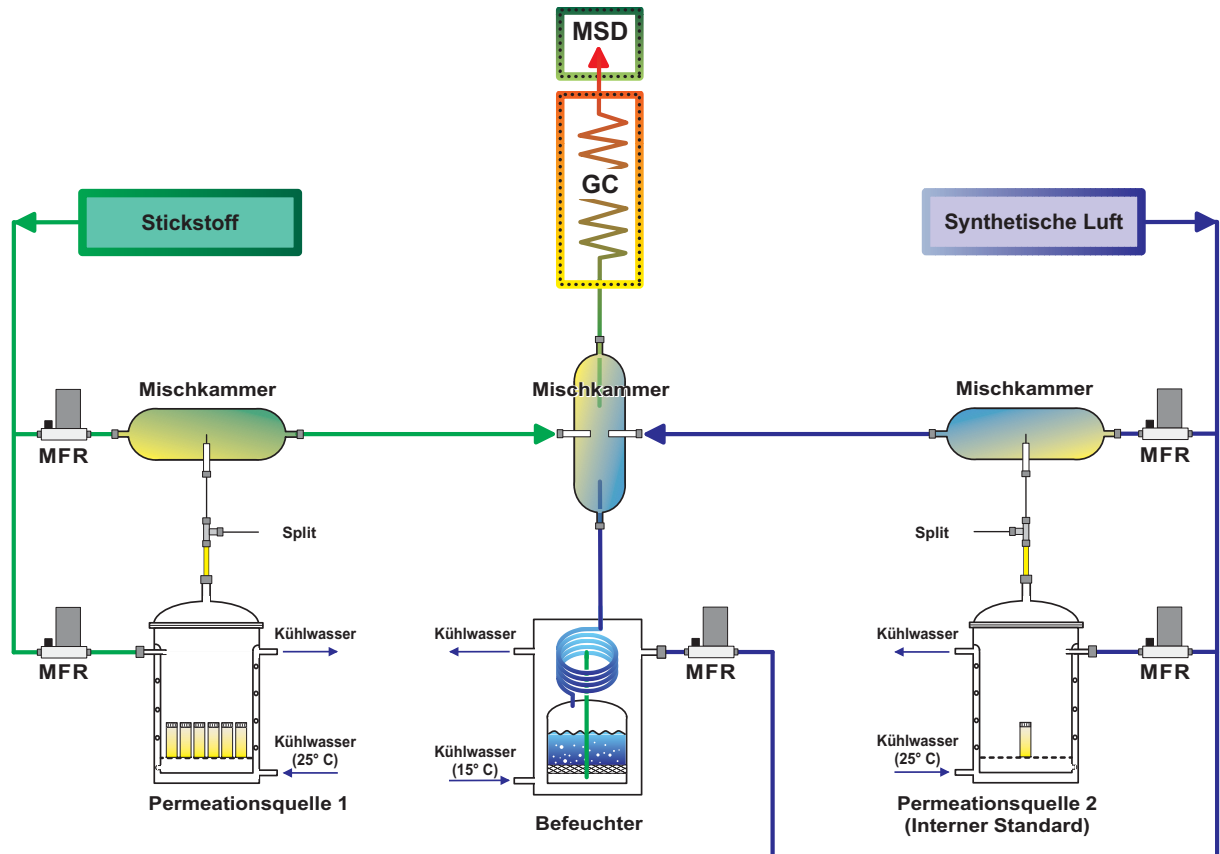
Die Trennung erfolgt temperaturprogrammiert. Dazu wird der Säulenofen für 10 min auf 40 °C temperiert. Dann wird der Säulenofen mit einer Heizrate von 2,5 °C min<sup>-1</sup> auf 115 °C aufgeheizt. Der Heliumfluß über die Trennsäule (4) beträgt 2 mL min<sup>-1</sup> und wird durch die EPC (5a-5g) konstant gehalten. Als Detektor wird ein Massenspektrometer benutzt (MSD). Die Vorteile eines Massenspektrometers gegenüber anderen Detektoren – z.B. dem Flammenionisationsdetektor – sind folgende:

- Durch Massenspektren können unbekannte Substanzen leichter identifiziert werden.
- Durch eine geeignete Wahl des zur Integration benutzten Verhältnis von Masse zu Ladung ist es möglich, auch Signale koeluiender VOC zu integrieren. Dies ist notwendig, da es trotz der für die Trennung von Alkoholen und Aldehyden optimalen Eigenschaften der Wax-Kapillarsäule zu Koelution kommt.
- Das Verhältnis von <sup>13</sup>C zu <sup>12</sup>C in den VOC kann bestimmt werden. Solche Information erlauben es, an der Pflanzenkammer bei Exposition von Pflanzen mit <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> Aussagen über die Emissionsmechanismen abzuleiten (siehe Kapitel 4.3.2).

## 2.4 Kalibration

### 2.4.1 Beschreibung der Kalibrationseinheit

Das analytische System muß zur Bestimmung der Konzentrationen kalibriert werden. Ein gasförmiger SOVOC-Kalibrationsstandard mit SOVOC-Mischungsverhältnissen im Bereich einiger hundert ppt bis weniger ppb wird durch die definierte Verdampfung reiner Chemikalien und anschließender dynamischer Verdünnung gewonnen. Um eventuelle Änderungen der Empfindlichkeit des analytischen Systems feststellen zu können, wird ein gasförmiger interner Standard auf gleiche Weise erzeugt. Dieser wird sowohl während der Kalibration dem Kalibrationsstandard als auch während der Experimente an der Pflanzenkammer dem Luftfluß durch die Kammer zudosiert. Der Kalibrationsstandard sollte immer die wichtigsten Matrix-Komponenten der Probe enthalten, um systematische Fehler zu minimieren. Das hier entwickelte analytische System muß aufgrund der Eigenschaften der Sorbitolsäule mit feuchtem Kalibrationsstandard kalibriert werden (siehe Kapitel 2.5.1). Die Kalibrationseinheit zur Erzeugung befeuchteter Kalibrationsstandards ist in Abbildung 2.2 dargestellt und besteht aus Permeationsquelle, Befeuchtungseinheit und Mischkammern. Von den Monoterpenen ist bekannt, daß sie zur Zersetzung an Metalloberflächen neigen. Um eine mögliche Zersetzung ungesättigter SOVOC zu verhindern, werden in der gesamten Kalibrationseinheit ausschließlich die Materialien Glas und Teflon (PTFE oder PFA) eingesetzt.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Kalibrationseinheit zur Erzeugung eines feuchten Kalibrationsstandards. MFR: Massenflußregler. Die Permeationsquelle 1 enthält die für die Kalibration benutzten Permeationsgefäße mit den reinen Substanzen, die Permeationsquelle 2 enthält den internen Standard.

## Permeationsquellen

Die Permeationsquellen werden benutzt, um die reinen Chemikalien bei definierter Temperatur zu verdampfen und in einem Gasfluß zu verdünnen. Sie sind analog zu den in der Literatur beschriebenen Systemen aufgebaut [Heiden *et al.* (1999); Schuh *et al.* (1997); Gautrois und Koppmann (1999)]. Die mit einem Thermostaten auf 25 °C temperierten Permeationsquellen sind doppelwandig und aus Glas gefertigt. Die Permeationsgefäße stehen auf Glaseinsätzen, deren Böden mit Lochschlitzen versehen sind. Sie bestehen aus braunen Glasgewindeflaschen mit 4 mL Volumen, die mit einer 0,2 mm dicken Dichtscheibe aus PTFE verschlossen werden. Die Abdampftrate der eingefüllten reinen Chemikalien (Aldrich, Merck, Fluka, Reinheit >95%) wird durch Größe und Anzahl der Löcher in der PTFE-Dichtscheibe eingestellt. Die Permeationsquelle wird mit einem durch einen Massenflußregler (Brooks Instruments) konstant gehaltenen Fluß reinen Stickstoffs gespült. Der Stickstoff wird aus trockener Luft, die keine Kohlenwasserstoffe enthält, mit einem Stickstoffgenerator erzeugt (NG1, PTL) und beim Eintritt verwirbelt, um eine laminare Strömung durch die Permeationsquelle zu verhindern. Der Deckel der Permeationsquelle

kann abgenommen werden. An einem Auslaß ist ein T-Stück aus Glas angebracht, an dem sich zwei unterschiedlich lange Kapillaren aus gleichem Durchmesser und Material befinden. Der größte Teil des erzeugten Kalibrationsstandards wird verworfen, ein kleiner Teil (etwa 1%) wird in die erste Mischkammer überführt. Da in der Kapillare eine laminare Strömung vorliegt, kann der Fluß durch die Kapillare mit dem Gesetz von Hagen-Poiseuille berechnet werden.

$$F = \frac{d^4 \cdot \pi \cdot \Delta p}{128 \cdot \eta \cdot L} \quad (2.1)$$

F = Fluß durch die Kapillare

L = Länge der Kapillare

d = Durchmesser der Kapillare

$\Delta p$  = Druckabfall über die Kapillare

$\eta$  = Viskosität des Gases

Das Längenverhältnis der Kapillare läßt sich nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz (vgl. Gleichung 2.1) für einen vorgegebenen Teilstrom  $\frac{F_1}{F_1+F_2}$  berechnen. Für zwei Kapillaren unterschiedlicher Länge, die aus gleichem Material gefertigt sind und den gleichen Durchmesser besitzen, beeinflußt die Ausdehnung aufgrund von Temperaturänderungen die Teilströme nicht. Somit gilt:

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{F_2}{F_1} \cdot \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} \quad (2.2)$$

Zur Bestimmung der Abdampfzeiten werden die Permeationsgefäße in regelmäßigen Abständen gewogen und die Flüsse bestimmt.

### Befeuchtungseinheit

Die Befeuchtungseinheit ist doppelwandig aus Glas gefertigt und wird bei der Kalibration auf 15 °C temperiert. Die gereinigte Luft, deren Fluß durch einen Massenflußregler (*Brooks*) auf 7 L min<sup>-1</sup> konstant gehalten wird, wird durch hochreines Milli-Q-Wasser (*Millipore SA.*) geleitet.

### Mischkammern

Bei den Mischkammern handelt es sich um einfache Glaszylinder mit Anschlüssen entlang der Längsachse und an der Seite. In ihnen wird der Fluß aus der Permeationsquelle mit einem Verdünnungsfluß gemischt. Eine weitere Mischkammer dient dem Verdünnen des internen Standards. Die resultierenden Flüsse werden mit einem dritten Mischer mit dem Fluß aus dem Befeuchter gemischt.

## 2.4.2 Kalibration

Die Kalibration erfolgt durch Anreicherung des befeuchteten Kalibrationsstandards. Als interner Standard wird vollständig deuteriertes Decan (C<sub>10</sub>D<sub>22</sub>) verwendet. Typische Mischungsverhältnisse der Substanzen im Kalibrationsstandard sind einige hundert ppt bis

wenige ppb. Das Mischungsverhältnis des Kalibrationsstandards berechnet sich für Standardbedingungen für eine Substanz  $i$  aus den Wägedifferenzen und Flußmessungen entsprechend der Gleichung:

$$[i]^{Kal} = \frac{\frac{\Delta m_i}{\Delta t} \cdot \frac{F_M}{F_M + F_V}}{(F_M + F_Z + F_{Std}) \cdot Mr_i \cdot \frac{p^\circ}{R \cdot T^\circ}} \quad (2.3)$$

$[i]^{Kal}$  = Mischungsverhältnis der Substanz  $i$  im Kalibrationsstandard

$\Delta m_i$  = Massendifferenz der Substanz  $i$  zwischen zwei Wägungen

$\Delta t$  = Zeitdifferenz zwischen den Wägungen

$F_M$  = Fluß aus der Quelle in den Mischer

$F_V$  = Verworfenener Fluß aus der Quelle

$F_Z$  = Verdünnungsfluß

$F_{STD}$  = Gesamtfluß aus der Quelle 2 (interner Standard)

$Mr_i$  = Molmasse der Substanz  $i$

$R$  = Gaskonstante

$T^\circ$  = Standard Temperatur (298 K)

$p^\circ$  = Standard Druck (1013 hPa)

Das Mischungsverhältnis der analysierten Luftprobe berechnet sich, bei Berücksichtigung des internen Standards entsprechend der Gleichung:

$$[i]^{Probe} = \frac{A_{STD}^{Kal} \cdot A_i^{Probe}}{A_{STD}^{Probe} \cdot A_i^{Kal}} \cdot \frac{[STD]^{Probe} \cdot [i]^{Kal}}{[STD]^{Kal}} \cdot \frac{V^{Kal}}{V^{Probe}} \quad (2.4)$$

$[i]^{Probe}$  = Mischungsverhältnis der Substanz  $i$  in der analysierten Probe

$A_{STD}^{Kal}$  = Fläche des internen Standards bei der Kalibration

$A_i^{Probe}$  = Fläche der Substanz  $i$  bei der Analyse der Probe

$A_{STD}^{Probe}$  = Fläche des internen Standards bei der Analyse der Probe

$A_i^{Kal}$  = Fläche der Substanz  $i$  bei der Kalibration

$[STD]^{Probe}$  = Mischungsverhältnis des internen Standards bei der Analyse der Probe

$[i]^{Kal}$  = Mischungsverhältnis der Substanz  $i$  bei der Kalibration

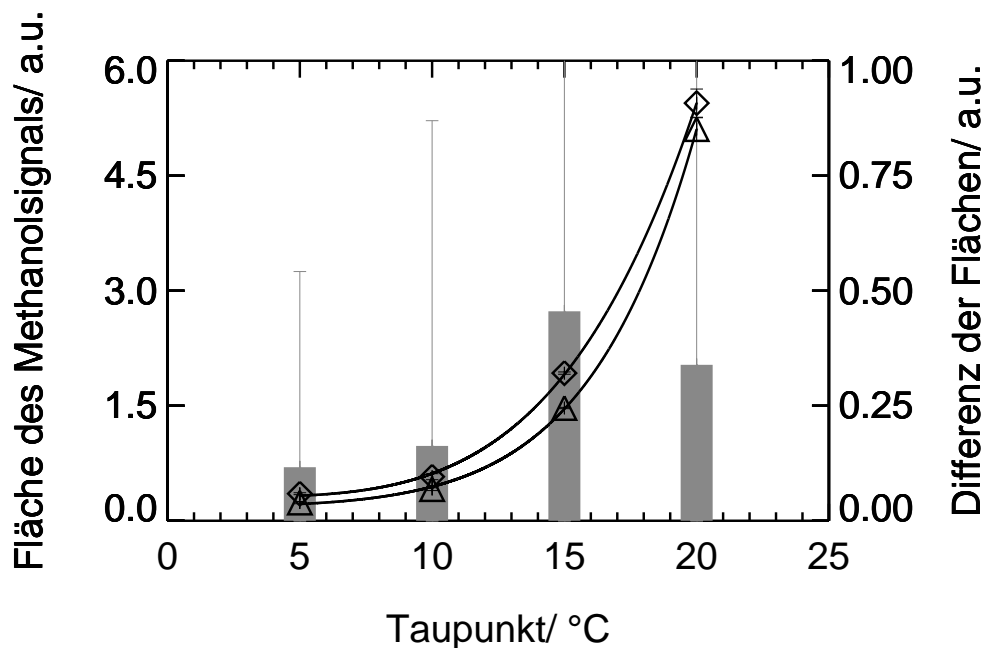
$[STD]^{Kal}$  = Mischungsverhältnis des internen Standards bei der Kalibration

$V^{Kal}$  = Angereichertes Volumen bei der Kalibration

$V^{Probe}$  = Angereichertes Volumen bei der Analyse der Probe

Während der Untersuchung auf Querempfindlichkeiten gegenüber Wasser (siehe Kapitel 2.5.4) wurde festgestellt, daß das zum Befeuchten des Kalibrationsstandard benutzte Wasser größere Mengen von Methanol enthält. Sowohl herkömmliches Leitungswasser, Wasser aus einer Milli-Q-Anlage (*Millipore SA.*), vollentsalztes Wasser und spezielles Wasser für die Chromatographie (*Merck*) enthielten Mengen an Methanol, die eine sinnvolle Kalibration unmöglich machten. Zur Illustration ist in Abbildung 2.3 die Abhängigkeit der Fläche des Signals von Methanol als Funktion der relativen Feuchte aufgetragen. Es sind zwei Meßreihen dargestellt: Befeuchteter Kalibrationsstandard und befeuchtete synthetische Luft. Zusätzlich ist die Differenz der beiden Meßreihen, also das Signal, das auf Methanol aus der Permeationsquelle zurückzuführen ist, auf der rechten Ordinate aufgetragen. Die Fehler, die sich entsprechend der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung (vgl. Gleichung 2.5) für das Signal des Kalibrationsstandards ergeben, sind

so groß, daß eine Kalibration von Methanol über einen  $\text{CH}_3\text{OH}$  Permeationsstandard unmöglich ist. Um Methanol sinnvoll kalibrieren zu können, wird im Kalibrationsstandard vollständig deuteriertes Methanol  $\text{CD}_3\text{OD}$  eingesetzt. Für die Bestimmung der Mischungsverhältnisse von Methanol im Kalibrationsstandard müssen keine Isotopieeffekte berücksichtigt werden, da die Mischungsverhältnisse aus den Wägungen des Methanol-Permeationsgefäßes und Flußmessungen ermittelt werden.



**Abbildung 2.3:** Abhängigkeit des Methanol-Signals vom Taupunkt der Probe. Auf der linken Ordinate sind zwei Meßreihen dargestellt. Die Dreiecke symbolisieren den befeuchteten Kalibrationsstandard, die Rauten symbolisieren die befeuchtete synthetische Luft. Zusätzlich ist als Balkendiagramm auf der rechten Ordinate die Differenz der beiden Meßreihen aufgetragen. Die Differenz entspricht dem Signal des Kalibrationsstandards. Ein Taupunkt von  $5^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $15^\circ$  und  $20^\circ$  entspricht einer relativen Feuchte von etwa 37%, 53%, 73% und 100% (bei  $20^\circ\text{C}$ ).

### 2.4.3 Bestimmung des Fehlers bei der Kalibration

Das Mischungsverhältnis der Substanz  $i$  in der Probe berechnet sich entsprechend Gleichung 2.4. Mit dem Kalibrationsstandard wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl die Messungen an der Pflanzenkammer (Kapitel 4) als auch während der Feldkampagne auf dem Kleinen Feldberg (Kapitel 3) kalibriert.

#### Fehler des Kalibrationsstandards

Das Mischungsverhältnis der Substanz  $i$  im Kalibrationsstandard  $[i]^{\text{Kal}}$  wird entsprechend Gleichung 2.3 berechnet. Der Fehler  $\sigma([i]^{\text{Kal}})$  berechnet sich entsprechend der Gauss'schen

**Tabelle 2.5:** Einzelfehler der Größen, die bei der Berechnung der Mischungsverhältnisse des Kalibrationsstandards benötigt werden.

Größe	typischer Wert	typischer Fehler	typischer Fehler/ %
$\Delta m_i$	40 mg	50 $\mu\text{g}$	0,1
$\Delta t^\dagger$	$2,4 \cdot 10^6$ s	300 s	0,01
$F_v^\ddagger$	300 mL min <sup>-1</sup>	9 mL min <sup>-1</sup>	3,0
$F_M^\ddagger$	4,00 mL min <sup>-1</sup>	0,12 mL min <sup>-1</sup>	3,0
$\frac{F_M}{F_M+F_V}$			5,0
$F_Z^\ddagger$	7,0 L min <sup>-1</sup>	0,7 L min <sup>-1</sup>	3,0
$F_{\text{Std}}^\ddagger$	2,00 mL min <sup>-1</sup>	0,06 mL min <sup>-1</sup>	2,0

<sup>†</sup> Fehler kann vernachlässigt werden.

<sup>‡</sup> Fehler entsprechend der Spezifikation der Massenflußregler

Fehlerfortpflanzung (vgl. Gleichung 2.5) aus den einzelnen Fehlern, die entweder experimentell bestimmt oder abgeschätzt werden können.

$$\sigma_f = \sqrt{\sum_{j=1}^k \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot \sigma_{x_j} \right)^2} \quad (2.5)$$

Die Größen  $M_{r_i}$ ,  $p^\circ$ ,  $R$  und  $T^\circ$  besitzen keinen oder vernachlässigbare Fehler. In Tabelle 2.5 sind die Einzelfehler aufgeführt, die bei der Berechnung benötigt werden. Da es sich bei den Fehlern der zur Berechnung des Mischungsverhältnis benutzten Größen um statistische Fehler handelt, berechnet sich der Gesamtfehler nach der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung. Der Gesamtfehler des Mischungsverhältnis der Substanz  $i$  im Kalibrationsstandard ergibt sich daher zu 5,2%.

### Fehler der Bestimmung der Mischungsverhältnisse in der Probe

Die Mischungsverhältnisse der SOVOC in der analysierten Luftprobe berechnen sich bei Berücksichtigung des internen Standards entsprechend Gleichung 2.4. Der Fehler der Mischungsverhältnisse berechnet sich entsprechend der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung (vgl. Gleichung 2.5) aus den Fehlern der einzelnen Größen, für die typische Werte und deren Fehler in Tabelle 2.6 aufgeführt sind. Das Adsorptionsvolumen  $V^{\text{Probe}}$  und  $V^{\text{Kal}}$  wird durch einen Probennahmefluß und ein Zeitintervall bestimmt. Der Probennahmefluß wird mit einem Massenflußregler gesteuert und besitzt einen Fehler von 3%. Der Fehler des Flusses ist deutlich größer als der Fehler der Zeitmessung. Der Fehler der Zeitmessung kann daher vernachlässigt werden.

Für die Bestimmung des Mischungsverhältnisses ergibt sich entsprechend der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung (vgl. Gleichung 2.5) ein Gesamtfehler für das bestimmte Mischungsverhältnis einer Substanz von  $\sigma([i]^{\text{Probe}}) = 14,6\%$ .



**Tabelle 2.6:** Fehler der einzelnen Größen, die bei der Berechnung des Mischungsverhältnisses der Substanz  $i$  in der Probe benötigt werden.

Größe	Fehler/ %
$A_{STD}^{Kal \ddagger}$	5,0
$A_{STD}^{Probe \ddagger}$	5,0
$A_i^{Kal \ddagger}$	5,0
$A_i^{Probe \ddagger}$	5,0
$[STD]^{Probe \ddagger}$	5,2
$[i]^{Kal \ddagger}$	5,2
$[STD]^{Kal \ddagger}$	5,2
$V^{Probe}$	3,0
$V^{Kal}$	3,0

<sup>†</sup> Die Fehler des Systems werden aus der Reproduzierbarkeit abgeschätzt (vgl. Tabelle 2.8). Die Reproduzierbarkeit ist besser als 5% , daher wurde als maximaler Fehler des Systems ein Wert von 5% angenommen.

<sup>‡</sup> Die Fehler wurden in Kapitel 2.4.3 berechnet.

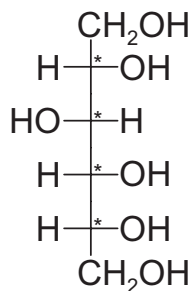
## 2.5 Charakterisierung des analytischen Systems

### 2.5.1 Charakterisierung der Sorbitolsäule

Die gepackte Säule mit Sorbitol als stationärer Phase wurde eingehend bezüglich ihrer Eignung zur chromatographischen Abtrennung von Wasser aus einer Luftprobe untersucht.

#### Verhalten von Wasser auf der Sorbitolsäule

Die stationäre Phase der gepackten Säule ist Sorbitol, dessen Strukturformel in Abbildung 2.4 wiedergegeben ist. Es kann mit den Wassermolekülen sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen. Die Substanzen, die ebenfalls zu dieser Art Wechselwirkung in der Lage sind, werden auf der Sorbitolsäule deutlich retardiert. Unpolare



**Abbildung 2.4:** Strukturformel von Sorbitol in der Fischer Projektion

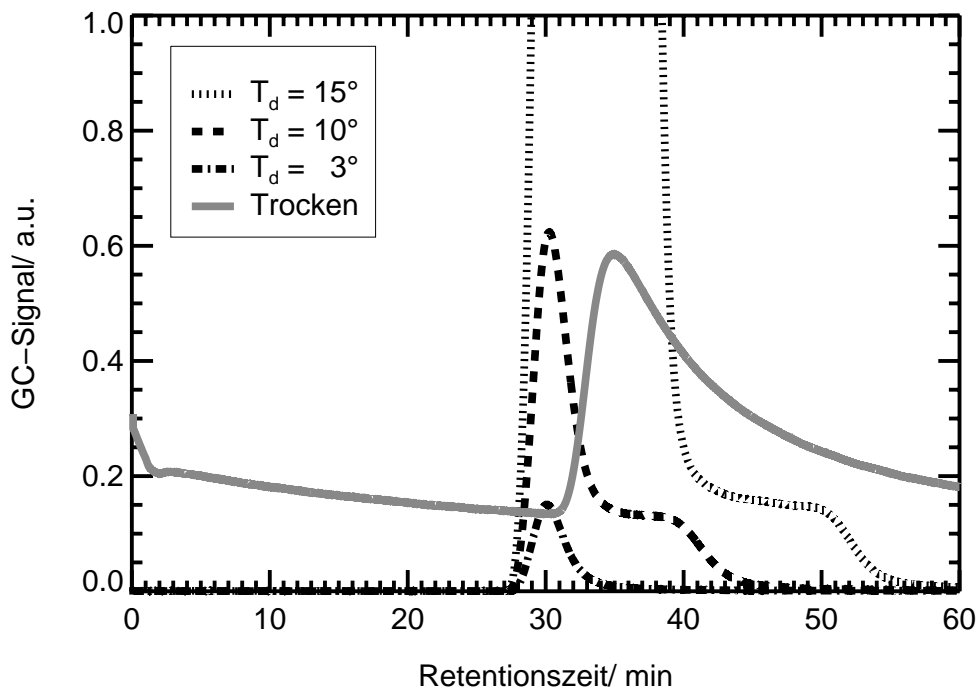


**Tabelle 2.7:** Parameter des Systems wie sie zur Bestimmung des Schnittzeitpunkts genutzt wurden.

<b>Anreicherung</b>	
Adsorptionsfluß	100 mL min <sup>-1</sup>
Adsorptionsvolumen	4 L
TDS Temperatur	30 °C
<b>Desorption</b>	
Desorptionsfluß	20 mL min <sup>-1</sup>
TDS Temperatur	30 °C – (60 °C min <sup>-1</sup> ) – 250 °C (5 min)
CIS Temperatur	-100 °C
Splitschaltung	geschlossener Split
<b>Analyse</b>	
CIS Temperatur	-100 °C (1 min) – (12 °C s <sup>-1</sup> ) – 300 °C (2,5 min)
Säule	gepackte Sorbitolsäule
Säulenfluß	20,0 mL min <sup>-1</sup> (Modus: konstanter Säulendruck)
Säulenvordruck	3,6 bar (Anfangswert, Sollwert)
Ofentemperatur	120 °C
Transferleitungs Temperatur	250 °C
MSD Quadrupol Temperatur	150 °C
MSD Quellen Temperatur	230 °C
MSD Scanbereich	16 - 50 amu
<b>Sonstiges</b>	
TDS Ventil und Leitungen	200 °C
Septum Spülgasfluß	3 mL min <sup>-1</sup>
TDS Spülgasfluß	3 mL min <sup>-1</sup>

Substanzen werden jedoch nicht retardiert. Wasser ist die Verbindung, die am besten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt ist und eine der am stärksten polaren Verbindungen. Das Wasser wird daher auf der Sorbitolsäule stärker als alle SOVOC retardiert. Um ein komplettes Zurückhalten des Wassers zu gewährleisten, muß die Kapazität der Sorbitolsäule hoch genug gewählt werden. Das Verhalten von Wasser auf der Sorbitolsäule wurde untersucht, indem anstelle der Trennsäule die Sorbitolsäule in den GC-Ofen eingebaut und mit den in Tabelle 2.7 aufgelisteten Bedingungen betrieben wurde. Mit der in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Kalibrationseinheit wurde ein feuchter Standard erzeugt. Da das Massenspektrometer als Detektor benutzt wurde, dieses jedoch nur bei Flüssen von bis zu 4 mL min<sup>-1</sup> das Vakuum aufrecht erhalten kann, wurde der die Säule verlassende Heliumfluß durch eine Kapillare aufgeteilt. Es wurde ein Fluß von 2,6 mL min<sup>-1</sup> in das Massenspektrometer geleitet.

Bei einem Heliumfluß über die Sorbitolsäule von  $20 \text{ mL min}^{-1}$  eluierte das Wasser nach 30 min. Chromatogramme von verschiedenen auf die Sorbitolsäule injizierten Mengen an Wasser sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Die injizierte Wassermenge wurde variiert, indem der Wassergehalt des Kalibrationsstandards (angegeben als Grad Taupunkt) variiert wurde. Der Taupunkt ist diejenige Temperatur, bei der für eine gegebene absolute Feuchte gerade Sättigung eintritt (siehe Anhang A). Die Form der Signale des eluierenden Was-

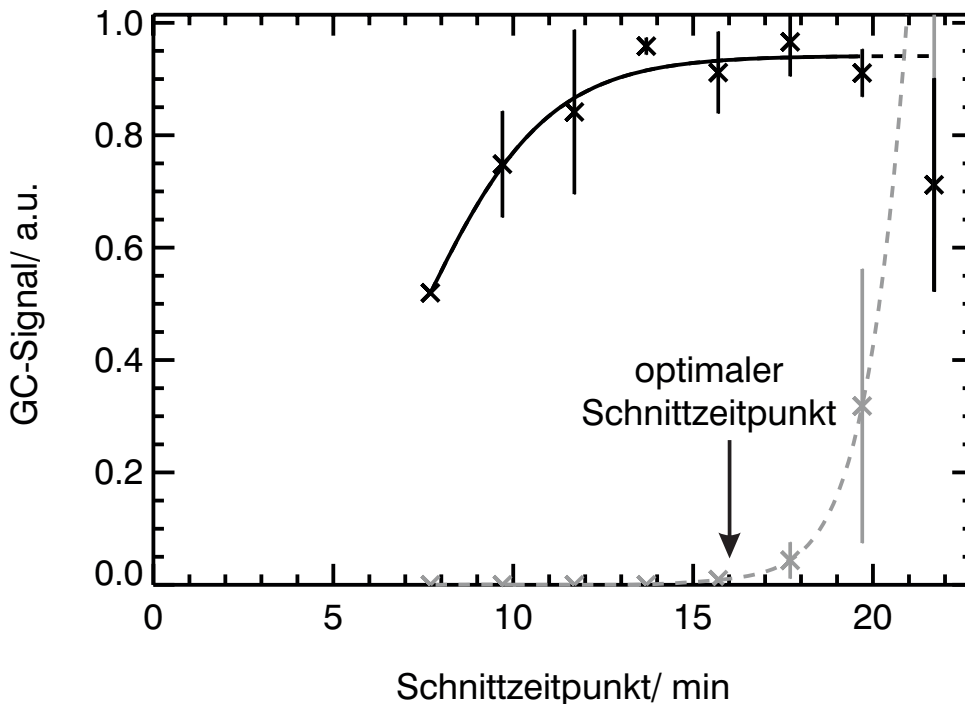


**Abbildung 2.5:** Chromatogramme von Wasser auf der Sorbitolsäule bei verschiedenen absoluten Feuchten. Für die trockene Probe ist  $\frac{m}{z}=18$  dargestellt, für die feuchten  $\frac{m}{z}=19$  (bei  $T=20^\circ\text{C}$  gilt  $T_d = 3^\circ$ ,  $RH=32\%$ ;  $T_d = 10^\circ$ ,  $RH=53\%$ ;  $T_d=15^\circ$ ,  $RH=73\%$ ).

sers zeigt, daß auch bei hohen Luftfeuchten die Kapazität der Sorbitolsäule hoch genug ist, um das Durchbrechen von Wasser zu verhindern. Der Zeitpunkt, zu dem das Wasser die Sorbitolsäule verläßt, wird durch die Menge an Wasser auf der Sorbitolsäule nicht stark beeinflusst. Es ist jedoch zu beobachten, daß die Eigenschaften der Sorbitolsäule sich ändern, wenn sie trockenen Proben ausgesetzt wird. Die Retentionszeit von Wasser bei einer trockenen Probe (Taupunkt  $< -10^\circ\text{C}$ ) ist deutlich erniedrigt. Die Eigenschaften der Sorbitolsäule verändern sich, wenn anstatt feuchter Proben trockene Proben aufgegeben werden. Um die Kalibration unter für das System vergleichbaren Bedingungen wie die Analyse der Proben durchzuführen, muß die Kalibration mit einem feuchten Kalibrationsstandard erfolgen.

### Bestimmung des optimalen Schnittzeitpunktes

Der optimale Schnittzeitpunkt, d.h. der Zeitpunkt, an dem die Chromatographie auf der Sorbitolsäule beendet wird, muß so gewählt werden, daß alle Analyten die Sorbitolsäule



**Abbildung 2.6:** Bestimmung des optimalen Schnittzeitpunktes zur Wasserabtrennung auf der Sorbitolsäule. In schwarzen Symbolen ist das Integral des Signals von Methanol ( $\frac{m}{z}=31$ ) und in grauen Symbolen das des Wassers ( $\frac{m}{z}=18$ ) aufgetragen. Als optimaler Schnittzeitpunkt wird ein Wert von 16 min gewählt. Die durch die Meßwerte gelegten Kurven dienen dazu, den Verlauf der Datenpunkte besser kenntlich zu machen. Der Fluß über die Sorbitolsäule beträgt  $25 \text{ mL min}^{-1}$ .

verlassen haben, Wasser sich jedoch noch quantitativ auf der Sorbitolsäule befindet. Methanol besitzt von den zu analysierenden SOVOC das größte Dipolmoment und ist das SOVOC, das die größte Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besitzt. Methanol eluiert von allen untersuchten Alkoholen zuletzt von der Sorbitolsäule. Der Schnittzeitpunkt muß also so gewählt werden, daß Methanol quantitativ von der Anreicherung auf die Zwischenfokussierung überführt wird. Wasser darf jedoch noch nicht die Sorbitolsäule verlassen haben. Zur Bestimmung des optimalen Schnittzeitpunktes ist in Abbildung 2.6 die Fläche des Signals von Methanol und Wasser gegen den Schnittzeitpunkt aufgetragen.

Bei einem Schnittzeitpunkt von 15 min wird das Maximum der Fläche des Methanolsignals erreicht, da zu diesem Zeitpunkt das gesamte Methanol die Sorbitolsäule verlassen hat. Wasser eluiert erst bei einem Schnittzeitpunkt von 17 min. Die Fläche des Wassersignals steigt dann sehr schnell an. Die großen Mengen an Wasser, die ins Massenspektrometer gelangen, reduzieren die Empfindlichkeit. Daher nimmt bei einer Retentionszeit von 22 min die Fläche des Signals von Methanol wieder ab. Als optimaler Schnittzeitpunkt wird ein Wert von 16 min gewählt.

### 2.5.2 Bestimmung des Durchbruchvolumens der Analyten bei der Anreicherung

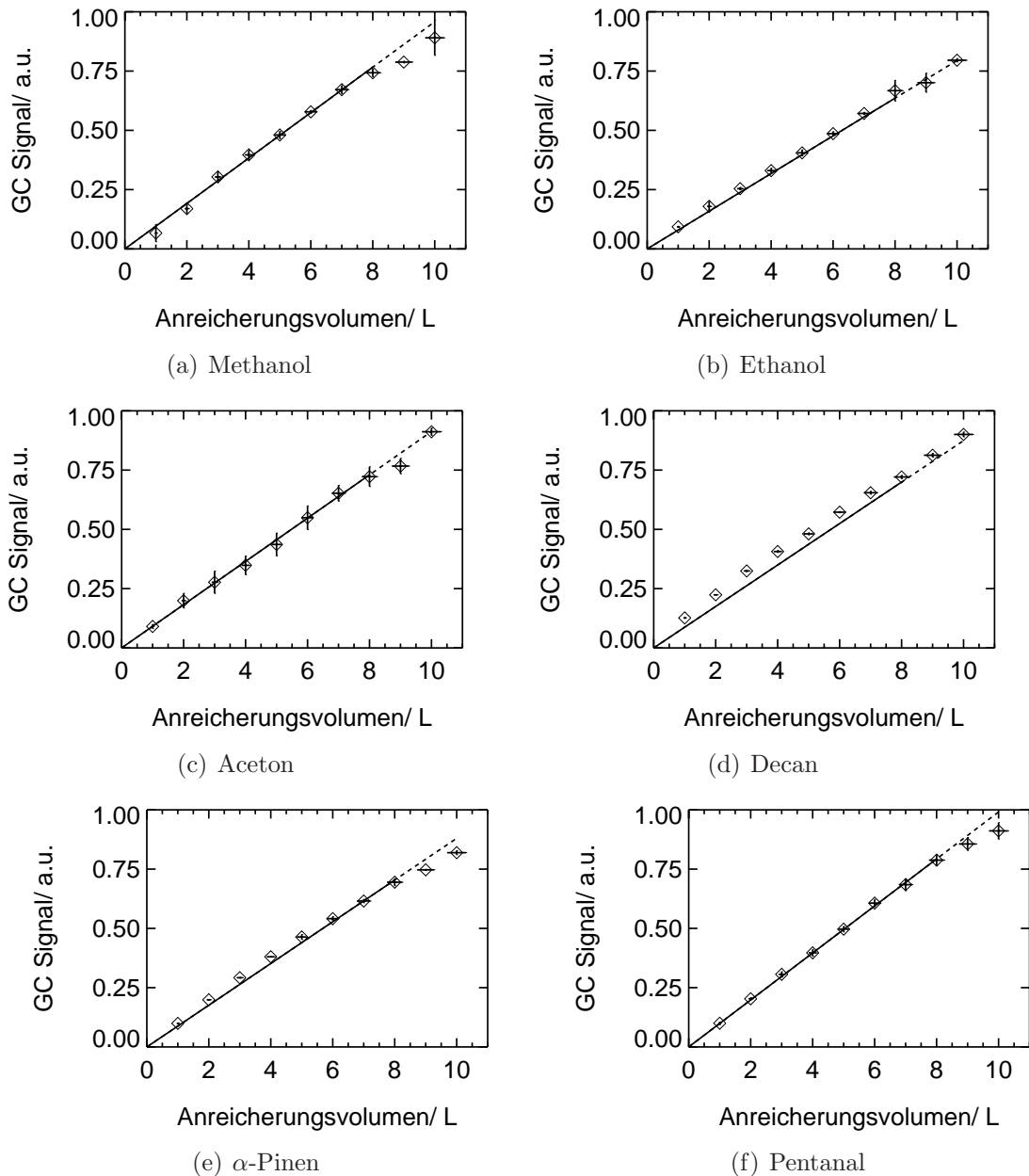
Bei der Anreicherung von SOVOC auf Adsorbentien handelt es sich um Frontalchromatographie. Da die SOVOC bei zu großem Anreicherungs volumen wieder von den Adsorbentien eluieren, besteht nur bis zu einem gewissen Volumen ein linearer Zusammenhang zwischen Signal und angereichertem Volumen. Als Durchbruchvolumen wird das Volumen bezeichnet, bei dem unter Berücksichtigung der Streuung der Meßpunkte um die Gerade eine signifikante Abweichung zu kleineren Signalen beobachtet wird. Das Durchbruchverhalten der SOVOC wurde experimentell durch Anreicherung unterschiedlicher Volumina des feuchten Kalibrationsstandards bestimmt. Die Mischungsverhältnisse der SOVOC lagen hierbei im Bereich typischer atmosphärischer Mischungsverhältnisse. Für ausgewählte SOVOC und VOC ist in Abbildung 2.7 das Signal in Abhängigkeit des Anreicherungs volumens aufgetragen. Bis zu einem Volumen von 8 L wird für keine der Substanzen eine signifikante Abweichung vom linearen Verlauf beobachtet.

### 2.5.3 Verschleppung von Analyten

Von Verschleppung spricht man, wenn in der nachfolgenden Probe noch Rückstände der Analyten aus der zuvor analysierten Proben detektiert werden. Ursache für eine Verschleppung kann bei diesem System z.B. eine unvollständige Desorption der SOVOC von den Adsorbentien sein. Verschleppung der SOVOC Aceton, Acetaldehyd, 3-Hexanon, Pentanal, 1-Penten-3-ol, 3-Methylbut-3-en-1-ol, 1-Hexanol, Ethanol, Methanol und (Z)-3-Hexenol und der VOC Toluol, Benzol, Decan,  $\alpha$ -Pinen und Eucalyptol Analyten wird am entwickelten System untersucht, indem zuerst 4 L des feuchten Kalibrationsstandards analysiert werden und anschließend 100 mL synthetische Luft. Alle SOVOC und VOC weisen nur eine sehr geringe Verschleppung ( $< 1\%$ ) auf und diese kann vernachlässigt werden.

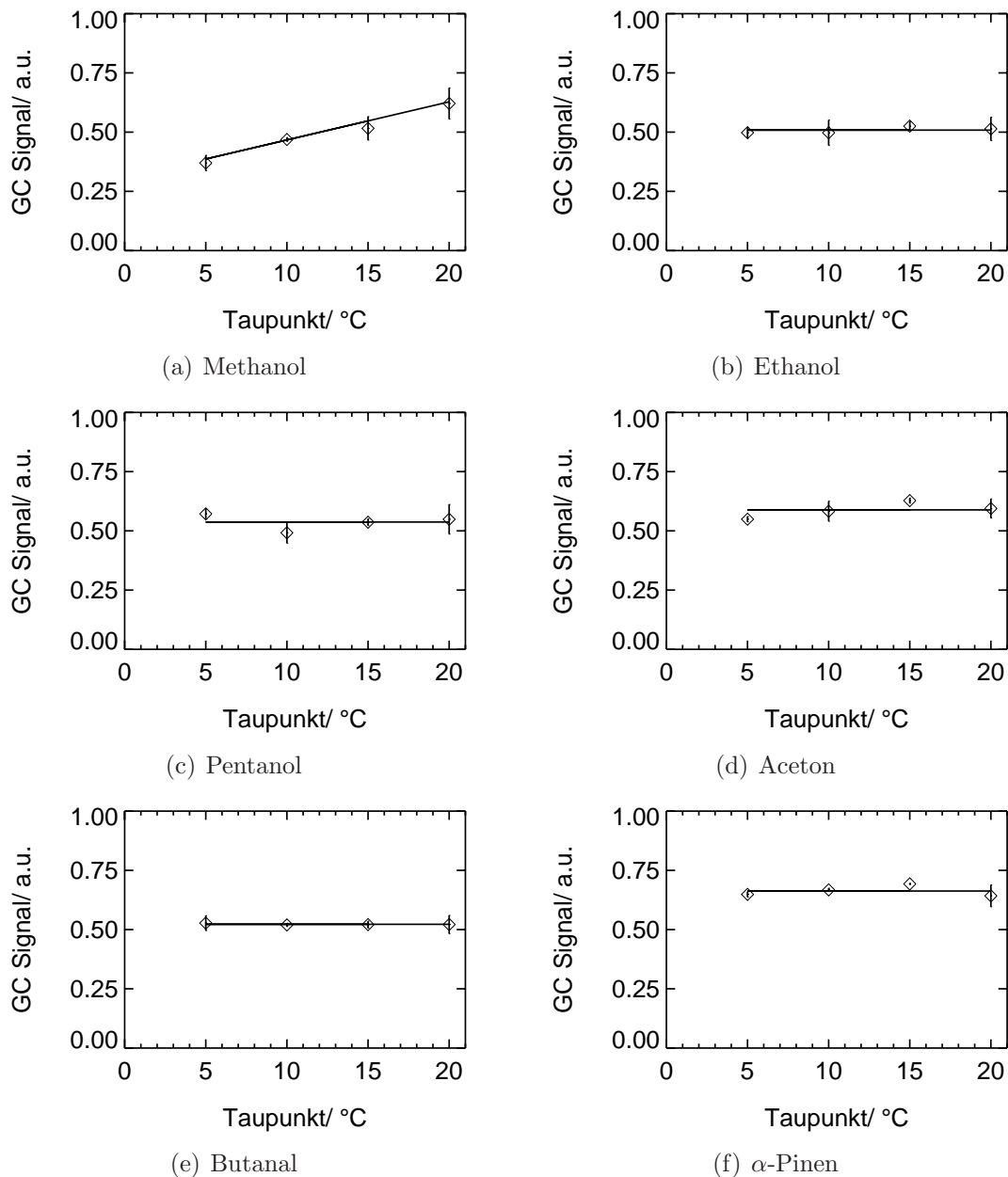
### 2.5.4 Querempfindlichkeit gegenüber Wasser

In dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten System erfolgt die Abtrennung des Wassers durch Chromatographie. Daher muß sichergestellt sein, daß es keine Querempfindlichkeit des Systems gegenüber dem Wassergehalt der Probe gibt. Durch Variation der Feuchte des Kalibrationsstandards wird dies untersucht. In Abbildung 2.8 ist das Signal ausgewählter Substanzen als Funktion des Wassergehalts (angegeben in Grad Taupunkt) wiedergegeben. Für keine der dargestellten Substanzen außer Methanol ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) wird eine Abhängigkeit des Signals vom Wassergehalt der Probe beobachtet. Methanol weist eine positive Abhängigkeit von dem Wassergehalt (2% pro Grad Taupunkt, dies entspricht in etwa 2% pro 8% relativer Feuchte) auf. Es konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden, welche Ursache diesem Effekt zugrunde liegt. Durch Experimente konnte gezeigt werden, daß eine Verschiebung des Schnittzeitpunkts der Sorbitolsäule zu späteren Zeiten keinen Einfluß auf das Signal von Methanol besitzt. Die Abhängigkeit des Signals von



**Abbildung 2.7:** Die Fläche des Signals verschiedener Substanzen ist als Funktion des Anreicherungsvolumens aufgetragen. Das Durchbruchsvolumen ist das Volumen, bei dem eine signifikante Abweichung vom linearen Verlauf beobachtet wird. Werden Volumina größer als das Durchbruchsvolumen angereichert, so erfolgt die Anreicherung nicht mehr quantitativ, es kommt zu Verlusten. Die eingezeichneten Geraden genügen der Gleichung  $y = mx$ , sie sind also durch den Wert Null gezwungen.

Methanol von der relativen Feuchte wird bei der Kalibration nicht berücksichtigt. Der Kalibrationsstandard besitzt einen Taupunkt von  $T_d = 15^\circ\text{C}$  ( $\text{RH} = 73\%$  bei  $T=20^\circ\text{C}$ ). Dies ist ein mittlerer Wert für den Taupunkt, der während der Experimente an den Pflanzenkammern beobachtet wird. Der Fehler, der durch die Feuchteabhängigkeit des Signals



**Abbildung 2.8:** *Abhängigkeit des Signals von Methanol, Ethanol, Pentanol, Aceton, Butanal und  $\alpha$ -Pinen vom Wassergehalt der Probe. Nur Methanol weist eine positive Abhängigkeit von 2% pro Grad Taupunkt auf. Die Signale der anderen Substanzen sind vom Taupunkt der Probe unabhängig.*

von Methanol bei Messungen an der Pflanzenkammer entsteht, beträgt maximal 30% und wird nicht korrigiert.

### 2.5.5 Entfernung von Ozon

Durch die Reaktion von ungesättigten SOVOC mit Ozon kann es während der Anreicherung zu Verlusten kommen. An der Pflanzenkammer werden bei Experimenten in denen die Pflanzen erhöhten Ozon-Mischungsverhältnissen exponiert werden Ozon-Mischungsverhältnisse von bis zu 150 ppb erreicht. Bei den Außenluftmessungen am Taunus wurden maximale Ozon-Mischungsverhältnisse von ca. 100 ppb beobachtet. Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten, Ozon vor der Probennahme zu entfernen, wie in einem Übersichtsartikel von *Helmig* (1997) dargestellt ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein auch schon von *Heiden et al.* (1999) an der Pflanzenkammer benutztes Verfahren zur Entfernung von Ozon eingesetzt. Die Entfernung des Ozons erfolgt hierbei durch Reaktion mit NO:



NO wird im großen Überschuß (1 ppm) zugesetzt. Die Lebensdauer von Ozon beträgt bei den gewählten NO-Mischungsverhältnissen  $\tau=2,3$  s. Um eine möglichst vollständige Umsetzung des Ozons mit NO zu erreichen, wird an der Pflanzenkammer zwischen der Zugabe von NO und der Probennahme eine abgedunkelte und geheizte Mischkammer aus Glas mit 10 L Volumen installiert. Die Mischkammer wird geheizt, um das Auskondensieren von Wasser zu verhindern. Bei einem Fluß von ca.  $4 \text{ L min}^{-1}$  ergibt sich eine Aufenthaltszeit von 2,5 min.

In der Meßkampagne auf dem Kleinen Feldberg wurde NO am Anfang der Probennahmeleitung (7 m Länge, Zudosierung von NO nach 1,5 m, 4 mm Innendurchmesser) zugesetzt. Die Zeit, die zur Reaktion zur Verfügung steht, beträgt bei einem Fluß von  $1,5 \text{ L min}^{-1}$  11 s.

Bei der Reaktion von Ozon und NO wird  $NO_2$  gebildet, das mit Ozon zu  $NO_3$  reagieren kann. Diese Reaktion kann jedoch vernachlässigt werden, da NO gegenüber Ozon in einem großen Überschuß vorliegt und das überschüssige NO mit dem gebildeten  $NO_3$ -Radikalen reagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von  $NO_3$  mit NO ist um 6 Größenordnungen größer als die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung der  $NO_3$ -Radikale aus Ozon und  $NO_2$ .

Das in (R23) gebildete  $NO_2$  kann mit den SOVOC reagieren. In einem in dieser Arbeit beschriebenen Experiment wurde Weizen mit Ozon-Mischungsverhältnissen von 150 ppb exponiert (siehe Kapitel 4.4). Da sowohl die Ozon-Mischungsverhältnisse als auch die für Gasphasenreaktionen zur Verfügung stehende Zeit (2,5 min) größer sind als während der Feldkampagne (57 ppb, 11 s), wird für dieses Experiment die Bedeutung der Reaktion von  $NO_2$  mit den SOVOC diskutiert. Das  $NO_2$ -Mischungsverhältnis beträgt 150 ppb. Die SOVOC besitzen in der Kammer typischerweise Mischungsverhältnisse im sub-ppb Bereich. Der Verlust des SOVOC durch eine Gasphasenreaktion mit  $NO_2$  kann daher durch eine Reaktion pseudo-erster Ordnung genähert werden:

$$[i]^A = [i]_0^A \cdot e^{-k_i \cdot [NO_2] \cdot t} \quad (2.6)$$

Nur konjugierte Dialkene weisen einen meßbaren Umsatz mit  $NO_2$  auf [*Atkinson* (1997a)]. Die Reaktion wird durch die Addition von  $NO_2$  an eine der beiden Doppelbindungen ein-



geleitet. Der Verlust von Isopren durch die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  beträgt 0,02% ( $k=15 \cdot 10^{-20}$ ) und ist vernachlässigbar. Reaktionen von SOVOC mit  $\text{NO}_2$  sind bislang nicht bekannt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß diese Reaktion noch langsamer sind als die Reaktion mit dem konjugierten Dialken Isopren, und ein Verlust daher vernachlässigt werden kann.

Bei den hohen Ozon-Mischungsverhältnissen und den damit verbundenen hohen  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnissen an der Pflanzenkammer wird ein Verlust von SOVOC und VOC durch die Reaktion mit  $\text{NO}_2$  auf den Adsorbentien beobachtet [Heiden *et al.* (2002)]. Dieser Verlust wurde für die Messungen der Feldkampagne (siehe Kapitel 3) vernachlässigt, da die beobachteten Ozon-Mischungsverhältnisse gering waren. Nur bei dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Experiment sind die Ozon- und damit auch die  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnisse so hoch, daß diese Verluste berücksichtigt werden müßten. Da jedoch der relative Verlauf der Emissionsraten, nicht jedoch die absoluten, mit der Aktivität der Enzymsequenz der LOX verglichen werden, wird dieser Effekt nicht berücksichtigt.

### 2.5.6 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse des Gesamtsystems, bestehend aus Kalibrations-einheit und dem analytischen System, ist für eine Reihe von Substanzen in Tabelle 2.8 wiedergegeben. Die Reproduzierbarkeit wird durch wiederholtes Analysieren des feuchten Kalibrationsstandards zu besser als 5% bestimmt.

### 2.5.7 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen des Systems wurden ebenfalls mit Hilfe des feuchten Kalibrationsstandards bestimmt. Als Nachweisgrenze wird die 3-fache Standardabweichung des Detektorrauschens benutzt. In der Analytik wird die Nachweisgrenze einer Methode normalerweise als Masse – z.B. in ng – angegeben. Die Nachweisgrenzen sind hier jedoch in Mischungsverhältnissen angegeben, da in der Atmosphärenchemie Mischungsverhältnisse gebräuchlich sind. Die Nachweisgrenze liegt für alle untersuchten Substanzen im unteren ppt Bereich (vgl. Tabelle 2.8).

Die Nachweisgrenzen sind abhängig von der betrachteten Substanz, da die einzelnen Substanzen auf verschiedenen Verhältnissen von Masse zu Ladung quantifiziert werden. Die Amplitude des Rauschens variiert für unterschiedlichen Verhältnisse von Masse zu Ladung, so daß unterschiedliche Nachweisgrenzen resultieren. Die Nachweisgrenze von Methanol wurde für einen Taupunkt von 15 °C bestimmt. Unter der Annahme, daß sich die Empfindlichkeit von Methanol mit 2% pro Grad Taupunkt verändert (siehe Kapitel 2.5.4), ergibt sich für troposphärische Luftproben eine Nachweisgrenze von etwa 7-9 ppt.

Die Nachweisgrenze von Aceton ist mit 139 ppt deutlich schlechter als die aller anderen Substanzen. Dies ist vermutlich auf ein Untergrundsignal von Aceton zurückzuführen, das durch Verunreinigungen in der Zwischenfokussierung hervorgerufen wird.



**Tabelle 2.8:** Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen des Systems. *n* bezeichnet die Anzahl der Messungen, die in die Reproduzierbarkeit eingegangen sind.

Substanz	n	Reproduzierbarkeit/ %	Nachweisgrenze/ ppt
Decan	13	2,5	1,1
Benzol	13	1,4	3,4
Toluol	13	1,4	3,9
Isopren	10	4,0	0,8
$\alpha$ -Pinen	12	3,9	0,6
Eucalyptol	11	3,4	8,1
Methanol <sup>†</sup>	13	3,2	8,1
Ethanol	13	1,9	0,7
MBO	13	1,7	2,3
1-Penten-3-ol	13	4,0	66,6
1-Hexanol <sup>‡</sup>	13	3,2	—
Acetaldehyd	13	1,4	2,0
Pentanal	13	2,4	10,6
Aceton	11	5,2	139,0
3-Hexanon	13	1,3	3,9
Butanal	13	3,4	5,3
3-Hexanol	11	4,3	3,9
(Z)-3-Hexenol	10	5,0	17,5

<sup>†</sup> Die Nachweisgrenze von Methanol besitzt eine Abhängigkeit vom Wassergehalt der Probe. Die hier angegebene Nachweisgrenze bezieht sich auf einen Taupunkt von 15°C.

<sup>‡</sup> Die Nachweisgrenze von 1-Hexanol wurde nicht bestimmt

## 2.6 Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Systemen

Formaldehyd, homologe Aldehyde und auch einige kurzkettige Ketone werden seit einigen Jahren erfolgreich durch Derivatisierung und anschließender Trennung mittels HPLC bestimmt [Benning (1998); Montero *et al.* (2001)]. Die Carbonyle werden auf Silica-Gel-Patronen, die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin beschichtet wurden, gesammelt und derivatisiert. Die Derivate werden mit organischen Lösemitteln, z.B. Acetonitril, eluiert und mittels HPLC getrennt und bestimmt. Diese Methode zur Bestimmung von Carbonylen ist etabliert und gut charakterisiert. Es gibt Bestrebungen, die Bestimmung durch Derivatisierung und HPLC-Trennung auch auf die kurzkettigen Alkohole wie z.B. Methanol und Ethanol anzuwenden. Huang *et al.* (1999) berichten, daß es gelungen ist, die Alkohole Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol in der flüssigen Phase durch Derivatisierung mit 9-Fluorenylmethyl-Chloroformat und anschließender Trennung mit der HPLC zu quantifizieren. Die Empfindlichkeit der Methode ist allerdings nicht ausreichend, um die Substanzen im ppb und sub-ppb Bereich nachzuweisen. Durch Veränderung der Deri-

vatisierungslösung kann die Methode unter Umständen an Empfindlichkeit gewinnen. In der Atmosphärenchemie ist die Derivatisierung und HPLC zur Quantifizierung kurzkettiger Alkohole bislang noch nicht genutzt worden.

Die Messung der C<sub>6</sub>-Alkohole und -Aldehyde ist mit kommerziellen Systemen (z.B. TDS-G, Gerstel) in Verbindung mit verschiedenen Gaschromatographen (z.B. von Agilent) möglich. Eine ausführliche Beschreibung eines Systems, das auch zu Messungen an der Pflanzenkammer des Forschungszentrums Jülich genutzt wird, ist bei Heiden (1995) zu finden. Dieses System ist gut charakterisiert, und es wurden bisher keine Querempfindlichkeiten gegenüber dem Wassergehalt der Probe gefunden.

MacDonald und Kimmerer (1993) berichten über Emissionen von Methanol aus verschiedenen Pflanzen. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte durch kryogene Anreicherung. Das Wasser der Probe wurde vor der Anreicherung durch Ausfrieren an einem -50 °C kalten Kühlfinger entfernt und die Analyse erfolgte auf einer Wax Trennsäule. Die Autoren machen keine Angaben über Nachweisgrenzen oder Querempfindlichkeiten. Insbesondere wird nicht berichtet, ob die Wasserentfernung zu Verlusten von Methanol führte. Nicht bekannt ist außerdem, wie die Kalibration erfolgte.

Nemecek-Marshall et al. (1995) benutzten ein System, das analog zu dem von MacDonald und Kimmerer (1993) ist. Sie berichten, daß es beim Ausfrieren von Wasser zu Verlusten von Methanol kommt. Methanol wird mit dem System von Nemecek-Marshall mittels eines durch eine Permeationsquelle erzeugten Kalibrationsstandards kalibriert. Über Nachweisgrenzen und Querempfindlichkeiten wird nichts berichtet.

Leibroek und Slemr (1997) beschreiben ein System zur Bestimmung von SOVOC-Konzentrationen in Luft. Dieses System trennt Wasser chromatographisch ab, ähnlich wie das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte System. Sie benutzen jedoch eine Wide-Bore-Kapillarsäule (CP Wax 52 CB, Länge 10 m, Innendurchmesser 0.53 mm, Filmdicke 2 µm) zum Abtrennen des Wassers. Das System ist gut charakterisiert. Die Nachweisgrenzen betragen für Acetaldehyd, Aceton, Methanol und Ethanol betragen 31 ppt, 19 ppt, 56 ppt und 29 ppt und sind mit Ausnahme von Aceton deutlich schlechter als die bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten System. Außerdem können auf Grund der zur Abtrennung von Wasser benutzten Trennsäule nur eine sehr begrenzte Anzahl von SOVOC quantifiziert werden.

Kelly et al. (1993) benutzten die Anreicherung auf den Adsorbentien Carbopack B und Carbosieve S III um SOVOC zu quantifizieren. Das Wasser entfernten sie mit einem Spülgasstrom von 1,3 L bei einer angereicherten Probe von 320 mL. Das von Kelly et al. (1993) beschriebene System ist wohl grundsätzlich in der Lage, hohe Konzentrationen von SOVOC zu messen. Für den Großteil der Substanzen werden Verluste bei der Wasserentfernung von bis zu 70% beobachtet.

Kirstine et al. (1998) berichten über Emissionen von SOVOC aus Weideland. Eine Bestimmung einzelner Verbindungen wurde nicht durchgeführt. Die Analyse erfolgte mit einem Standard GC-System zur Bestimmung unpolarer VOC, das keine aktive Wasserabtrennung benötigt, aber auch nicht in der Lage ist, SOVOC mit bis zu drei Kohlenstoffatomen zu messen. Nachweisgrenzen oder Querempfindlichkeiten für dieses System sind nicht be-

kannt. Ein ähnliches System benutzt auch *Harley et al.* (1999) für die Bestimmung von 2-Methyl-3-Buten-2-ol-Emissionen aus Kiefern.

*Riemer et al.* (1998) beschreibt ein System zur Bestimmung von unpolaren und polaren VOC, das Wasser durch chromatographische Trennung auf einer gepackten Säule mit Sorbitol als stationärer Phase von der Probe trennt. Das System besitzt 3 Anreicherungen, die Probe wird also 2-mal überführt, bevor sie getrennt wird. Die Nachweisgrenzen sind bei einer 3 L Probe kleiner als 100 ppt.

*Starn et al.* (1998) reichern eine Probe mit geringem Volumen (500 mL) auf Tenax TA und Carboxen 569 an und injizieren die Probe dann direkt auf eine Megabore Plot-Q Säule.

Ein Meßvergleich zwischen den GC-Systemen von *Riemer et al.* (1998) und *Starn et al.* (1998) und einem HPLC-System zur Quantifizierung von kurzkettigen Aldehyden ergab bei Proben, die kein Ozon enthielten, eine gute Übereinstimmung der Systeme [*Apel et al.* (1998)].

Eine weitere in der Literatur beschriebene Methode, die zur Bestimmung der Konzentration von Methanol in der Gasphase benutzt wird, ist die enzymatische Detektion [*Nemecek-Marshall et al.* (1995); *Klavons und Bennett* (1986); *Knox et al.* (1990)]. Methanol wird aus der Gasphase in eine wässrige Lösung überführt und dann in einem Kaliumphosphat-Puffer bei pH=6 mit der Methanol Oxidase und Fluoral-P umgesetzt. Zur Quantifizierung der Methanol-Konzentration wird das Fluoreszenzsignal gemessen. Zusätzlich kann eine Identifikation des Reaktionsproduktes mittels HPLC erfolgen. Es wurde eine erhebliche Querempfindlichkeit mit Formaldehyd beobachtet, da das Methanol zur Bestimmung in Formaldehyd überführt wird. *Nemecek-Marshall et al.* (1995) berichten, daß die mit dieser Methode auf die Emission von Methanol untersuchten Pflanzen kein Formaldehyd emittierten.

Eine neue Technik zur Bestimmung der Konzentration von SOVOC ist die PTR-MS, die von *Lindinger* entwickelt wurde [*Lindinger et al.* (1998)]. Die VOC werden durch  $H_3O^+$  Ionen in einer Reaktionsstrecke protoniert. Da die Protonenübertragungsreaktion nicht dissoziativ verläuft, wird nahezu ausschließlich das protonierte Ion der entsprechenden VOC gebildet. In einem Quadrupol Massenspektrometer werden die Ionen separiert und anschließend detektiert. Der große Vorteil dieser Methode ist, daß die Zeitauflösung unter 1 min beträgt mit Nachweisgrenzen im unteren ppt Bereich [*Hansel et al.* (1998)]. Dieses System wird bereits von einigen Gruppen, die auf dem Gebiet der Atmosphärenchemie arbeiten, eingesetzt [*Warneke et al.* (1999, 2001); *Karl et al.* (2001)]. Dabei wird eine Feuchteabhängigkeit der Empfindlichkeit für eine Reihe von Substanzen beobachtet [*Warneke et al.* (2001)]. Ein großer Nachteil dieser Methode ist, daß alle Substanzen, die das gleiche Verhältnis von Masse zu Ladung besitzen, also alle Substanzen gleicher Summenformel, nur als Summe bestimmt werden können. Außerdem ist eine Identifizierung unbekannter Substanzen ohne eine zusätzliche GC-MS Analytik unmöglich.

Das hier aufgebaute System zur Bestimmung von SOVOC-Konzentrationen ist gut charakterisiert, und die geringen Nachweisgrenzen von wenigen ppt ermöglichen es, dieses

System für atmosphärisch-chemische Untersuchungen einzusetzen. Der Vergleich mit den Systemen, die in der Literatur beschrieben werden, zeigt, daß es sich um ein sehr leistungsfähiges System handelt. Mit dieser Methode kann die Konzentration folgender VOC quantifiziert werden:

- C<sub>1</sub> – C<sub>8</sub> Alkohole
- C<sub>2</sub> – C<sub>8</sub> Aldehyde
- Ketone bis C<sub>6</sub>
- Ester bis C<sub>8</sub>
- Isopren
- eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylene)
- Monoterpene

Die Zeitauflösung beträgt zur Zeit 1 h. Mit diesem System ist es möglich, die Emissionen von SOVOC aus Pflanzen an der Pflanzenkammer zu bestimmen. Durch Detektion mittels eines MS ist es darüberhinaus möglich, Markierungsexperimente mit <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> durchzuführen.

Mit dem in dieser Arbeit entwickelten System zur Bestimmung der Konzentration von SOVOC in atmosphärischen Proben steht eine Methode zur Verfügung, die es erlaubt, eine Reihe für die Chemie der Atmosphäre bedeutende SOVOC zu quantifizieren.

# Kapitel 3

## Feldexperiment auf dem Kleinen Feldberg im Taunus

Im Zuge einer Kooperation zwischen der Johann Wolfgang von Goethe Universität Frankfurt am Main, den Instituten „Troposphäre“, ICG-III, und „Chemie der Belasteten Atmosphäre“, ICG-2, des Forschungszentrums Jülich wird eine Feldstudie am Taunus Observatorium durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde das entwickelte System zur Messung von SOVOC sowie eine Kalibrationseinheit am Taunus Observatorium aufgebaut. Das analytische System lieferte vom 30. August bis 18. September 2000 Stundenmittelwerte für eine Reihe von SOVOC und VOC.

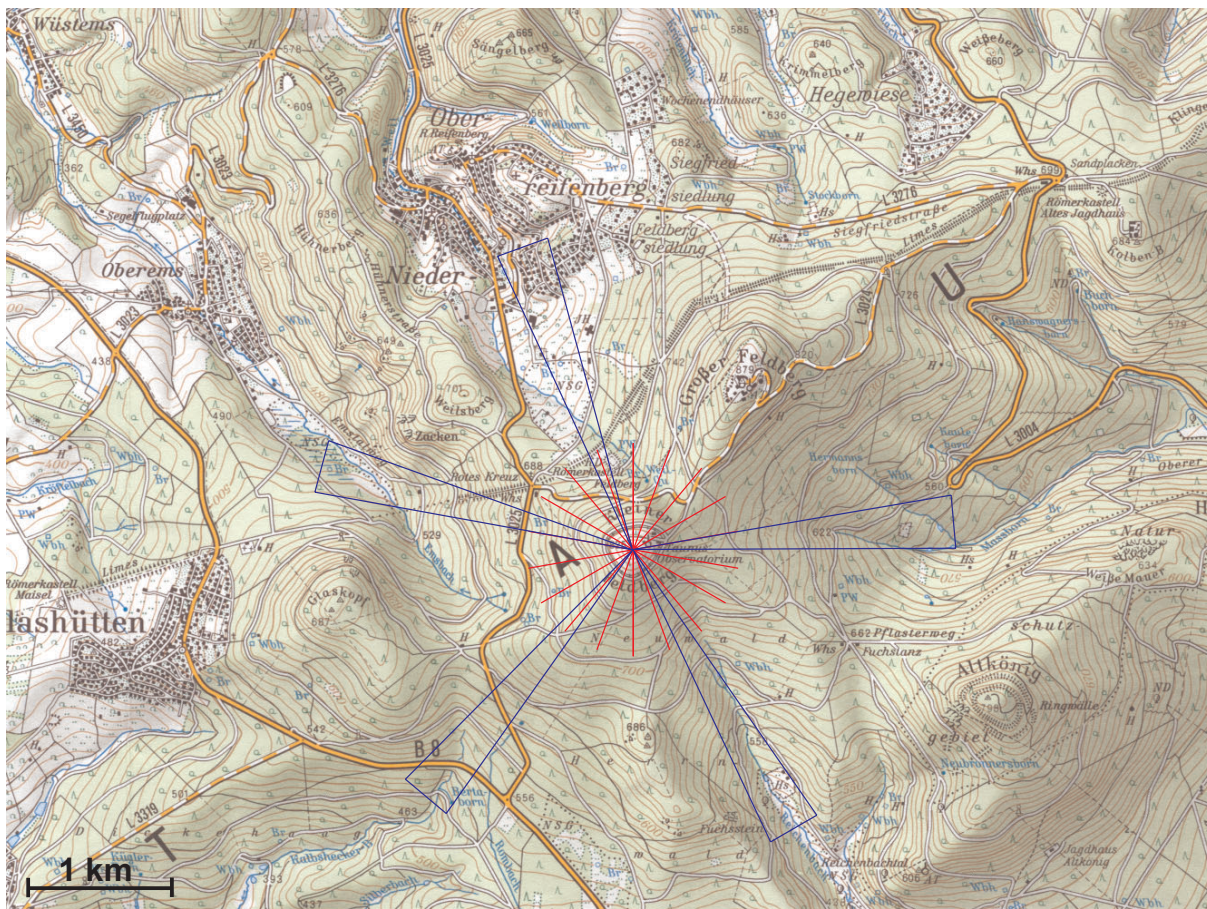
Die durchgeführte Meßkampagne besaß folgende Ziele:

- Nachweis der Feldmeßtauglichkeit des entwickelten Systems
- Untersuchung der Zusammensetzung der Luftmasse bezüglich der Konzentration von SOVOC am Standort
- Versuch der Zuordnung der Quellen für die quantifizierten SOVOC:
  - biogene Quellen
  - anthropogene Quellen
  - chemische Produktion aus Vorläufersubstanzen

### 3.1 Standort

Der Taunus ist eine etwa 75 km lange und 30 km breite Hochfläche zwischen  $50,0^\circ$  und  $50,5^\circ$  nördlicher Breite und  $8^\circ$  und  $9^\circ$  östlicher Länge. Er erstreckt sich zwischen der Wetterau im Osten, den Flüssen Rhein und Main im Westen und Süden und der Lahn im Norden. Der Taunus besitzt einen höheren Rücken im Südosten, der Höhe genannt wird. Die größten Erhebungen der Höhe sind der Große Feldberg (879 m ü.NN), der Kleine Feldberg (825 m ü.NN) und der Altkönig (798 m ü.NN). Die Talsohlen des Taunus werden landwirtschaftlich und die Hochflächen vorwiegend forstwirtschaftlich genutzt.





**Abbildung 3.1:** Topographische Karte des Taunus (Hessisches Landesvermessungsamt, Blatt L5716, 1995). Zur besseren Orientierung sind radial vom Taunus Observatorium ausgehend  $20^\circ$  Winkel rot und die Täler, die Kanalisierungseffekte bewirken können, blau markiert.

**Tabelle 3.1:** Auswahl lokaler anthropogener Quellen. Glashütten, Nieder-, Oberreifenberg und Schmitten sind Orte, die in näherer Umgebung liegen.

Windrichtungssektor	Entfernung	Quelle
$110^\circ$ - $165^\circ$	20 km	Frankfurt
$145^\circ$ - $155^\circ$	21 km	Rhein-Main-Flughafen
$145^\circ$ - $155^\circ$	15 km	Höchst
$205^\circ$ - $220^\circ$	30 km	Wiesbaden, Mainz
$255^\circ$ - $270^\circ$	3 km	Glashütten
$315^\circ$ - $355^\circ$	2 km	Nieder-, Oberreifenberg
$355^\circ$ - $15^\circ$	5 km	Schmitten

Auf dem Kleinen Feldberg (825 m ü.NN, 50°13'25"N, 8°26'56"E) befinden sich das Taunus Observatorium der Johann Wolfgang von Goethe Universität Frankfurt am Main, eine Station des Hessischen Landesamtes für Geologie und Umwelt und eine Wetterstation des Deutschen Wetterdienstes. In mehreren Containern sind auf dem Gipfel des Kleinen Feldbergs die Meßgeräte untergebracht. Der Gipfel des Kleinen Feldbergs ist mit Heidelbeerbüschen und Wiesen bewachsen. Nur vereinzelt beeinflussen niedrige Bäume die freie Anströmung. Unterhalb des Gipfels befinden sich Wirtschaftsgebäude.

Südöstlich vom Kleinen Feldberg liegt das mit etwa 2,5 Millionen Einwohnern besiedelte Rhein-Main-Gebiet mit den Städten Mainz, Wiesbaden, Frankfurt und Offenbach. Industrie und hohe Verkehrsdichte stellen für dieses Gebiet eine dominante Emissionsquelle anthropogener VOC dar. Kleinofenfeuerung als anthropogene Emissionsquelle kann für den Meßzeitraum vernachlässigt werden. Eine Einordnung einiger lokaler anthropogener Quellen entsprechend ihrer Windrichtung ist in Tabelle 3.1 vorgenommen.

Der Taunus ist wichtigstes Naherholungsgebiet des Rhein-Main-Gebietes und wird als solches ganzjährig genutzt. Der nördliche Teil des Hintertaunus ist nur schwach besiedelt und frei von industriellem Einfluß.

Die Lage des Taunus Observatoriums und die lokale Topographie kann Abbildung 3.1 entnommen werden. Aufgrund der lokalen Topographie werden eine Reihe orographischer Effekte beobachtet. Diese Effekte sind entsprechend des Windsektors, in dem sie auftreten, in Tabelle 3.2 aufgeführt. Täler kanalisieren die Luftmassen, so daß gehäuft Wind aus diesen Richtungen beobachtet wird. Außerdem sind die Berge in der Lage, Luftmassen umzuleiten. Neben den in Tabelle 3.2 beschriebenen Effekten kann eine Aufteilung der Quellregionen durch den Kamm des Taunus in die des Rhein-Main-Gebiets (45°-240°) und des Hintertaunus (240°-45°) erwartet werden.

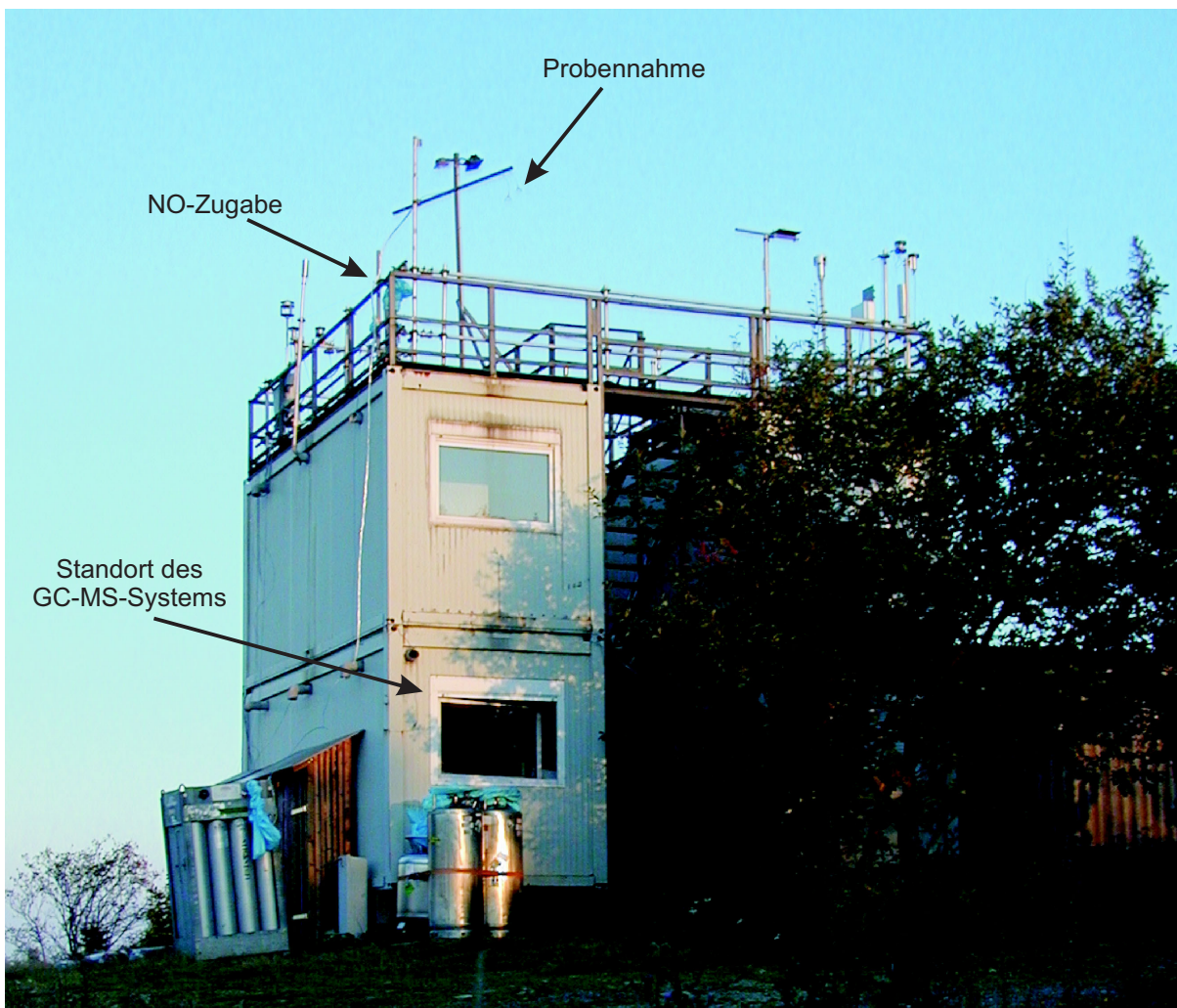
**Tabelle 3.2:** Aufgrund der lokalen Topographie hervorgerufene orographischen Effekte

Windrichtungssektor	topographische Besonderheit	Effekt
25°- 35°	Großer Feldberg	Windschatten
30°- 40°	Taunuskamm	Ablenkung von O auf ONO bei hohen Windgeschwindigkeiten
80°- 90°	Massborntal	Kanalisation
85°- 95°	Altkönig, Nordflanke	Ablenkung von ONO auf O
145°- 155°	Reichenbachtal	Kanalisation
215°- 235°	Billtal	Kanalisation
280°- 290°	Emstal	Kanalisation
345°- 355°	Tal bei Niederreifenberg	Kanalisation



## 3.2 Experimenteller Aufbau

Jeweils zwei der vier auf dem Gipfel des Kleinen Feldbergs aufgestellten Container sind aufeinander gestellt. Oben auf den Containern befindet sich 6 m über Grund die Meßplattform. Die Probennahme erfolgte 1,5 m oberhalb der Meßplattform 7,5 m über Grund mit einem Teflon-Schlauch (PTFE, 6 mm Durchmesser). Mit einer Membranpumpe (ABM) und einem Massenflußregler (Brooks) wurde ein kontinuierlicher Fluß von  $1 \text{ L min}^{-1}$  aufrechterhalten. Ein über die senkrecht nach unten gerichtete Ansaugleitung geschobener Trichter verhinderte das Eindringen von Regen. Das zu Interferenzen führende Ozon wurde durch Zudosieren von NO entfernt (siehe Kapitel 2.5.5). Das Stickstoffmonoxid wurde einer Druckgasflasche mit 100 ppm NO in  $\text{N}_2$  entnommen und so zum Probennahmefluß zudosiert, daß ein NO-Mischungsverhältnis von 1 ppm in der Ansaugleitung resultierte.



**Abbildung 3.2:** Foto aufgenommen auf dem Gipfel des Kleinen Feldbergs. Es wurde aus nordwestlicher Richtung aufgenommen und zeigt die Container und die sich darauf befindliche Meßplattform.



Die Länge der Leitung zwischen Probennahme und Anreicherung betrug 8 m und die Zugabe von NO erfolgte nach 2,5 m. Bei einer Reaktionszeit von 11 s kann von den im Mittel gefundenen 57,7 ppb Ozon alles bis auf 0,4 ppb durch die Reaktion mit NO umgesetzt werden. Querempfindlichkeiten durch Ozon können so ausgeschlossen werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte System (siehe Kapitel 2) lieferte mit den in Tabelle 2.4 aufgelisteten Bedingungen Stundenmittelwerte von SOVOC- und VOC-Mischungsverhältnissen.

### 3.3 Ergebnisse

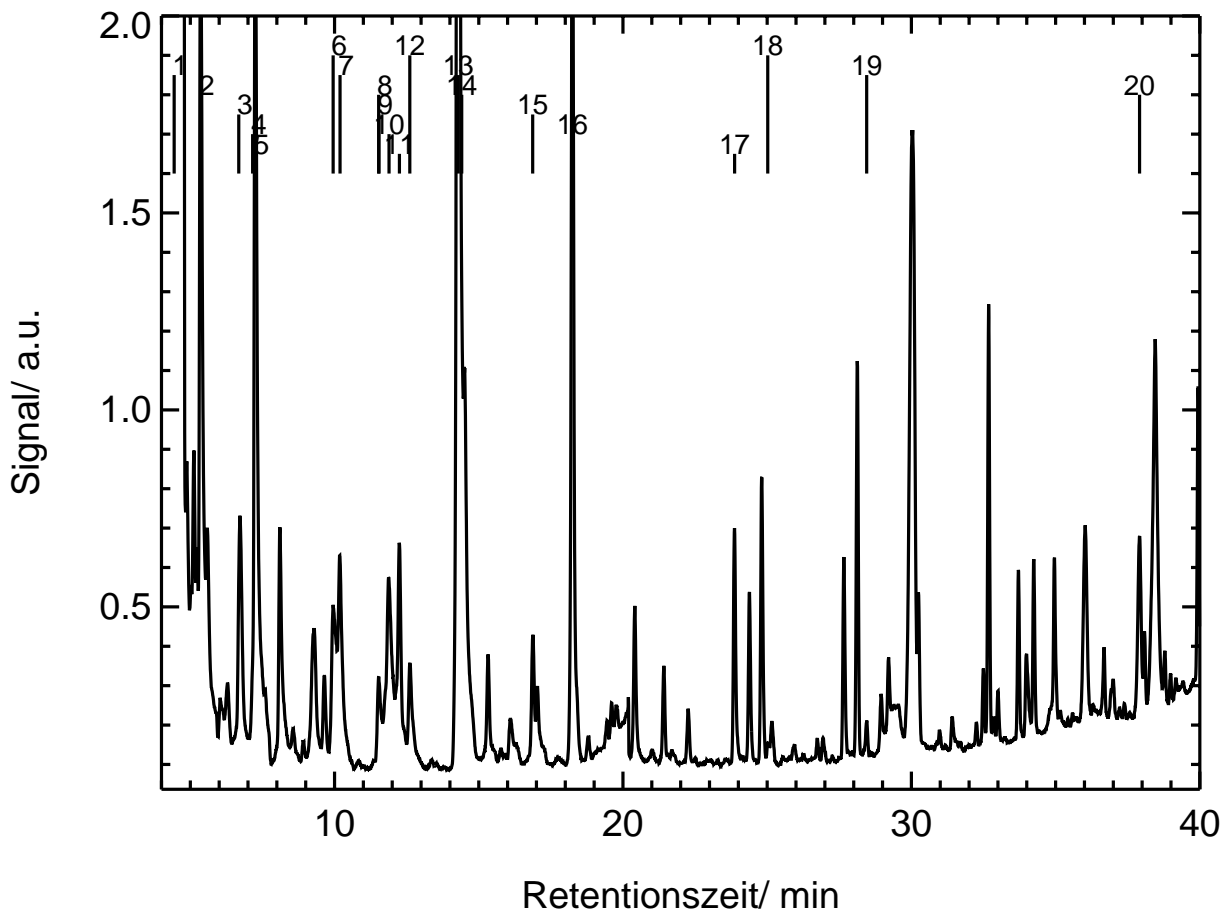
Während der Meßkampagne vom 30. August bis 18. September 2000 wurden auf dem Kleinen Feldberg im Taunus 302 Chromatogramme aufgezeichnet. Eines der Chromatogramme ist beispielhaft in Abbildung 3.3 dargestellt.

Da es sich um eine Probe von Außenluft handelt, in der sich eine große Zahl von SOVOC und VOC befinden, wird in dem gezeigten Chromatogramm eine große Anzahl von Signalen gefunden. Einige ausgewählte Signale sind mit den Namen der das Signal verursachenden Substanz zugeordnet. Es konnten nahezu alle VOC durch Vergleich der Massenspektren mit einer Spektrenbibliothek (NIST 1992) identifiziert werden. Aufgrund der hohen Zahl von SOVOC und VOC, die angereichert und analysiert werden, findet eine unvollständige Trennung und daher Überlagerung der Signale statt. Eine mit geringem Fehler behaftete Integration der einzelnen Signale gelingt, da meist für zwei überlagernde VOC jeweils ein Verhältnis von Masse zu Ladung gefunden werden kann, das nur von einem der beiden VOC stammt.

Das Chromatogramm zeigt, daß das System in der Lage ist, eine hohe Zahl von SOVOC und VOC zu analysieren. Aufgrund der starken Überlagerung von Signalen ist es jedoch nur mit einem Massenspektrometer als Detektor sinnvoll einzusetzen.

Als erstes Ergebnis läßt sich festhalten, daß das in dieser Arbeit entwickelte System erfolgreich auf dem Kleinen Feldberg eingesetzt wurde, um atmosphärische Proben im on-line Betrieb zu analysieren. Das System war innerhalb von einem Tag betriebsbereit und es zeichnete sich danach dadurch aus, daß es auch bei zum Teil sehr hohen Luftfeuchten (der Kleine Feldberg lag mehrere Tage in Wolken) und starken Temperaturschwankungen in der Lage war, zuverlässig zu arbeiten.

Die Kalibration von Methanol, Ethanol, Acetaldehyd, Aceton, Methylvinylketon,  $\alpha$ -Pinen, Benzol und Toluol erfolgte wie in Kapitel 2.4 beschrieben. Neben diesen wurden noch einige andere SOVOC und VOC ausgewertet, für die der relative Zeitverlauf angegeben werden kann. Minimum, Maximum, Median und arithmetisches Mittel sind für die kalibrierten SOVOC und VOC in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die SOVOC Methanol und Methylvinylketon besaßen wie auch die VOC Toluol und Benzol Mischungsverhältnisse von einigen hundert ppt. Für die SOVOC Acetaldehyd, Ethanol und das VOC  $\alpha$ -Pinen wurden Mischungsverhältnisse von einigen zehn ppt beobachtet. MBO konnte nicht nachgewiesen

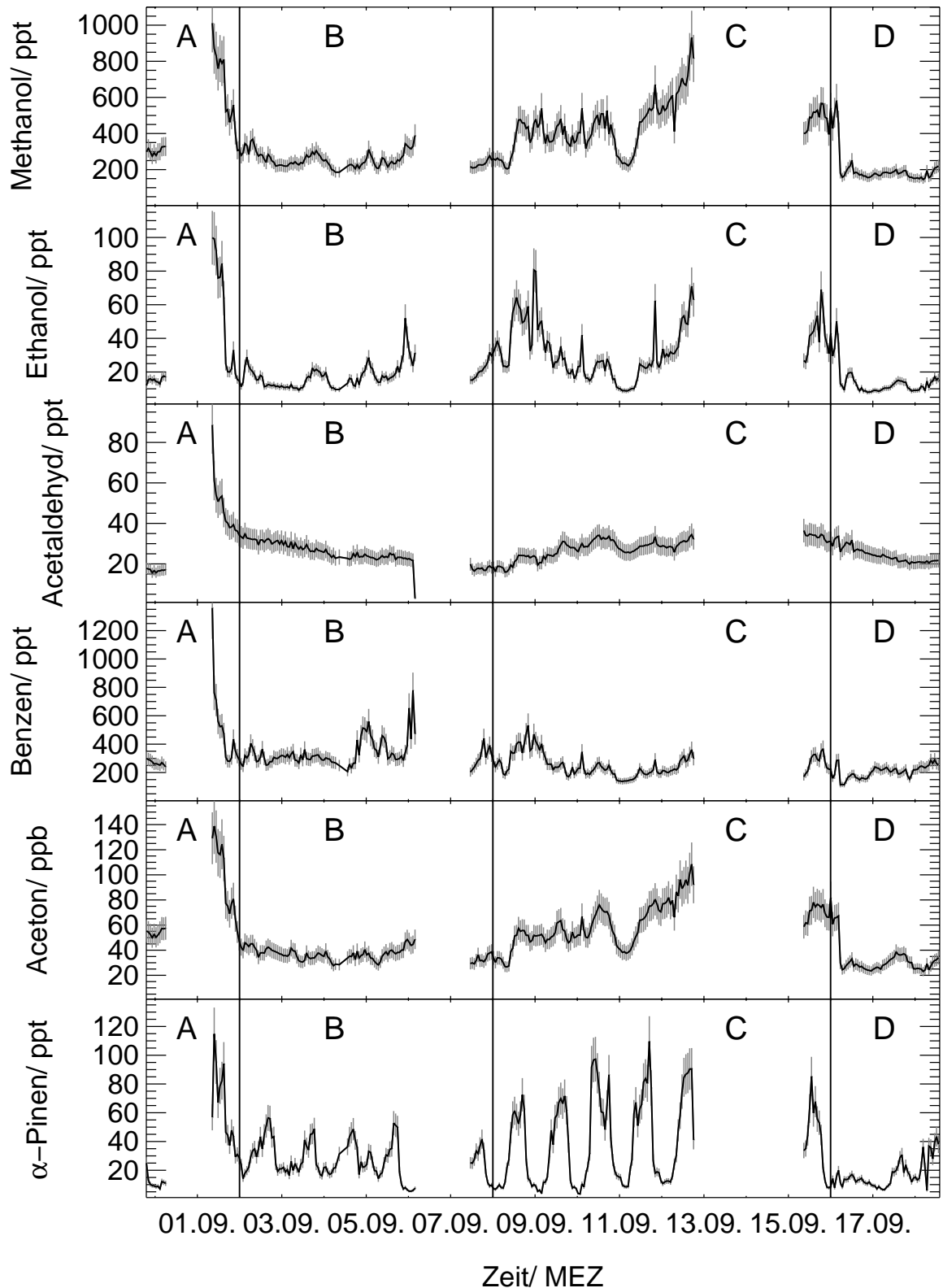


**Abbildung 3.3:** Beispielchromatogramm aufgenommen am 12. September 2000 um 17:20. Es ist die Summe aller Massen von  $\frac{m}{z}=19$  bis  $\frac{m}{z}=250$  als Funktion der Retentionszeit wiedergegeben. **1:** Isopren; **2:** Acetaldehyd; **3:** Propanal; **4:** Butanal; **5:** Aceton; **6:** Methanol; **7:** 2-Butanon; **8:** 2-Pentanon; **9:** 2-Propanol; **10:** Ethanol; **11:** Benzol; **12:** Methylvinylketon; **13:** Decan (interner Standard); **14:** 3-Pentanon; **15:**  $\alpha$ -Pinen; **16:** Toluol; **17:** Ethylbenzol; **18:** Butanol; **19:** Limonen; **20:** Benzaldehyd

werden. Das Mischungsverhältnis von Aceton liegt im Bereich von einigen zehn ppb und ist möglicherweise durch eine lokale Quelle dominiert<sup>1</sup>.

In Abbildung 3.4 ist der zeitliche Verlauf der Mischungsverhältnisse einiger SOVOC, und der von Benzol und  $\alpha$ -Pinen für den gesamten Meßzeitraum dargestellt. Es sind drei Zeiträume vorhanden, für die keine Daten vorliegen. Am 30. August fiel das Gerät aufgrund von Fehlbedienung aus. Im Zeitraum vom 13.-15. September wurde kalibriert. Am 7. September verursachte ein Blitzeinschlag einen Stromausfall. Ausgeprägte Tagesgänge wurden nur für  $\alpha$ -Pinen beobachtet. Es gibt mehrere auffällige Ereignisse in den Zeitreihen. Am 1. September wurden sehr hohe Mischungsverhältnisse für alle Substanzen beobachtet. In der Nacht vom 10. auf den 11. September wurden deutlich geringere Mi-

<sup>1</sup>Ein Meßgerät von Schmidt (*Meteorologieconsult*, Glashütten) zur Bestimmung der Peroxyacynitrat-Mischungsverhältnisse verdampfte zur Erzeugung des Kalibrationsstandards größere Mengen Aceton.



**Abbildung 3.4:** Zeitlicher Verlauf der Mischungsverhältnisse von Methanol, Ethanol, Acetaldehyd, Benzol, Aceton und  $\alpha$ -Pinen für den gesamten Meßzeitraum. Zusätzlich sind die vier Phasen (A-D) eingezeichnet, die sich aufgrund der beobachteten SOVOC-Mischungsverhältnisse und der Meteorologie unterscheiden lassen.

**Tabelle 3.3:** Statistische Daten einiger SOVOC und VOC für den gesamten Meßzeitraum

Substanzname	Minimum/ ppt	Maximum/ ppt	Median/ ppt	Mittelwert/ ppt
$\alpha$ -Pinen	4	115	22	31
Benzol	113	1359	266	284
Toluol	93	1648	311	368
Methanol	144	1011	282	340
Ethanol	8	100	19	025
Acetaldehyd	3	89	26	027
Aceton	23000	138000	41000	49000
Methylvinylketon	102	965	232	268

sungsverhältnisse für die SOVOC und Benzol gefunden als vorher und nachher. Am 16. September führte ein Luftmassenwechsel (siehe Kapitel 3.4.1) für fast alle gezeigten SOVOC zu einer deutlichen Abnahme der Mischungsverhältnisse.

In den Zeitverläufen der SOVOC-Mischungsverhältnisse können vier Phasen unterschieden werden, die in Abbildung 3.4 eingezeichnet sind. Besonders deutlich lassen sich diese Phasen an den Mischungsverhältnissen von Methanol und Ethanol erkennen. Bis zum 2. September wurden hohe Mischungsverhältnisse beobachtet. Vom 2. bis 7. September wurden niedrige Mischungsverhältnisse von im Mittel 259 ppt für Methanol und 18 ppt für Ethanol gefunden. Phase C dauerte vom 8. bis 15. September und zeichnete sich wieder durch hohe SOVOC-Mischungsverhältnisse aus. Die Phase D begann mit dem Luftmassenwechsel am 16. September (siehe Kapitel 3.4.1) und verlief bis zum Ende des Meßzeitraums. In dieser Phase wurden wieder geringe SOVOC-Mischungsverhältnisse gefunden. Die Einteilung in die vier Phasen läßt sich auch aufgrund der Meteorologie treffen, wie in Kapitel 3.4.1 und Tabelle 3.5 dargestellt ist.

### 3.4 Meteorologische Situation

Für die Interpretation der SOVOC-Messungen müssen zusätzliche Daten herangezogen werden. Auf dem Kleinen Feldberg werden routinemäßig durch den Deutschen Wetterdienst und das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie eine Reihe meteorologischer Parameter sowie die Mischungsverhältnisse einiger Spurengase gemessen. Die Messungen der CO-Mischungsverhältnisse wurden von *Buchholz* (2002) im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt.

Die zusätzlich zu den eigenen SOVOC- und VOC-Messungen zur Interpretation benutzten Meßgrößen sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt. Letztere liegen mit drei unterschiedlichen Zeitachsen (3 h, 30 min oder 5 min Werte) vor. Die in Abständen von 30 min und 5 min aufgezeichneten Daten wurden, da die Zeitaufösung des GC-MS-Systems 1 h betrug, durch Mittelwertbildung auf die Zeitachse des GC-MS-Systems abgebildet. Die in

**Tabelle 3.4:** *Zusätzliche zu den eigenen Messungen benutzte meteorologische Parameter und Spurengas-Mischungsverhältnisse, die während der Messreihe vom 30. August bis 18. September 2000 auf dem Kleinen Feldberg gemessen wurden. Die Daten stammen vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG), dem Deutschen Wetterdienst (DWD) und vom Institut für Meteorologie und Geologie der Universität Frankfurt. Bei den Daten des Deutschen Wetterdienstes handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Meßwerte, die zum Bestimmungszeitpunkt aufgezeichnet werden, also nicht um 3h Mittelwerte. Es sind nur die für diese Arbeit relevanten Meßgrößen angegeben.*

Größe	Zeitauflösung der Daten	Quelle
O <sub>3</sub>	30 min	HLUG
NO	30 min	
NO <sub>2</sub>	30 min	
Globalstrahlung	30 min	
Windgeschwindigkeit <sup>†</sup>	30 min	
Windrichtung	30 min	
Temperatur	30 min	
Relative Feuchte	30 min	
CO	5 min	Universität Frankfurt
Bedeckung	3 h	DWD
Temperatur	3 h	
Sonnenscheindauer	24 h	

<sup>†</sup> Mittelwert der letzten 10 min vor der Aufzeichnung des Datenpunktes.

Abständen von 3 h vorliegenden Werte des Deutschen-Wetterdienstes wurden durch lineare Interpolation zwischen diesen Werten auf die Zeitachse des GC-MS-Systems übertragen. Für die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse wurden ausschließlich die Daten mit der Zeitachse des GC-MS-Systems benutzt. Daher gehen in die meteorologischen Analysen nur die Zeiträume ein, in denen SOVOC Daten vorliegen.

### 3.4.1 Meteorologische Situation während der Meßkampagne

Vom 30. August bis zum 1. September 2000 war es im Großraum Frankfurt für diese Jahreszeit noch recht warm. Die am 1. September an der Station Kleiner Feldberg des Deutschen-Wetterdienstes gemessene Temperatur um 13 Uhr MEZ betrug 14,2 °C bei einer Wolkenbedeckung von 7/8 und geringem Wind aus südwestlicher Richtung. Hinter der Okklusion eines rasch über die Nordsee hinweg nach Dänemark ziehenden Tiefdruckwirbels setzte sich von Westen her zunehmend kühlere subpolare Meeresluft durch. Diese führte am 2. September um 18:00 zu einem Absinken der Temperatur um 2,0 °C. Nach dem Abzug des Tiefdruckgebiets setzte sich in Deutschland eine zyklonale Westlage durch, die zu wechselhafter, kühlerer Witterung führte. Am 8. September löste sich ein Tiefdruckgebiet über Mitteleuropa auf. Es kam zur Ausbildung einer Grenze zwischen sehr

**Tabelle 3.5:** Einteilung des Meßzeitraums vom 30. August bis 18. September 2000 in vier Phasen.  $\bar{u}$ : mittlere Windgeschwindigkeit,  $\bar{r}$ : mittlere Windrichtung,  $\bar{T}$ : mittlere Temperatur, [Ozon]: Ozon-Mischungsverhältnis. Angegeben sind das arithmetische Mittel und die Standardabweichung.

Datum	Phase	Beschreibung	$\bar{u}/ \text{m s}^{-1}$	$\bar{r}/ ^\circ$	$\bar{T}/ ^\circ\text{C}$	[Ozon]/ ppb
30.08.-01.09	A	schönes Wetter	$5,0 \pm 1,3$	$139 \pm 99$	$12,1 \pm 1,3$	$78 \pm 13$
02.09.-07.09	B	schlechtes Wetter	$5,4 \pm 2,1$	$269 \pm 34$	$9,2 \pm 0,9$	$43 \pm 12$
08.09.-15.09	C	schönes Wetter	$3,5 \pm 1,7$	$154 \pm 89$	$15,2 \pm 3,0$	$69 \pm 22$
16.09.-18.09	D	schlechtes Wetter	$4,7 \pm 2,6$	$246 \pm 55$	$10,1 \pm 1,7$	$50 \pm 17$

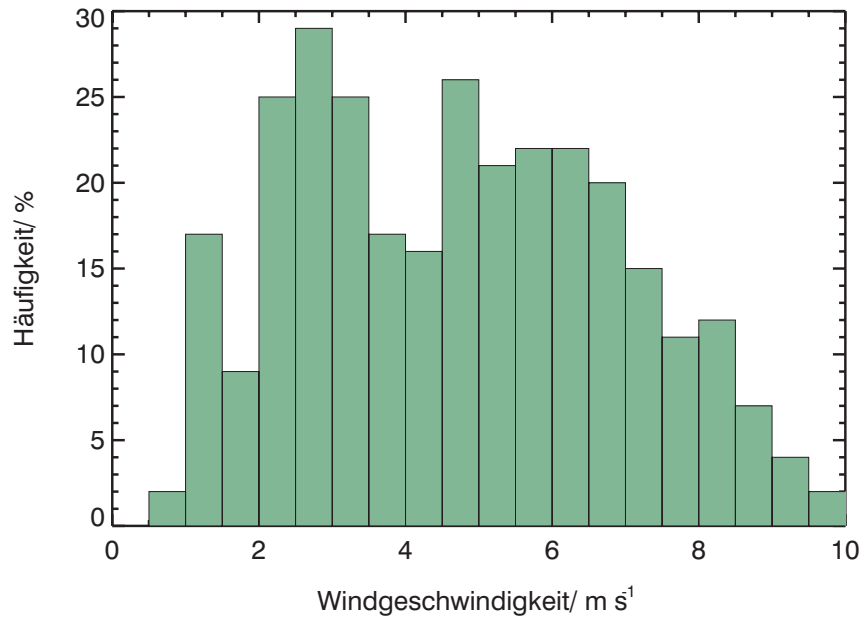
warmer Luft über dem südlichen Mitteleuropa, in dessen Einflußgebiet auch der Großraum Frankfurt lag, und deutlich kühlerer Meeresluft subpolaren Ursprungs über dem nördlichen Mitteleuropa. Diese Luftmassengrenze führte ab dem 9. September zu geringer Bewölkung und damit höheren Temperaturen (z.B. am Kleiner Feldberg um 13 Uhr MEZ 1/8 Bedeckung und  $17,5^\circ\text{C}$ ). Am 13. September gestaltete ein mit seinem Zentrum von den Britischen Inseln nach Dänemark ziehendes Tiefdruckgebiet das Wetter wechselhaft, insgesamt blieb es jedoch durch die herangeführte subtropische Luft warm. Nachdem am 14. September ein Hoch über der Mitte von Deutschland das Wetter beherrschte, durchzog am 16. September um 5:30 Uhr MEZ die Kaltfrontokklusion eines Tiefdruckgebiets das Gebiet um Frankfurt, und das Wetter war bis zum Ende des Meßzeitraums am 18. September kühl und feucht.

Aufgrund der meteorologischen Bedingungen läßt sich der Meßzeitraum vom 30. August bis 18. September 2000 in 4 Phasen unterteilen, in denen sich Schön- und Schlechtwetterperioden abwechselten, wie in Tabelle 3.5 dargestellt ist. Diese Einteilung ist auch für die SOVOC sinnvoll, wie bereits in Kapitel 3.3 dargestellt wurde.

### Windgeschwindigkeit, Windrichtung und deren Häufigkeitsverteilung

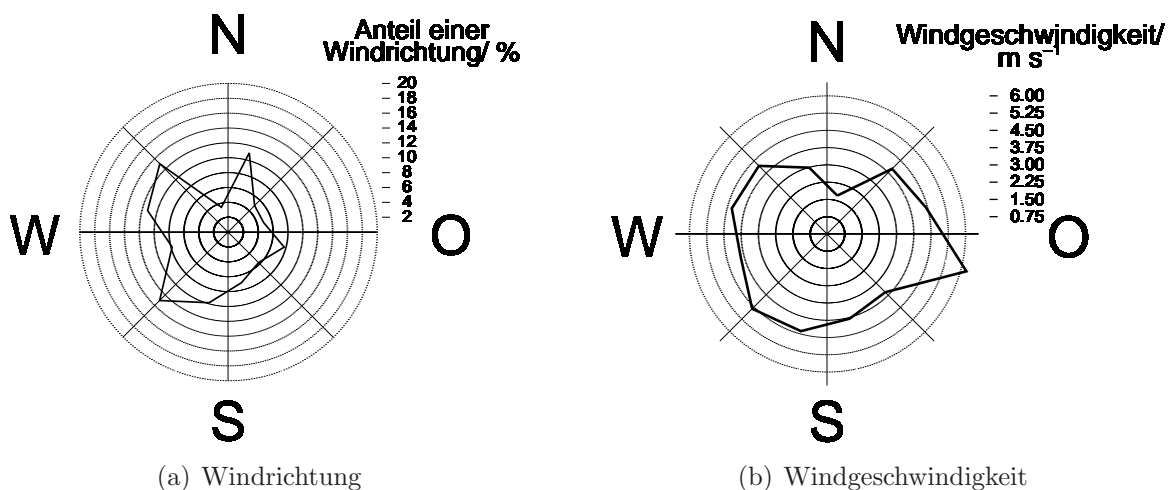
Die im Meßzeitraum beobachtete Windgeschwindigkeit betrug maximal  $10,1 \text{ m s}^{-1}$  und im Mittel  $4,7 \text{ m s}^{-1}$ . Gehäuft wurden Schwachwindepisoden ( $2,5\text{-}3,0 \text{ m s}^{-1}$ ) beobachtet, wie die Häufigkeitsverteilung der Windgeschwindigkeit zeigt (vgl. Abbildung 3.5).

Wird der prozentuale Anteil eines Windrichtungssegments in Abhängigkeit der von Windrichtung aufgetragen, so ergibt sich der in Abbildung 3.6(a) wiedergegebene Zusammenhang. Die Windrichtungssegmente betragen hier wie in allen folgenden Darstellungen dieser Art  $30^\circ$ . Die Einteilung des Vollkreises in Grad erfolgt wie in der Meteorologie üblich im Uhrzeigersinn (N= $0^\circ$ , O= $90^\circ$ , S= $180^\circ$  und W= $270^\circ$ ). Es wurde keine Gleichverteilung der Häufigkeit der Windrichtung gefunden, sondern es herrschten, wie für Deutschland zu erwarten, Westwinde aus Windrichtungssegmenten von  $225^\circ\text{-}315^\circ$  vor. Auch für die meisten Täler, die Kanalisierungseffekte bewirken können, wurden Häufungen der Windrichtung beobachtet (vgl. Tabelle 3.2). Für das Tal bei Nieder-Reifenberg, das im



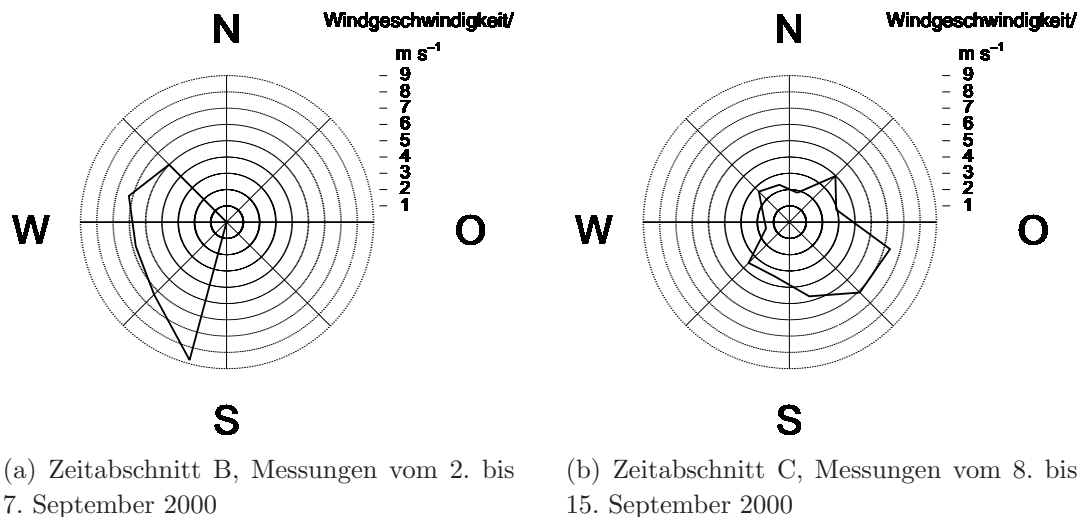
**Abbildung 3.5:** Häufigkeitsverteilung der Windgeschwindigkeit für den Kleinen Feldberg im Meßzeitraum vom 30. August bis 18. September 2000. Die im Meßzeitraum beobachtete Wingschwindigkeit wurde in 20 Segmente mit einer Breite von  $0,5 \text{ m s}^{-1}$  eingeteilt.

Windrichtungssegment bei  $350^\circ$  liegt, wurde keine Häufung der Windrichtung beobachtet. Charakteristisch für die Beobachtungen am Taunus-Observatorium ist, daß Anströmungen aus nördlichen Richtungen sehr selten auftreten, da sich das Taunus-Observatorium dann im Windschatten des Großen Feldbergs befindet (vgl. Tabelle 3.2).



**Abbildung 3.6:** Prozentualer Anteil einer Windrichtung und Windgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Windrichtung. Es werden Windrichtungssegmente von  $30^\circ$  benutzt. Die Einteilung des Vollkreises in Grad erfolgt wie in der Meteorologie üblich im Uhrzeigersinn ( $N=0^\circ$ ,  $O=90^\circ$ ,  $S=180^\circ$  und  $W=270^\circ$ )





**Abbildung 3.7:** Mittelwert der Windgeschwindigkeit als Funktion der Windrichtung für die Zeitabschnitte B und C

Eine graphische Auftragung der mittleren Windgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Windrichtung ist in Abbildung 3.6(b) wiedergegeben. Lediglich die Windrichtungssegmente um  $350^\circ$ - $45^\circ$  zeigten eine deutlich niedrigere als die mittlere Windgeschwindigkeit von  $4,7 \text{ m s}^{-1}$ . Höhere als die mittlere Windgeschwindigkeiten wurden bei Windrichtungen um  $100^\circ$  beobachtet.

Wie in Kapitel 3.4.1 bereits ausgeführt, wurde der Meßzeitraum in vier Phasen eingeteilt. Wie in Tabelle 3.5 dargestellt beträgt die in Zeitabschnitt B gemessene mittlere Windgeschwindigkeit  $5,7 \pm 2,0 \text{ m s}^{-1}$ . Die Abhängigkeit von der Windrichtung ist in Abbildung 3.7(a) wiedergegeben.

Im Mittel kam der Wind aus  $279,4 \pm 34,5^\circ$ , es handelte sich um Westwind. Betrachtet man die mittleren Tagesgänge der Windgeschwindigkeit und der Windrichtung (vgl. Abbildung 3.11), so zeigt sich, daß es keine tageszeitlichen Variationen gab. Im Zeitabschnitt C (8. bis 15. September 2000) wurde eine mittlere Windgeschwindigkeit von  $3,5 \pm 1,7 \text{ m s}^{-1}$  beobachtet (vgl. Tabelle 3.5). Die Abhängigkeit der Windgeschwindigkeit von der Windrichtung ist in Abbildung 3.7(b) dargestellt. Die mittlere während dieses Zeitraums beobachtete Windrichtung beträgt  $154,4 \pm 89,4^\circ$ . Wie Abbildung 3.7 zu entnehmen ist, herrschte im Zeitabschnitt C, anders als im Zeitabschnitt B, eine Anströmung aus südöstlichen Richtungen vor. Die mittlere Windgeschwindigkeit war im Zeitabschnitt C um mehr als  $2 \text{ m s}^{-1}$  geringer als im Zeitabschnitt B. Der beobachtete Wind kam zudem aus sehr unterschiedlichen Richtungen. Sowohl die Windgeschwindigkeit als auch die Windrichtung wiesen im Rahmen der Streuung keinen Trend im mittleren Tagesgang auf. Dies wurde auch im Zeitabschnitt B gefunden. Es werden also weder in Abschnitt B noch C Talwindssysteme beobachtet.



### Temperatur, relative und absolute Feuchte

Die während des Meßzeitraums beobachteten Temperaturen sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Die minimale beobachtete Temperatur betrug  $6,4^{\circ}\text{C}$ , die maximale  $20,7^{\circ}\text{C}$ . Der Mittelwert der Meßwerte beträgt  $12,0^{\circ}\text{C}$ .

Für 43% der Meßwerte wurde eine relative Feuchte von mehr als 95% beobachtet und das mittlere Wasser-Mischungsverhältnis betrug 1,2%. Wie in Tabelle 3.5 dargestellt, läßt sich der zeitliche Verlauf der Temperatur in vier Zeitabschnitte gliedern. Während des Zeitabschnitts B und D wurde nur ein sehr geringer Tagesgang der Temperatur beobachtet, da der Himmel meist bewölkt war (Ausnahme sind der 3. und 4. September). Die mittlere Temperatur im Zeitabschnitt B betrug  $9,2\pm 0,9^{\circ}\text{C}$  (vgl. Tabelle 3.5). Der mittlere Tagesgang der Temperatur weist mittags ein Maximum auf (vgl. Abbildung 3.11). In der Zeit vom 8. September bis zum 16. September (Phase C) stieg im Laufe der Tage die Temperatur auf ca  $20^{\circ}\text{C}$  an und durch Verdunstung auch die absolute Feuchte. Aufgrund der beobachteten geringen Windgeschwindigkeit kann angenommen werden, daß die zunehmend höhere absolute Feuchte lokale Quellen besaß. Die mittlere Temperatur betrug  $15,2^{\circ}\text{C}$ , und es wurden ausgeprägte Tagesgänge der Temperatur beobachtet. Der Mittelwert der relativen Feuchte lag in diesem Zeitraum bei 77,8%. Am 16. September sank um 5:30 Uhr MEZ die Temperatur unter dem Einfluß einer Kaltfront sprunghaft innerhalb von 2 h um  $5^{\circ}\text{C}$ . Der Zeitabschnitt D war wie der Zeitabschnitt B geprägt durch eine niedrige mittlere Temperatur von  $10,1^{\circ}\text{C}$  und eine hohe mittlere relative Feuchte von 96,2%. Die Tagesgänge von Temperatur und relativer Feuchte waren in diesem Zeitraum wenig ausgeprägt, da starke Bewölkung vorherrschte.

### Bestimmung der Stabilität der Schichtung

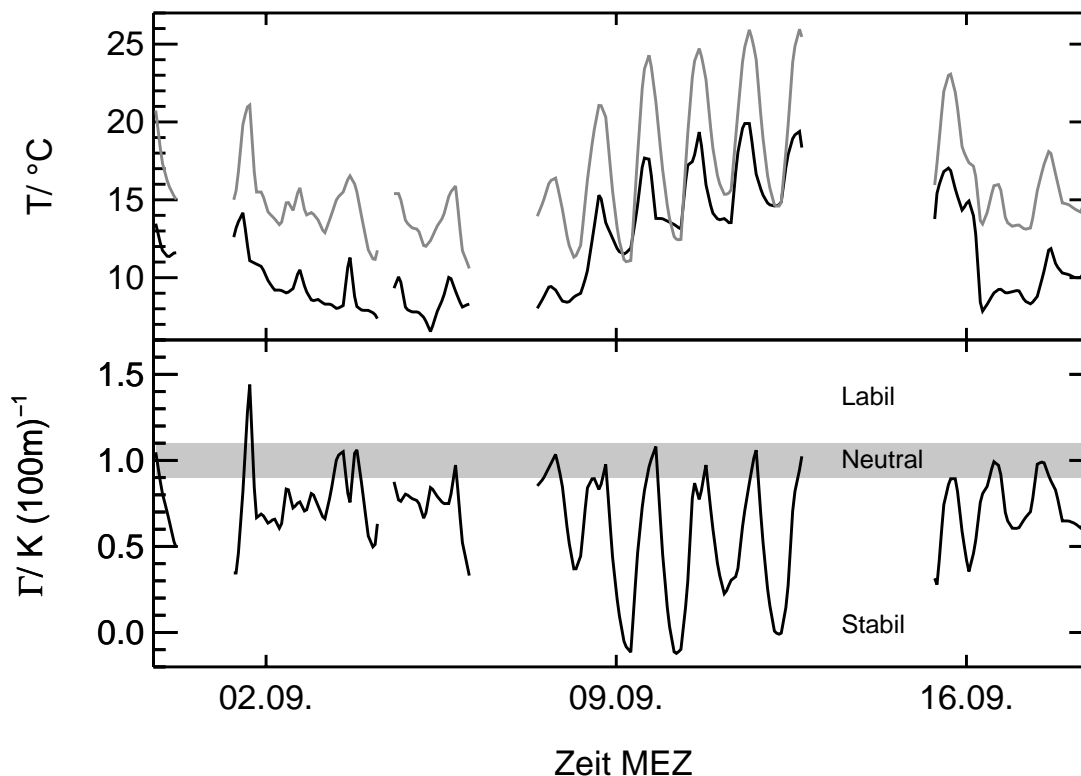
Da keine Radiosondenaufstiege in der Nähe des Taunus-Observatoriums durchgeführt werden, kann die Stabilität der vertikalen Schichtung der Troposphäre nur qualitativ über einen Vergleich der Temperaturen der Stationen des Deutschen Wetterdienstes am Kleinen Feldberg und am Frankfurter Flughafen erfolgen. Es lassen sich mit dieser Vorgehensweise nur qualitative Aussagen über die Stabilität der Schichtung unterhalb des Taunus-Observatoriums machen. Der Stabilitätsparameter  $\Gamma$  wird wie folgt definiert:

$$\Gamma = -\frac{T_{\text{KleinerFeldberg}} - T_{\text{FrankfurtFlughafen}}}{\Delta h/100} \quad (3.1)$$

$\Delta h$  gibt die Höhendifferenz zwischen beiden Stationen in Metern an. Als notwendiges, jedoch nicht hinreichendes Kriterium für die großräumige Schichtung kann die trockenadiabatische Temperaturdifferenz (siehe Anhang B) herangezogen werden [Roedel (1994)]. Diese wurde durch Erfahrungswerte von Geiss (2001) modifiziert:

$$\begin{array}{llll} 0,9 \text{ K (100 m)}^{-1} & > & \Gamma & \text{Stabile Schichtung} \\ 1,1 \text{ K (100 m)}^{-1} & \geq & \Gamma \geq & 0,9 \text{ K (100 m)}^{-1} \text{ Neutrale Schichtung} \\ & & \Gamma & > 1,1 \text{ K (100 m)}^{-1} \text{ Labile Schichtung} \end{array}$$

In Abbildung 3.8 ist der Temperaturverlauf beider Stationen und der Stabilitätsparameter



**Abbildung 3.8:** Die obere Grafik zeigt den Temperaturverlauf an den Stationen Kleiner Feldberg (graue Linie) und Frankfurt Flughafen (schwarze Linie) des Deutschen Wetterdienstes. Die untere Grafik zeigt den Parameter  $\Gamma$ , der eine Aussage über die Stabilität der Schichtung erlaubt (vgl. Gleichung 3.1).

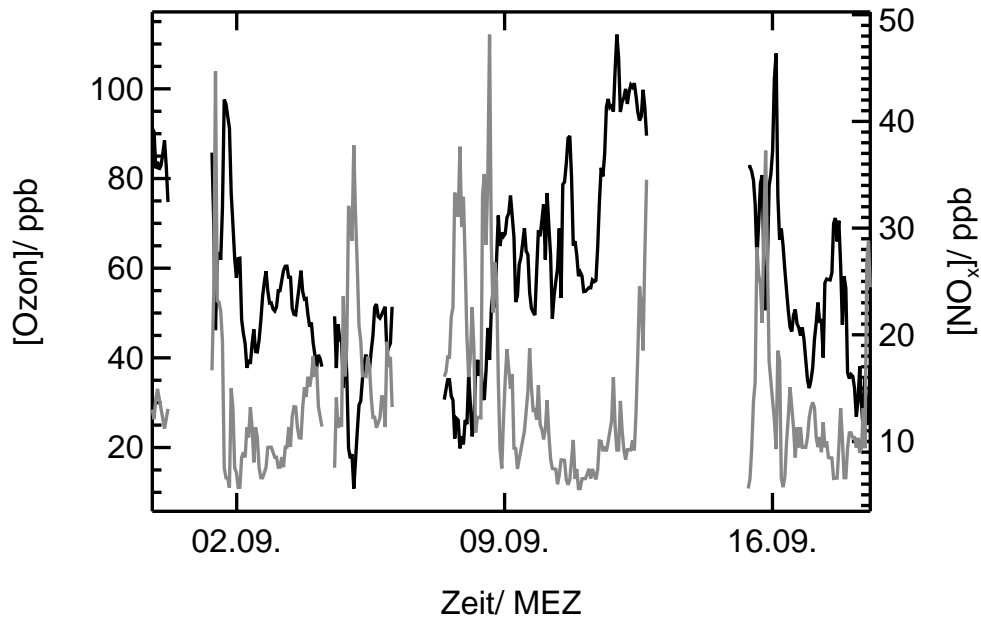
$\Gamma$  aufgetragen. In den Nächten wird mitunter ein Temperaturgradient zwischen Frankfurt Flughafen und dem Kleinen Feldberg gemessen, der auf eine neutrale Schichtung hindeutet. Nur einmal im Meßzeitraum ergab sich ein Wert für  $\Gamma$ , der kleiner als 1,1 war. Daher kann angenommen werden, daß während des Meßzeitraum vornehmlich eine stabile Schichtung vorlag. Bei einer stabilen Schichtung ist der vertikale Austausch stark eingeschränkt.

### 3.4.2 Spurengase

#### Ozon

Das beobachtete Ozon-Mischungsverhältnis wies während des Meßzeitraums vom 30. August bis 18. September 2000 einen minimalen Wert von 10,8 ppb, einen maximalen von 112,1 ppb und einen mittleren Wert von 57,7 ppb auf. Auch in der zeitlichen Entwicklung des Ozon-Mischungsverhältnis, das in Abbildung 3.9 wiedergegeben ist, lassen sich die zuvor beschriebenen vier Zeitabschnitte wiederfinden (vgl. Tabelle 3.5).

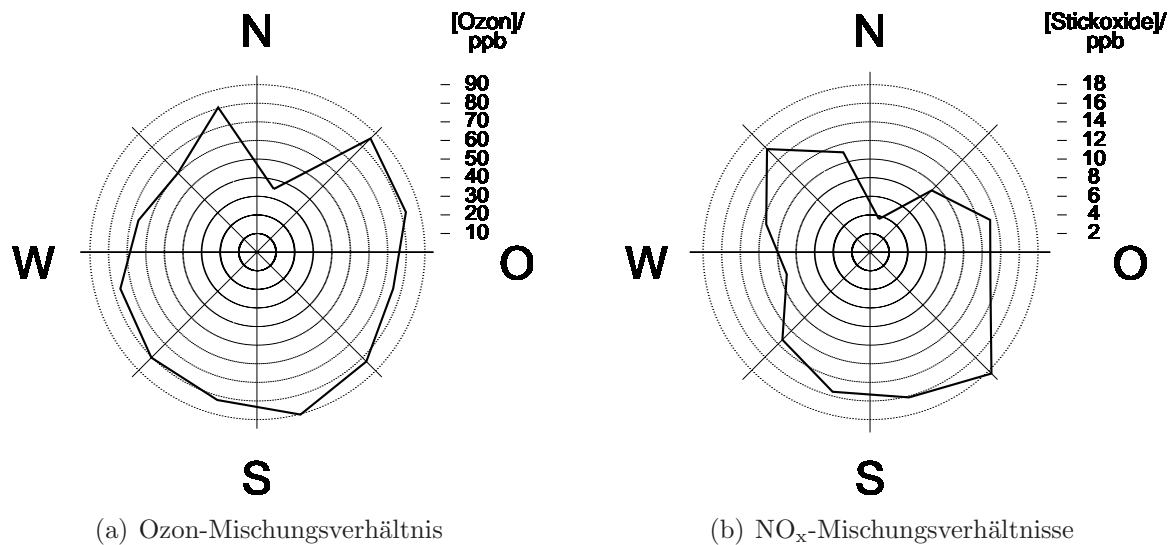
Die Windrichtungsabhängigkeit des Ozon-Mischungsverhältnisses ist in Abbildung 3.10(a) wiedergegeben. Diese weist eine deutliche Aufteilung des Ozon-Mischungsverhältnis-



**Abbildung 3.9:** Zeitverlauf des Ozon- und Stickoxid-Mischungsverhältnisses während des gesamten Meßzeitraums vom 30. August bis 18. September 2000. In schwarz ist auf der linken Ordinate das Ozon-Mischungsverhältnis, in grau ist auf der rechten Ordinate das Stickoxid-Mischungsverhältnis dargestellt.

ses in zwei Bereiche auf. Der südöstliche Halbkreis besitzt deutlich höhere Ozon-Mischungsverhältnisse als der nordwestliche. Als Ursache hierfür sind die anthropogenen Emissionen von Ozon-Vorläufersubstanzen ( $\text{NO}_x$  und VOC) aus dem Rhein-Main-Gebiet anzusehen.

Wie in Tabelle 3.5 dargestellt, betrug das in Zeitabschnitt B gemessene mittlere CO-Mischungsverhältnis  $114,9 \pm 28,5$  ppb. Diese CO-Mischungsverhältnisse zeigen, daß es sich um nicht verschmutzte Luftmassen handelte. Es handelte sich bei diesen Meßwerten um regionale Hintergrund-Konzentrationen von CO. Wie Abbildung 3.11 zu entnehmen, wiesen die CO-Mischungsverhältnisse einen Tagesgang auf. Das Mischungsverhältnis war in der Nacht höher als am Mittag. Der Verlauf dieses mittleren Tagesganges ist auf die Veränderung der planetaren Grenzschicht zurückzuführen. Die planetare Grenzschicht steigt im Laufe des Vormittags an, und weist mittags die größte Höhe auf. Durch das Aufsteigen der planetaren Grenzschicht wurde für das CO-Mischungsverhältnisse mittags ein Minimum beobachtet. Das mittlere CO-Mischungsverhältnis von  $129,4 \pm 30,6$  ppb in Zeitabschnitt C war um 14,5 ppb höher als im Zeitraum B. Der mittlere Tagesgang des CO-Mischungsverhältnis ist für den Zeitraum C in Abbildung 3.12 wiedergegeben und weist anders als im Zeitabschnitt B keinen Tagesgang mit einem Minimum am Mittag auf. Die Verdünnung des CO-Mischungsverhältnisses aufgrund der am Tag höheren planetaren Grenzschicht wurde in diesem Zeitraum überdeckt durch den Transport von mit CO belasteter Luftmassen.



**Abbildung 3.10:** Ozon- und  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von der Windrichtung für den gesamten Meßzeitraum

### Stickoxide

Die  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse weisen einen Minimalwert von 5,6 ppb, einen Maximalwert von 48,2 ppb und einen Mittelwert von 14,0 ppb auf. Zu beachten ist, daß die Messung von  $\text{NO}_2$  mit einem Molybdän-Konverter durchgeführt wurde. Dieser weist besonders bei gealterten Luftmassen, die eine hohe Konzentration an organischem Stickstoff und Stickstoffverbindungen höherer Oxidationsstufen enthalten, deutlich überhöhte Werte gegenüber denen mit einem Gold-Konverter gemessenen Werten auf. Die  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse werden aufgrund der Unsicherheiten nicht für eine detaillierte Untersuchung herangezogen. In Abbildung 3.10(b) ist die Windrichtungsabhängigkeit des  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisses aufgetragen. Es fällt auf, daß es eine klare Windrichtungsabhängigkeit gibt. Ein breites Maximum liegt in den Windrichtungssegmenten zwischen  $100^\circ$  und  $210^\circ$  und ein schmales im Windrichtungssegment  $310^\circ$ . Für das breite Maximum läßt sich das Rhein-Main-Gebiet als Quellregion eindeutig identifizieren. Die erhöhten Stickoxid-Mischungsverhältnisses im Windrichtungssegment  $310^\circ$  können nicht eindeutig einer Quelle zugeordnet werden. In Betracht kommen als lokale Quellen die Bundesstraße B8 und die Orte Nieder- und Oberreifenberg.

### Kohlenmonoxid

Das von Buchholz (2002) gemessene CO-Mischungsverhältnis weist einen Mittelwert von  $131,4 \pm 36,8$  ppb über den gesamten Meßzeitraum auf. Der beobachtete Minimalwert beträgt 63 ppb und der Maximalwert 376 ppb. Die mittleren Tagesgänge für die Zeitabschnitte B und C sind in Abbildung 3.11 und 3.12 wiedergegeben.

## 3.5 Diskussion

Der im Verlauf der Meßkampagne vom 30. August bis 18. September 2000 erhaltene Datensatz wird hinsichtlich folgender Fragestellungen analysiert:

- Untersuchung der Zusammensetzung der Luftmasse bezüglich der Konzentration von SOVOC am Standort
- Versuch die Quellen für SOVOC nach biogen, anthropogen oder Bildung aus Vorläufersubstanzen zu unterscheiden

Der ersten Fragestellung wird nachgegangen, indem Zeitabschnitt B und C analysiert werden (vgl. Tabelle 3.5).

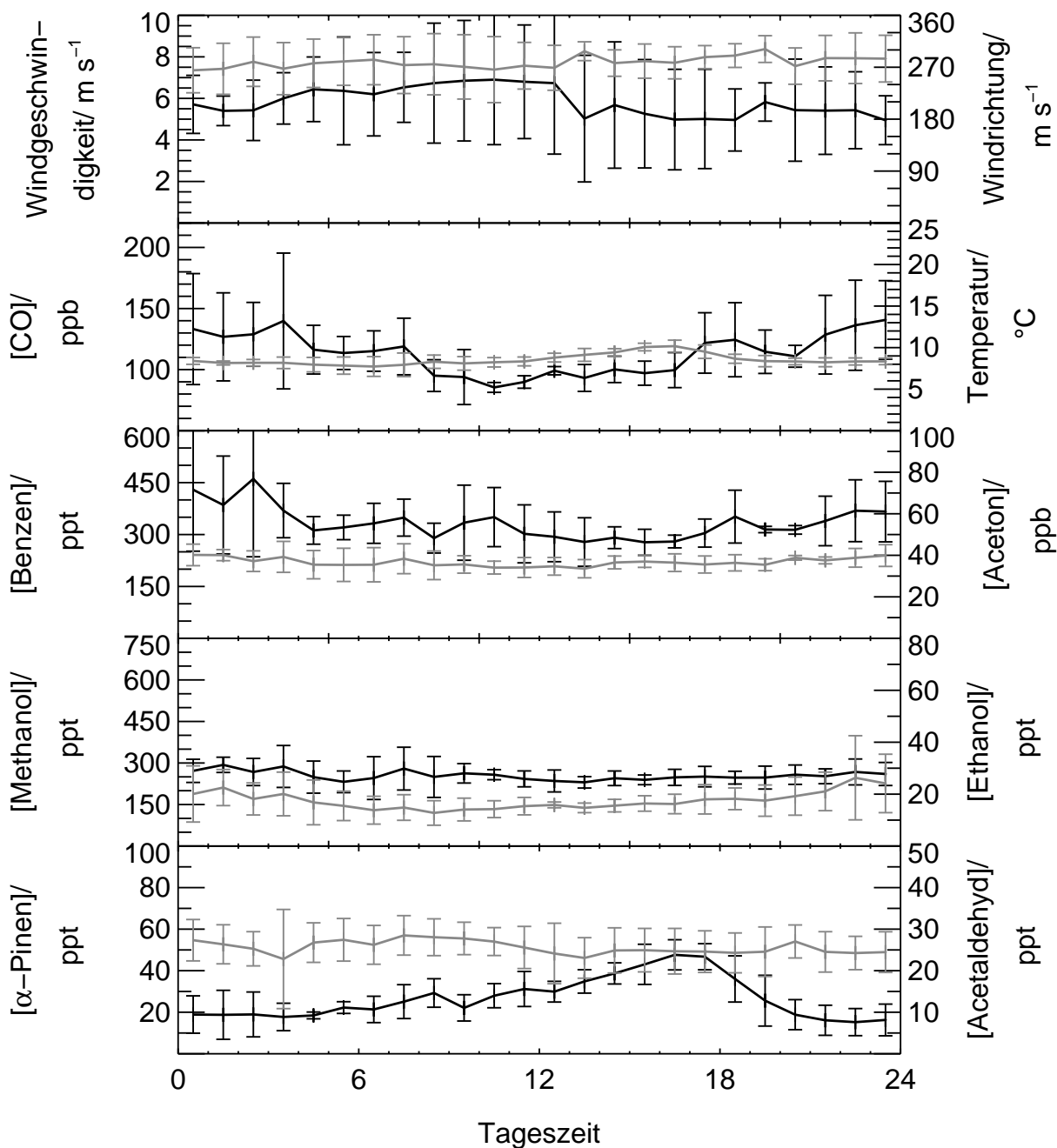
Es wird versucht, durch einen Vergleich der Windrichtungsabhängigkeit der Mischungsverhältnisse, einer Korrelationsanalyse und einer Clusteranalyse die Quellen für die SOVOC zuzuordnen. Die Untersuchungen erfolgen am gesamten zur Verfügung stehenden Datensatz.

### 3.5.1 Untersuchung der Zusammensetzung der Luftmassen

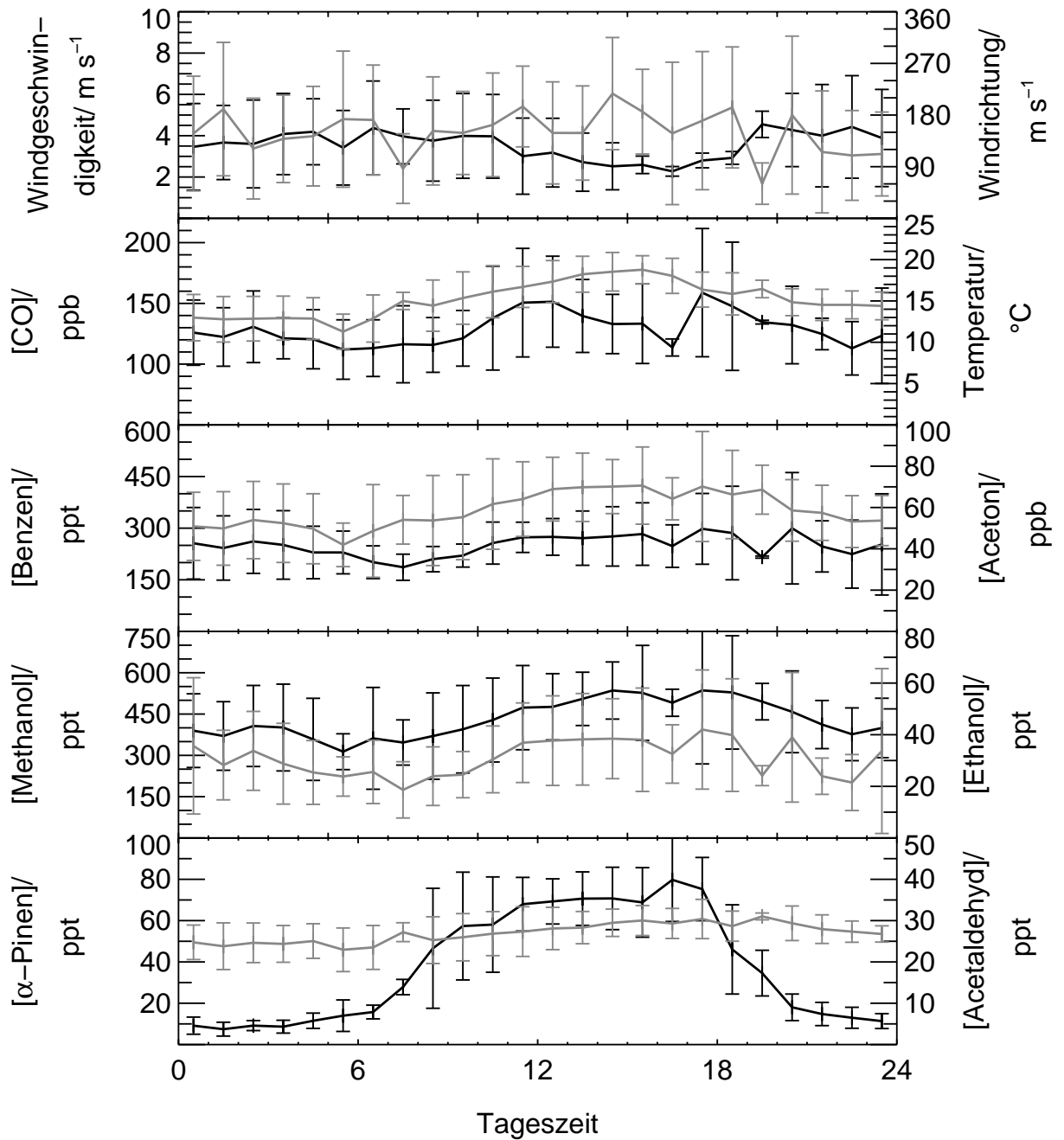
Für die sich nun anschließende Analyse sind für die Zeiträume B und C die mittleren Tagesgänge von Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur, CO-Mischungsverhältnis und die Mischungsverhältnisse einiger SOVOC und VOC in Abbildung 3.11 und Abbildung 3.12 wiedergegeben.

#### Zeitabschnitt B (2. bis 7. September 2000)

Wie in Abbildung 3.11 dargestellt ist, weisen die Tagesgänge von Benzol, Methanol, Ethanol und Aceton einen Minimalwert gegen Mittag auf. Acetaldehyd zeigt ein Maximum am Vormittag, und  $\alpha$ -Pinen zeigt einen Tagesgang mit einem Maximum am Nachmittag. Der Verlauf der Mischungsverhältnisse der SOVOC Methanol, Ethanol, Aceton und des VOC Benzol entspricht dem des CO-Mischungsverhältnis. Wie bereits für den mittleren Tagesgang des Mischungsverhältnisses von CO beschrieben, ist dieser Verlauf auf die Veränderung der planetaren Grenzschicht zurückzuführen (siehe Kapitel 3.4.2). Die planetare Grenzschicht steigt im Laufe des Vormittags an und weist mittags die größte Höhe auf. Durch das Aufsteigen der planetaren Grenzschicht werden die Mischungsverhältnisse aller nicht zu langlebigen SOVOC und VOC verdünnt und weisen mittags ein Minimum auf. Da es sich bei den CO-Mischungsverhältnissen um Hintergrund-Mischungsverhältnisse handelt, kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß es sich bei den für den Zeitabschnitt B gefundenen Mittelwerten von  $332\pm 90$  ppt Benzol,  $259\pm 59$  ppt Methanol,  $18\pm 7$  ppt Ethanol um Hintergrund-Mischungsverhältnisse handelt.  $\alpha$ -Pinen weist einen Tagesgang auf, der mittags ein Maximum erreicht.



**Abbildung 3.11:** Mittlere Tagesgänge für den Zeitabschnitt B. Aufgetragen ist der Mittelwert zur Tageszeit und als Fehlerbalken die Standardabweichung der Daten vom Mittelwert. Die in schwarz wiedergegebene Datenreihe ist immer der linken Ordinate und die grau wiedergegebene der rechten Ordinate zugeordnet.



**Abbildung 3.12:** Mittlere Tagesgänge für den Zeitabschnitt C. Aufgetragen ist der Mittelwert zur Tageszeit und als Fehlerbalken die Standardabweichung der Daten vom Mittelwert. Die in schwarz wiedergegebene Datenreihe ist immer der linken Ordinate und die grau wiedergegebene der rechten Ordinate zugeordnet.

Die erhöhten  $\alpha$ -Pinen-Mischungsverhältnisse sind lokal durch die Vegetation in der Nähe des Meßortes verursacht und werden durch die Temperatur und PAR beeinflusst (siehe Kapitel 4.3). Die lokalen Emissionen von Methanol, Ethanol und Aceton sind nicht so hoch, daß sie die Verdünnung durch das Aufsteigen der planetaren Grenzschicht überlagern.

#### **Zeitabschnitt C (8. bis 15. September 2000)**

Keine der VOC weist einen wie in Zeitabschnitt B beobachteten Tagesgang mit einem Minimum gegen Mittag auf. Aufgrund der nur geringen Erhöhung der CO-Mischungsverhältnisse von 14,5 ppb gegenüber dem Zeitabschnitt B kann es sich nur um gering belastete Luftmassen handeln. Obwohl vornehmlich Luftmassen aus dem südöstlichen Sektor beobachtet werden, handelt es sich wahrscheinlich nicht um die Abgasfahne des Rhein-Main-Gebietes. Dafür sind die CO-Mischungsverhältnisse von  $129,4 \pm 30,6$  ppb zu gering. Der Transport aus dem Rhein-Main-Gebiet zum Meßort war wahrscheinlich aufgrund der stabilen Schichtung erschwert. Insbesondere wurden wie auch im Zeitabschnitt B keine Talwindssysteme beobachtet. Da die Emissionsraten aus Pflanzen eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, werden für das ausschließlich aus biogenen Quellen entstammende  $\alpha$ -Pinen tagsüber die höchsten Mischungsverhältnisse gefunden. Im Zeitabschnitt C wurden Luftmassen des regionalen Hintergrunds beobachtet.

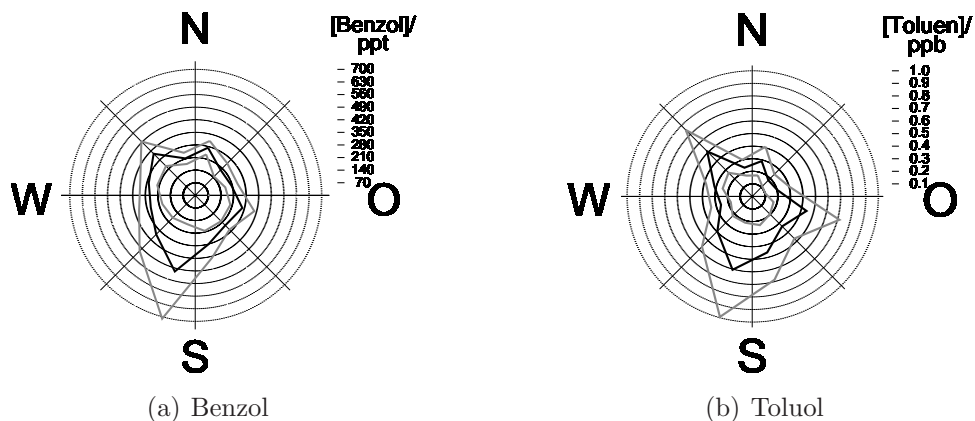


### 3.5.2 Versuch der Zuordnung der SOVOC zu bestimmten Quellen

Es wird versucht, die Quellen für die SOVOC zu identifizieren, indem die Windrichtungsabhängigkeit der Mischungsverhältnisse untersucht wird, eine Korrelationsanalyse und eine Clusteranalyse durchgeführt werden.

#### Windrichtungsabhängigkeit

Die Abhängigkeit der SOVOC-Mischungsverhältnisse von der Windrichtung sind in Abbildung 3.14 und Abbildung 3.13 dargestellt.



**Abbildung 3.13:** Benzol und Toluol Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von der Windrichtung. Es sind die Daten des gesamten Meßzeitraums dargestellt. Zusätzlich ist in grau für jedes Windrichtungssegment die Standardabweichung vom Mittelwert eingezeichnet.

**Tabelle 3.6:** Für verschiedene SOVOC und VOC sind die Windrichtungssegmente in denen ein erhöhtes (+) bzw. ein deutlich erhöhtes (++) Mischungsverhältnis gefunden wurde, gekennzeichnet.

Substanzname	15°	45°	75°	105°	135°	165°	195°	225°	255°	285°	315°	345°
α-Pinen	+		++	+		+	+		+			
Acetaldehyd				+			++					
Aceton	+			+		++	+		+			
Methylvinylketon	+			+		++	+		+			
Methanol	+			+		++	+		+			
Ethanol	+			+		+	++					
Benzol	+			+			++					+
Toluol	+			++			++					+

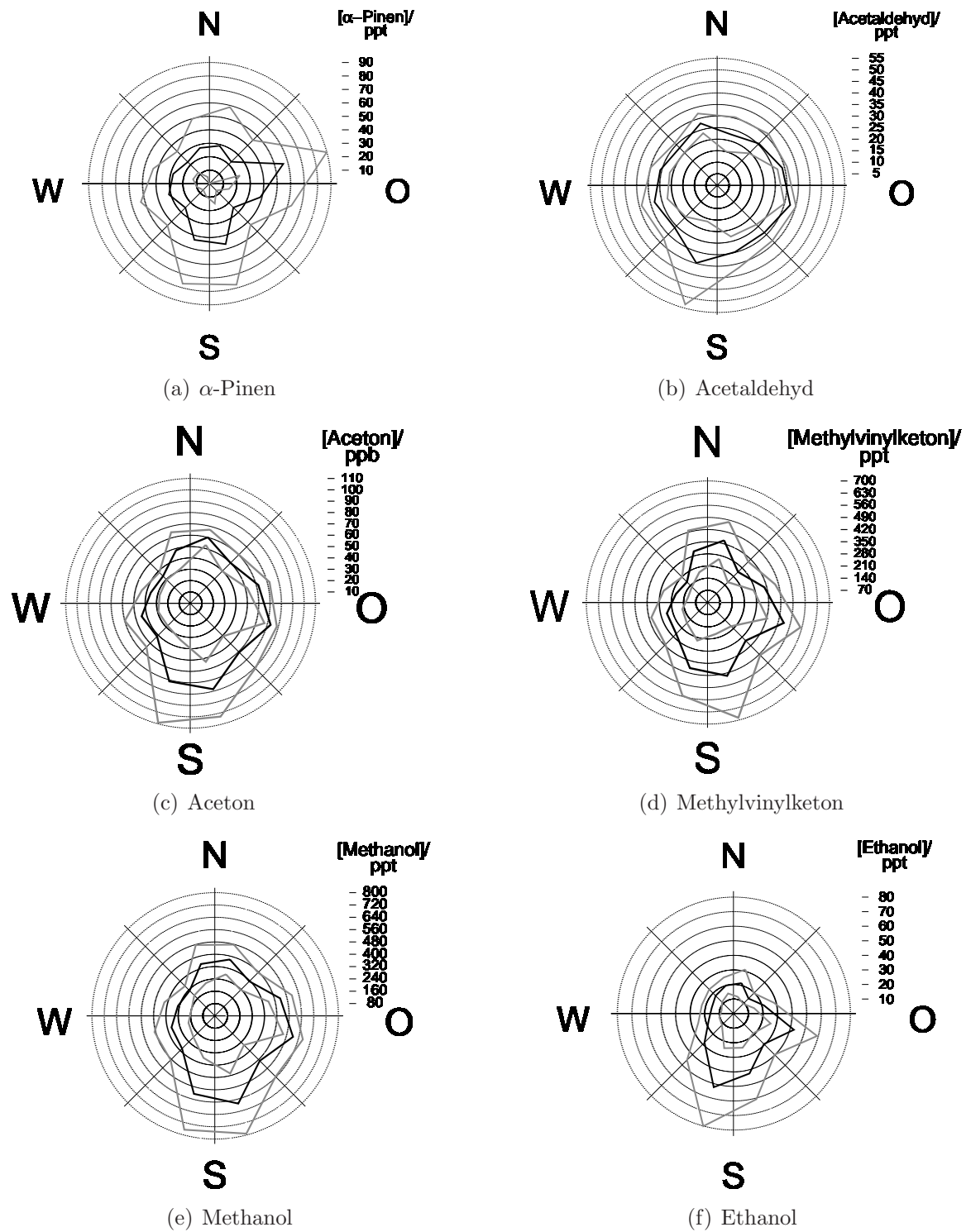


Abbildung 3.14:  $\alpha$ -Pinen, Acetaldehyd, Aceton, Methylvinylketon, Methanol und Ethanol Mischungsverhältnis in Abhängigkeit von der Windrichtung. Es sind die Daten des gesamten Meßzeitraums dargestellt. Zusätzlich ist in grau für jedes Windrichtungssegment die Standardabweichung vom Mittelwert eingezeichnet.

Zusätzlich ist noch die einfache Standardabweichung der Meßdaten jedes Windrichtungssegmentes angegeben. In Tabelle 3.6 ist aufgeführt, welche SOVOC bzw. VOC in welchen Windrichtungssektoren erhöhte Mischungsverhältnisse aufwiesen. Aufgrund der in Tabelle 3.6 aufgeführten Erhöhung der Mischungsverhältnisse einzelner SOVOC oder VOC kann eine Einteilung verschiedene Gruppen vorgenommen werden.  $\alpha$ -Pinen bildet mit erhöhten Mischungsverhältnissen in den Sektoren  $75^\circ$ ,  $165^\circ$  und  $195^\circ$  eine Gruppe für sich.

Eine weitere Gruppe bilden die SOVOC Aceton, Methylvinylketon und Methanol, die ein deutlich erhöhtes Mischungsverhältnis in den Sektoren  $15^\circ$ ,  $105^\circ$ ,  $165^\circ$ ,  $195^\circ$  und  $255^\circ$  aufweisen.

Benzol und Toluol weisen erhöhte Mischungsverhältnisse in den Sektoren  $15^\circ$ ,  $105^\circ$ ,  $195^\circ$  und  $345^\circ$  auf und bilden die nächste Gruppe.

Ethanol und Acetaldehyd sind keiner Gruppe eindeutig zuzuordnen. Die größte Ähnlichkeiten besitzen sie mit den anderen SOVOC.

### Korrelationsanalyse

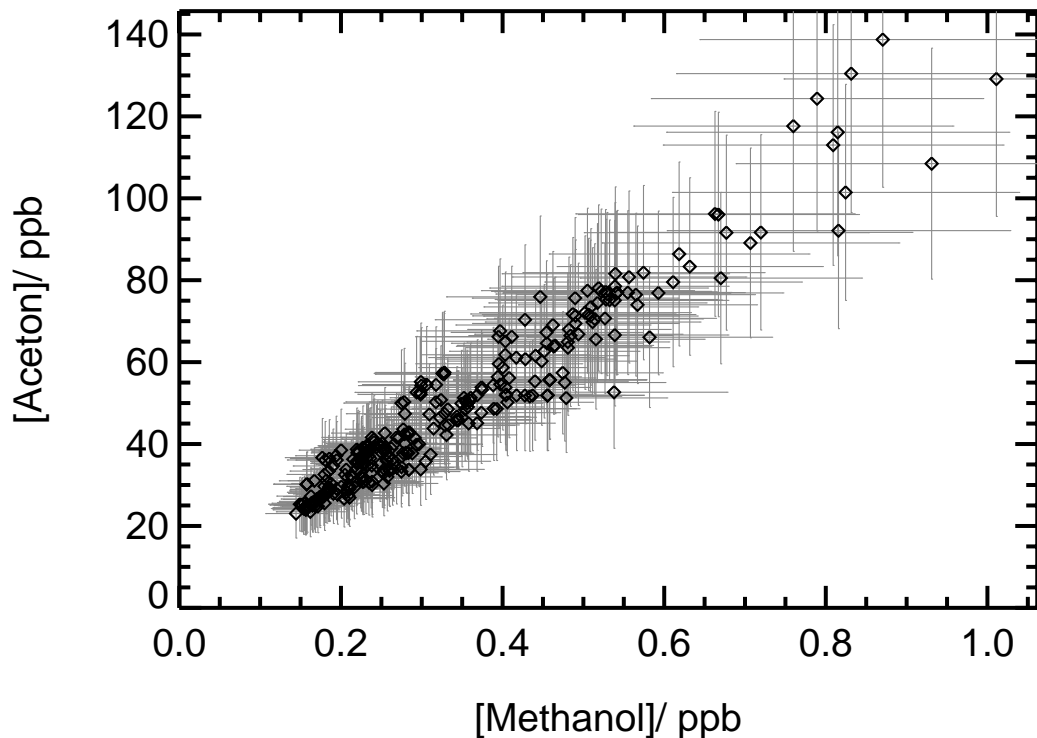
Die Korrelationsanalyse erfolgt durch eine Rangkorrelation nach Kendall (siehe Anhang C). Der Rangkorrelationskoeffizient  $\tau$  nach Kendall [Hartung et al. (1999)] nimmt Werte zwischen -1 und 1 an. Dieser nimmt, anders als der Korrelationskoeffizient bei einer linearen Korrelation, nicht nur bei streng linearem Zusammenhang zwischen den zu untersuchenden Merkmalen x und y den Wert 1 an, sondern auch dann, wenn die Beobachtungen monoton wachsend sind. Dies ist der Fall, da der Rangkorrelationskoeffizient nicht auf tatsächlich interpretierbaren Zahlenabständen, sondern auf Rangzahlen beruht. Alle ausgewerteten Substanzen der Meßreihe werden untereinander korreliert. Die Korrelationsmatrix ist in Tabelle 3.7 wiedergegeben. Als Beispiele für zwei Zeitreihen von Substanzen, die eine hohe Korrelation aufweisen, sind in Abbildung 3.15 die von Methanol und Aceton dargestellt. Die Zeitreihen von Methanol und  $\alpha$ -Pinen weisen keine Korrelation auf wie Abbildung 3.16 zu entnehmen ist.

Die Korrelationsanalyse zeigt, daß es vier Gruppen gibt. Die erste Gruppe besteht aus den Substanzen 3-Pentanon, 2-Butanon, Aceton, Methanol, Methylvinylketon, Butanal, Ethanol, 2-Propanol und 2-Pentanon. Die zweite Gruppe besteht aus den Substanzen Toluol, 2-Methylbutanal und Benzol. Die dritte Gruppe besteht aus 2-Propenal, Acetaldehyd und Propanal und die letzte aus Camphen,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Isopren. Limonen und 3-Methylbutanal sind keiner Gruppe zuzuordnen. Das Limonen, das eindeutig biogenen Ursprungs ist, ist mit Camphen,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Isopren nicht korreliert.

### Clusteranalyse

Die Korrelationsanalyse hat gezeigt, daß einige Substanzen untereinander gut korreliert sind, andere wiederum nicht. Um eine bessere Interpretation der Daten zu ermöglichen,



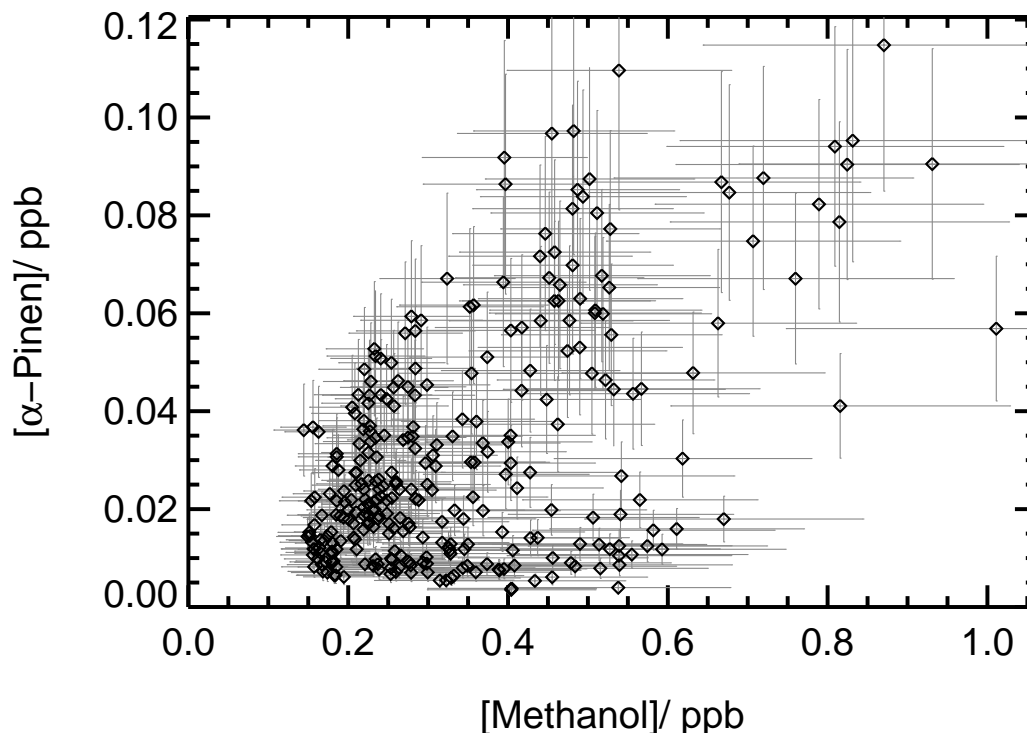


**Abbildung 3.15:** Korrelation der Mischungsverhältnisse von Methanol und Aceton. Es werden die Daten der gesamten Zeitreihe benutzt.

wird der gesamte Datensatz einer Clusteranalyse unterzogen. Die Clusteranalyse [Einax *et al.* (1997)] ist eine Methode, die es ermöglicht, Strukturen innerhalb von Daten zu finden und graphisch aufzuarbeiten. Es handelt sich um eine Methode der Mustererkennung, die kein a priori Wissen benötigt und einbeziehen kann. Die Clusteranalyse wurde z.B. von Kavouras *et al.* (2001) genutzt, um die Quellen von städtischem organischem Aerosol mit aliphatischen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu identifizieren.

Es wurde eine häufende hierarchische Methode der Clusterung benutzt. Diese ist im Detail im Anhang D dargestellt. In Abbildung 3.17 ist die graphische Darstellung der Ergebnisse, das Dendrogramm, wiedergegeben.

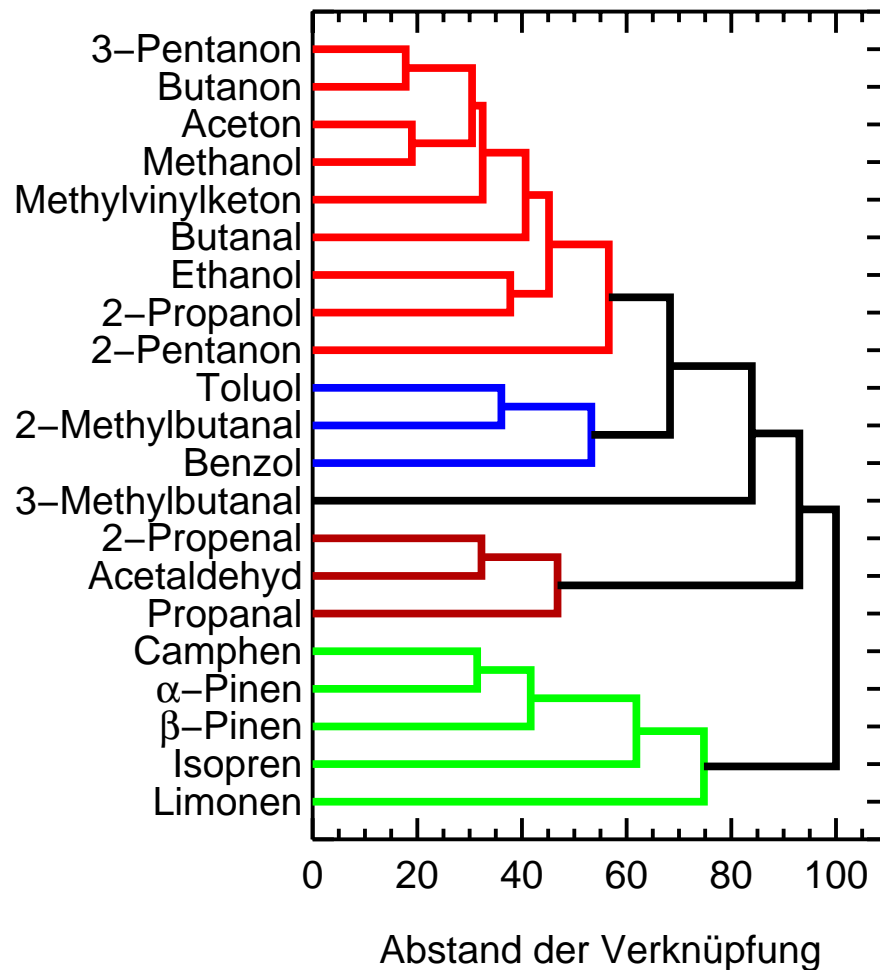
Das Dendrogramm ist wie folgt zu interpretieren: Auf der Abszisse sind die einzelnen Substanzen aufgeführt. Als Ordinate ist der Abstand der Verknüpfung wiedergegeben. Zur Bestimmung des Abstands der Verknüpfung wurde hier der Abstand nach Euklid benutzt (siehe Anhang D). Je kleiner der Abstand der Verknüpfung ist, desto ähnlicher sind sich die beiden Datenreihen, die man vergleicht. In diesem Fall werden die zeitlichen Entwicklungen der Mischungsverhältnisse untersucht. Zwei SOVOC, VOC oder Cluster von SOVOC oder VOC sind durch Linien verbunden, wobei die vertikale Linie den Abstand der Verknüpfung repräsentiert. Ausgehend von Camphen sieht man, daß bei einem Abstand der Verknüpfung von etwa 30, Camphen mit  $\alpha$ -Pinen verknüpft ist. Diese beiden Substanzen sind nun miteinander verbunden und bilden einen Cluster. Der Abstand der Verknüpfung wird nun vom Cluster aus zu anderen VOC oder SOVOC angegeben.



**Abbildung 3.16:** Korrelation der Mischungsverhältnisse von Methanol und  $\alpha$ -Pinen. Es werden die Daten der gesamten Zeitreihe benutzt.

Das Dendrogramm in Abbildung 3.17 weist vier große Cluster auf, die farblich gekennzeichnet sind. Diese durch unterschiedliche Farben verdeutlichte Einteilung ist nicht Ergebnis der Clusteranalyse an sich, sondern bereits Interpretation des vorliegenden Dendrogramms. Camphen,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Isopren und Limonen sind in einem Cluster, wobei jedoch der Abstand der Verknüpfung zu Limonen sehr groß ist.  $\alpha$ -Pinen weist einen geringeren Abstand der Verknüpfung zu Limonen auf, als zu allen anderen SOVOC und VOC. Die anderen Cluster sind identisch zu den Gruppen, wie sie aus der Korrelationsanalyse gefunden wurden. Jedoch ist als Information nun der Abstand der Verknüpfung bekannt. So fällt auf, daß der Cluster, der Methanol enthält, einen geringeren Abstand der Verknüpfung zum Cluster der anthropogenen Substanzen aufweist als zum Cluster der Acetaldehyd enthält und zum Cluster, der die biogenen VOC beinhaltet. 3-Methylbutanal ist keinem Cluster zugeordnet.

Über die in Abbildung 3.17 farbig dargestellten Cluster läßt sich mit zusätzlichem Wissen folgende Aussagen machen: Die VOC des in Abbildung 3.17 grün dargestellten Clusters sind eindeutig biogenen Ursprungs. Die Quellen dieser Substanzen sind bekannt. Benzol, Toluol besitzen eindeutig anthropogene Quellen und ihr Cluster ist in Abbildung 3.17 blau markiert. Die anderen beiden Cluster sind nicht so eindeutig zuzuordnen. Über den Cluster, der Methanol enthält (rot markiert), können aufgrund der anderen in diesem Cluster enthaltenen Substanzen einige Schlüsse gezogen werden. Methylvinylketon ist Abbauprodukt der Isopren-Oxidation [Aschmann und Atkinson (1994)]. Aceton besitzt sowohl



**Abbildung 3.17:** Dendrogramm aller ausgewerteten Substanzen (siehe Anhang D). Je geringer der Abstand der Verknüpfung zweier Substanzen oder Cluster ist, desto ähnlicher sind sich die Datenreihen dieser beiden Substanzen oder Cluster.

biogene (siehe Kapitel 4) als auch anthropogene Quellen [Goldstein und Schade (2000)] und ist ein Abbauprodukt von  $\alpha$ -Pinen [Reissell et al. (1999)]. Anthropogene und biogene Quellen (siehe Kapitel 4) besitzt auch Ethanol. Dieser in Abbildung 3.17 rot dargestellte Cluster kann nicht eindeutig einer Quelle zugeordnet werden. In diesem Cluster sind Substanzen enthalten, die anthropogene und biogene Quellen besitzen, sowie Abbauprodukte atmosphärisch-chemischer Prozesse. Aufgrund der Ergebnisse von Benning (1998) kann auch der in braun dargestellte Cluster, der Acetaldehyd enthält, nicht eindeutig einer Quelle zugeordnet werden.

Über die Clusteranalyse hinausgehend wurde versucht, die Zeitreihen der SOVOC-Mischungsverhältnisse als Linearkombination von verschiedenen Substanzen darzustellen, wie Goldstein und Schade (2000) es für Aceton durchgeführte. Mit dieser Analyse gelang es nicht, die Beiträge der einzelnen Quellen zum Mischungsverhältnis der SOVOC zu ermitteln. Ursache hierfür ist, daß nur Substanzen mit unterschiedlicher atmosphäri-



scher Lebensdauer zur Verfügung stehen (siehe Kapitel 1.2.2). So können die langlebigen SOVOC nur mit den kurzlebigen anthropogenen VOC Benzol oder Toluol und den sehr kurzlebigen VOC biogenen Ursprungs, wie z.B.  $\alpha$ -Pinen, verglichen werden.

### 3.6 Zusammenfassung

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte System zur Bestimmung der Konzentrationen von SOVOC ist feldmeßtauglich.

Während der Feldkampagne auf dem Kleinen Feldberg (Taunus) wurden die Mischungsverhältnisse der SOVOC Methanol, Ethanol, Acetaldehyd und Aceton bestimmt. Der gemessene Median beträgt 282 ppt (Methanol), 19 ppt (Ethanol), 26 ppt (Acetaldehyd) und 41 ppb (Aceton).

Es wurde gezeigt, daß sich die SOVOC anhand der vorliegenden Daten nicht einer eindeutigen Quelle – anthropogen oder biogen – zuordnen lassen. Der Zeitverlauf der Konzentrationen der SOVOC ist vielmehr geprägt durch eine Überlagerung der Emission aus anthropogenen und biogenen Quellen und der Produktion durch atmosphärisch-chemische Prozesse.

# Kapitel 4

## Messungen von kurzkettigen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen an der Pflanzen Expositionskammer

Seit einigen Jahren gibt es Algorithmen, die die Emissionsraten von Isopren und den Monoterpenen vereinfacht als Funktion von Temperatur und Lichtintensität beschreiben. Die Forschung der vergangenen Jahre hat jedoch gezeigt, daß diese Modellvorstellungen der biogenen Emission nicht ausreichend sind [*Wildt* (2001)], da neben den Variablen Temperatur und Lichtintensität zusätzliche Größen die Emissionsraten der VOC beeinflussen. Diese werden unter dem Begriff Streß zusammengefaßt. Es sind eine Reihe von Stressoren für die Pflanzen bekannt, z.B. Wassermangel, mechanische Beanspruchung, Verletzung, Herbivorenbefall, Nährstoffmangel, extreme Temperaturen, erhöhte Ozon-Konzentrationen sowie Überflutung der Wurzeln. Der Einfluß der einzelnen Stressoren auf die Emissionsraten kann bisher nicht quantifiziert und daher nicht in Algorithmen berücksichtigt werden.

Im Forschungszentrum Jülich stehen drei Pflanzenkammern für Experimente zur Charakterisierung der Emissionen von VOC aus Pflanzen zur Verfügung. In Experimenten ist es möglich, alle wichtigen äußeren Größen, die die Stoffwechseleigenschaften der Pflanze beeinflussen, zu überwachen. Es besteht zudem die Möglichkeit, gezielt und unabhängig voneinander einzelne Größen, insbesondere Temperatur oder PAR zu variieren, um deren Einfluß auf die Emissionen zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an der Pflanzenkammer folgende Experimente durchgeführt:

- Bestimmung der Emissionsraten von SOVOC aus einer Birke und Beschreibung der Emissionsraten als Funktion von Temperatur und PAR.
- Untersuchung, ob die Emission von Produkten der Reaktionsfolge der LOX dazu herangezogen werden können, die Aktivität des Enzyms der Lipoxygenase zu



ist, und es besitzt eine inerte Oberfläche. Eine schematische Darstellung einer Pflanzenkammer ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die Glaszylinder weisen eine Reihe von seitlichen Flanschen auf, die zur Gasversorgung und Durchführung von Meßleitungen dienen. Nach oben hin sind die Zylinder durch Glashauben verschlossen, die eine Durchführung für das Rührwerk besitzen. Das Rührwerk (IKA RW 20, *Jahnke & Kunkel*) treibt einen aus Teflon (Polytetrafluorethylen, PTFE) gearbeiteten Ventilator an, der eine homogene Durchmischung des Gasvolumens sicherstellt und den Grenzflächenwiderstand an den Blättern der Pflanze reduziert. An der Oberfläche der Blätter gibt es eine Schicht, in der die molekulare Diffusion den Transport dominiert. Daher ist der Transport gegenüber dem turbulenten Transport reduziert und man spricht vom Grenzflächenwiderstand. Aufgrund der durch den Ventilator erzeugten Turbulenz wird die Schicht der molekularen Diffusion an der Oberfläche der Blätter aufgebrochen. Der Transport findet nun durch turbulente Diffusion bis hin zur Blattoberfläche statt. Die Glaszylinder sind unten durch einen inerten lichtundurchlässigen Boden aus Teflon (PTFE) verschlossen. Der Sproß der Pflanzen wird beim Ein- und Ausbau der Pflanzen durch Flansche in der Bodenplatte geführt. Die Flansche werden durch geschlitzte und zweigeteilte Scheiben aus Teflon (PTFE), die in der Mitte jeweils eine Aussparung für

**Tabelle 4.1:** Meßgrößen, die an der Pflanzenkammer gemessen werden

Größe	Meßprinzip	Zeitauflösung	Meßgerät
<b>Gasphasenanalytik</b>			
[H <sub>2</sub> O]	Taupunktspiegel	10 min <sup>†</sup>	MTS MK1 ( <i>Watz</i> )
[CO <sub>2</sub> ]	IR -Absorption	10 min <sup>†</sup>	URAS 10E ( <i>Harman &amp; Braun</i> )
[ΔCO <sub>2</sub> ] <sup>‡</sup>	IR -Absorption	10 min <sup>†</sup>	Binos 100 ( <i>Rosemount</i> )
[ΔH <sub>2</sub> O] <sup>‡</sup>	IR - Absorption	10 min <sup>†</sup>	Binos 100 ( <i>Rosemount</i> )
[O <sub>3</sub> ]	UV - Absorption	10 min <sup>†</sup> 10 min <sup>†</sup>	1008-RS ( <i>Dasibi</i> ) TE 49 ( <i>Thermo Env. Inst.</i> )
[NO]	Chemilumineszenz	10 min <sup>†</sup>	CLD 770 AL PPT ( <i>Ecophysics</i> )
[VOC <sub>Terpen</sub> ]	GC-MS	1 h	vgl. <i>Heiden</i> (1995) ( <i>Gerstel</i> )
[VOC <sub>SOVOC</sub> ]	GC-MS	1 h	siehe Kapitel 2 ( <i>Gerstel</i> )
<b>Temperatur und PAR</b>			
PAR		10 min <sup>†</sup>	Quantum ( <i>Licor</i> )
T <sub>Kammer</sub>	Thermoelement	10 min <sup>†</sup>	NiCrNi Thermoelement ( <i>Philips</i> )
T <sub>Blatt</sub>	Thermoelement	10 min <sup>†</sup>	NiCrNi Thermoelement ( <i>Philips</i> )
<b>Nährlösungssystem</b>			
pH-Wert	pH-Elektrode	10 min <sup>†</sup>	pH-Elektrode ( <i>Conducta</i> )
[O <sub>2</sub> ]	O <sub>2</sub> -Elektrode	10 min <sup>†</sup>	O <sub>2</sub> -Elektrode ( <i>WTW EO 196-1,5</i> )
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	Photometrie	10 min <sup>†</sup>	Spektrophotometer U11 ( <i>Hitachi</i> )

<sup>†</sup> Die Datenaufnahme erfolgt in Zeitintervallen von 10 min. Es handelt sich um Mittelwerte, die aus den mit einer höheren Zeitauflösung aufgenommenen Daten des jeweiligen Meßgerätes bestimmt werden.

<sup>‡</sup>  $[\Delta CO_2] = [CO_2]_{\text{Ausgang}} - [CO_2]_{\text{Eingang}}$  und  $[\Delta H_2O] = [H_2O]_{\text{Ausgang}} - [H_2O]_{\text{Eingang}}$

den Stengel besitzen, verschlossen. Den Pflanzen wird nach dem Einbau zwei Tage lang Zeit gelassen, sich an die veränderten Umweltbedingungen zu gewöhnen, bevor mit den Experimenten begonnen wird.

Die Kammer wird kontinuierlich mit einem durch Massenflußregler (MFC, *Brooks Instruments*) geregelten konstanten Luftstrom gereinigter Außenluft gespült. Die Aufarbeitung der Außenluft erfolgt durch einen adsorptiven Lufttrockner (KEA 70, *Ecosorb, Zander*) und einen nachgeschalteten Palladium-Katalysator ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,5% Pd, *Hüls*), der auf  $450^\circ\text{C}$  geheizt wird. Der Taupunkt der gereinigten Außenluft am Eingang der Kammer beträgt ca.  $-18^\circ\text{C}$ , und die Mischungsverhältnisse der VOC, des Ozons und der Stickoxide liegen unter den Nachweisgrenzen der analytischen Geräte.

Die Flüsse der gereinigten Außenluft, die durch die Pflanzenkammer fließen, müssen den jeweiligen experimentellen Bedingungen angepaßt werden. Bei zu geringem Luftfluß durch die Kammer kann es zu einer Verarmung von  $\text{CO}_2$  durch die Aufnahme und zum Auskondensieren von Wasser durch die Transpiration der Pflanze kommen. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Kammer entspricht in etwa der der Außenluft. Der Wassergehalt in der Kammer schwankt je nach Transpiration der Pflanze. Der Luftfluß durch die Kammer ist typischerweise  $70\text{-}140\text{ L min}^{-1}$  für die beiden großen und ca.  $20\text{ L min}^{-1}$  für die kleine Kammer. Dies führt zu Aufenthaltszeiten der Luft von 7-20 min in den Pflanzenkammern. Die gesamten Aufbauten befinden sich in separat temperierten Kammern (*Hühren*).

Das Nährlösungssystem zur Nährstoffversorgung der Pflanzen, die in Nährlösung wachsen, besteht aus metallischen Gefäßen, die 120 L Nährlösung aufnehmen können und einer Durchfluß-Meßstrecke, die der Überwachung der Nährlösung dient. Die Nährlösung wird durch ständiges Umpumpen (Kreispumpe 1022, *Eheim*) homogen durchmischt. In der Durchflußmeßstrecke wird die Nährlösungstemperatur, der pH-Wert, die Sauerstoff- und Nitrat-Konzentration bestimmt. Bei Unterschreiten vorgegebener Grenzwerte wird automatisch die entsprechende Komponente zudosiert. Im Detail ist das System bei *Rockel* (1997) beschrieben.

Der physiologische Zustand der Pflanze wird anhand der Transpirationsrate und Netto-Photosyntheserate überwacht. Dazu ist es notwendig, die Wasserdampf- und Kohlendioxid-Konzentration und deren Differenzen zwischen Aus- und Eingang der Pflanzenkammer zu bestimmen. Neben diesen Standard-Messungen werden eine ganze Reihe von weiteren Größen in der Gasphase gemessen.

In Tabelle 4.1 ist die zur Zeit an der Pflanzenkammer vorhandene Meßtechnik zusammengestellt und alle Größen, die in der Gasphase und der Nährlösung bestimmt werden können, sind aufgelistet.

## 4.2 Auswertung

### 4.2.1 Bestimmung der Blattfläche

Die einseitige Blattfläche ( $A^P$ ) ist die Gesamtfläche einer Blatt-Seite. Diese wird bei allen in einem Versuch untersuchten Pflanzen vor und nach einem Experiment bestimmt. Die

Blattfläche wird vor dem Experiment für Pflanzen mit bis zu etwa 100 Blättern durch Abzeichnen der Kontur der Blätter auf Transparentpapier mit wohl definiertem Papiergewicht, Ausschneiden und Wägung bestimmt. Nach dem Experiment wird die Blattfläche bei Pflanzen, die für weitere Versuche nicht mehr benötigt werden, durch Abpflücken der Blätter, Kopieren, Einscannen und anschließendem Auszählen der schwarzen Pixel mit einem Computerprogramm gewonnen. Die Blattfläche während des Experiments wird dann durch lineare Interpolation bestimmt. Tatsächlich ist die Zunahme nicht linear sondern exponentiell [Rockel (1997)]. Für eine Versuchsdauer von bis zu 3 Wochen ergibt sich ein Fehler von maximal 7%. Der Fehler der Bestimmung der Blattfläche wird auf maximal  $\sigma(A^P) = 10\%$  geschätzt. Die Blattfläche und der Luftfluß durch die Kammer werden als Normierungsgrößen zur Berechnung der Emissionsrate herangezogen (siehe Kapitel 4.2.2). Zur Bewertung des Fehlers der Blattfläche muß daher dieser Fehler mit dem Fehler der Konzentrations-Bestimmung (14.6%) und der Genauigkeit der Flußmessung (3%) verglichen werden. Wird der Fehler der Blattflächen-Bestimmung auf 7% verkleinert, so verbessert sich die Genauigkeit der Emissionsrate um 1,5% auf 16.4%. Bei schnell wachsenden Pflanzen (z.B. Sonnenblume) ist eine weitere Reduktion des Fehlers der Blattfläche nur mit sehr großem Aufwand möglich<sup>1</sup>. Die gewonnene höhere Genauigkeit der Emissionsrate rechtfertigt diesen Aufwand jedoch nicht. So beträgt der Fehler der Emissionsrate 15,2%, wenn die Blattfläche auf 3% genau bekannt ist. Bei langsam wachsenden Pflanzen ist der Fehler der Blattflächen-Bestimmung deutlich kleiner als 10%.

### 4.2.2 Bestimmung der Emissionsraten

Verschiedene Prozesse können zu einer Änderung der SOVOC- und VOC-Kammerausgangs- gegenüber der Kammereingangskonzentration in der Pflanzenkammer führen:

- Produktionsprozesse:
  - Emission durch Pflanzen
  - Produktion durch Gasphasenreaktionen anderer von den Pflanzen emittieren VOC
- Destruktionsprozesse
  - Deposition an der Innenoberfläche der Pflanzenkammer
  - Photolyse
  - Reaktionen in der Gasphase
  - Aufnahme durch Pflanzen

Für die Berechnung der Emissionsraten von Spurengasen  $\Phi_i^P$  aus Pflanzen muß die Konzentration der Spurengase am Ein- und Ausgang der Pflanzenkammer bestimmt werden. Da es sich um einen kontinuierlich durchmischten Reaktor handelt, entspricht die

---

<sup>1</sup>Um die Blattfläche während des Verlaufs des Experiments bestimmen zu können, muß in einer zweiten Kammer das Experiment mit anderen Pflanzen nachgefahren und an diesen regelmäßig die Blattfläche bestimmt werden.

Konzentration am Ausgang der Kammer der Konzentration im Inneren. Es gilt also  $[i]^{\text{Innen}} = [i]^{\text{Ausgang}}$ . Für die Bilanzgleichung einer Substanz  $i$  in der Pflanzenkammer ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} \frac{d[i]^A}{dt} = & \underbrace{-\frac{F}{V} \cdot ([i]^A - [i]^E)}_{\text{Verdünnung}} + \underbrace{\frac{\Phi_i^P \cdot A^P}{V}}_{\text{Pflanze}} - \underbrace{\frac{\Phi_i^W \cdot A^W}{V}}_{\text{Wand}} \\ & + \underbrace{\sum k_l \cdot [l]^A \cdot [Ox]}_{\text{Gasphasenproduktion}} - \underbrace{\sum k_i \cdot [i]^A \cdot [Ox]}_{\text{Gasphasendestruktion}} - \underbrace{j_i \cdot [i]^A}_{\text{Photolyse}} \end{aligned} \quad (4.1)$$

- $V$  = Volumen der Pflanzenkammer  
 $F$  = Fluß durch die Pflanzenkammer  
 $[i]^A$  = Mischungsverhältnis der Substanz  $i$  am Ausgang der Pflanzenkammer  
 $[i]^E$  = Mischungsverhältnis der Substanz  $i$  am Eingang der Pflanzenkammer  
 $[l]^A$  = Mischungsverhältnis der Vorläufer der Substanz  $i$  am Ausgang der Pflanzenkammer  
 $\Phi_i^P$  = Fluß der Substanz  $i$  in oder aus der Pflanze  
 $A^P$  = Einseitige Blattfläche der Pflanze  
 $\Phi_i^W \cdot A^W$  = Wandverluste  
 $k_i$  = Reaktionskonstante der Substanz  $i$  mit Oxidantien (OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>)  
 $[Ox]$  = Konzentration der Oxidantien (OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>) in der Pflanzenkammer  
 $j_i$  = Photolysefrequenz der Substanz  $i$

Im Fall des quasistationären Zustands, also  $\frac{d[i]}{dt} = 0$ , ergibt sich der Fluß der Substanz  $i$  nach Gleichung 4.2:

$$\begin{aligned} \Phi_i^P = & \frac{F}{A^P} \cdot ([i]^A - [i]^E) + \frac{\Phi_i^W}{A^P} \cdot A^W + \sum \frac{[i]^A}{A^P} \cdot k_i \cdot [Ox] \cdot V \\ & + \frac{[i]^A}{A^P} \cdot j_i \cdot V - \sum \frac{[l]^A}{A^P} \cdot k_j \cdot [Ox] \cdot V \end{aligned} \quad (4.2)$$

**Wandraten** In dieser Arbeit wurde die Destruktion von SOVOC durch Deposition auf der Wand für eine Reihe von SOVOC in einem Experiment bestimmt. Dazu wurde der befeuchtete Kalibrationsstandard mit SOVOC-Mischungsverhältnissen von einigen wenigen ppb (siehe Kapitel 2.4.1) mit einem Fluß von 15 L min<sup>-1</sup> durch die leere Pflanzenkammer (V=1500 L) geleitet. Die Deposition an der Wand wurde bestimmt, indem die Mischungsverhältnisse der SOVOC am Ein- und Ausgang der Kammer analysiert wurden. Die Ergebnisse des Experiments sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben.

In dieser Arbeit wurden in der unbeleuchteten Kammer keine Verluste beobachtet. Verluste durch Deposition an der Wand sind daher vernachlässigbar. Zu diesem Ergebnis kamen auch *Schuh et al.* (1996) und *Heiden* (1995) für Monoterpene und länger-kettige Alkohole und Aldehyde (> C<sub>6</sub>). Der Term  $\frac{\Phi_i^W}{A^P} \cdot A^W$  kann daher in Gleichung 4.2 vernachlässigt werden.

**Photolyse und Reaktion mit OH** In einem zweiten Experiment wurde die Destruktion durch Photolyse, Produktion und Destruktion von SOVOC durch Gasphasenreaktionen mit OH bestimmt. Dazu wurde analog zur Bestimmung der Wandraten der befeuchtete Kalibrationsstandard mit SOVOC-Mischungsverhältnissen von einigen wenigen



**Tabelle 4.2:** Verluste von SOVOC an der Wand der Pflanzenkammer ( $T_{Kammer} = 25^\circ\text{C}$ ) und durch Photolyse ( $T_{Kammer} = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{PAR} = 800\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Der Gasfluß durch die Kammer betrug ( $15 \text{ L min}^{-1}$ ) bei einem Kammervolumen von (1500 L). Positive Werte geben Produktion, negative Werte Destruktion an. Die Reproduzierbarkeit des Systems liegt bei 5%. Daher sind alle Effekte, die kleiner sind als 7%, zu vernachlässigen.

Substanzname	Deposition auf der Wand/ %	Gasphasenreaktionen und Photolyse/ %
Methanol	1,7	-9,5
Ethanol	3,0	-2,4
Acetaldehyd	12,0	23,3
Aceton	9,8	21,9
Methacrolein	0,5	4,9
Methylvinylketon	8,2	19,0
Isopren	—	-31,1
$\alpha$ -Pinen	—	-14,4

ppb mit einem Fluß von  $15 \text{ L min}^{-1}$  durch die leere Pflanzenkammer ( $V=1500 \text{ L}$ ) geleitet. Die Aufenthaltszeit beträgt etwa 100 min und ist damit deutlich länger als die in den Experimenten mit Pflanzen (etwa 20 min). Die Verluste durch Photolyse sowie Destruktion und Produktion durch Gasphasenprozesse können nur gemeinsam bestimmt werden, indem die Mischungsverhältnisse am Ausgang mit und ohne Beleuchtung analysiert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Schuh et al.* (1996) und *Heiden* (1995) wurde in diesem Experiment aufgrund der langen Aufenthaltszeit eine Destruktion von Isopren und  $\alpha$ -Pinen in der beleuchteten Kammer beobachtet. Da eine Photolyse von  $\alpha$ -Pinen und Isopren vernachlässigt werden kann, muß dieser Verlust durch Gasphasenreaktionen verursacht worden sein. Die Ozon- und  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse lagen in diesen Experimenten unterhalb der Nachweisgrenze der Meßgeräte. Als einziger Reaktionspartner kommt daher OH in Frage, das möglicherweise eine Wandquelle in der Kammer besitzt. Die aus der Abnahme der Mischungsverhältnisse berechnete OH-Radikalkonzentration beträgt für beide Substanzen übereinstimmend  $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . Berechnet man mit dem aus der Destruktion von Isopren und  $\alpha$ -Pinen bestimmten Wert für die OH-Konzentration die Verluste von Isopren und  $\alpha$ -Pinen für typische Bedingungen während eines Experiments (z.B. 23 min in Kapitel 4.3), so resultieren daraus vernachlässigbare Verluste durch die Reaktion mit OH-Radikalen.

Die Produktion von Methacrolein und Methylvinylketon kann zum Teil durch Produktion aus dem Abbau von Isopren erklärt werden. Detailliertere Studien stehen jedoch noch aus. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann für Methanol und Ethanol keine Produktion oder Destruktion durch Gasphasenprozesse gefunden werden. Für Acetaldehyd und Aceton wird eine Produktion durch Gasphasenprozesse gefunden. Ist die Emission von Aceton oder Acetaldehyd groß gegenüber der Emission der Monoterpene und Isopren, so kann die gefundene Produktion durch Gasphasenreaktionen für die Bedingungen während der

Experimente mit Pflanzen vernachlässigt werden. Detailliertere Studien über das Verhalten der SOVOC Acetaldehyd und Aceton in der leeren Kammer stehen jedoch noch aus. In zukünftigen Experimenten mit Pflanzen soll die Reaktion mit OH-Radikalen z.B. durch Zudosierung von CO zur Kammerluft verhindert werden, so daß eine Gasphasenproduktion von SOVOC nicht mehr stattfinden kann. Dazu muß jedoch zuerst der Einfluß von CO auf die Pflanze untersucht werden.

**Ozon** Bei Experimenten, in denen die Pflanze mit erhöhten Ozon-Mischungsverhältnissen exponiert wird, kann der Verlust der SOVOC durch eine Reaktion pseudo-erster Ordnung genähert werden, da die Ozon-Mischungsverhältnisse als konstant angesehen werden können.

$$[i]^A = [i]_0^A \cdot e^{-k_i \cdot [O_3] \cdot t} \quad (4.3)$$

In einem in dieser Arbeit beschriebenen Experiment wurde Weizen mit Ozon-Mischungsverhältnissen von 150 ppb exponiert (siehe Kapitel 4.4). Die SOVOC besitzen in der Kammer typischerweise Mischungsverhältnisse im sub-ppb Bereich. In Tabelle 4.3 ist der auf einer Reaktionszeit von 5,5 min basierende Verlust einiger SOVOC und VOC in der Kammer angegeben.

**Tabelle 4.3:** Gasphasenverluste aufgrund von Reaktionen mit Ozon. Die Austauschzeit der Kammer beträgt in dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Experiment etwa 5,5 min. Dieser Wert wurde als Reaktionszeit angenommen.

Substanz	k/ $10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Verlust/ %
(Z)-3-Hexenolacetat	54,0 <sup>a</sup>	6,4
3-Buten-1-ol	4,9 <sup>c, d</sup>	0,6
2-Methyl-3-Buten-2-ol	10,0 <sup>e</sup>	1,2
(Z)-3-Hexenol	64,0 <sup>a</sup>	7,5
(E)-2-Hexenal	2,0 <sup>a</sup>	0,3
Methylvinylketon	5,8 <sup>f</sup>	0,7
(E)-2-Butenal	1,7 <sup>f</sup>	0,2
Methacrolein	1,1 <sup>g</sup>	0,1
Isopren	12,8 <sup>b</sup>	1,6
$\alpha$ -Pinen	86,6 <sup>b</sup>	10,1
Toluol	$2,3 \cdot 10^{-4}$ <sup>g</sup>	$2,8 \cdot 10^{-5}$

<sup>a</sup> Atkinson et al. (1995), <sup>b</sup> Atkinson (1997b), <sup>c</sup> Grosjean et al. (1993a), <sup>d</sup> Grosjean et al. (1993b),

<sup>e</sup> Grosjean (1995), <sup>f</sup> Grosjean und Grosjean (1998), <sup>g</sup> Atkinson (1994)

Mit Ausnahme von (Z)-3-Hexenol und (Z)-3-Hexenolacetat kann der Verlust der betrachteten SOVOC durch Ozon für die in der Kammer typischen Aufenthaltszeiten von wenigen Minuten vernachlässigt werden. In dieser Arbeit wird in dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Experiment ausschließlich (Z)-3-Hexenolacetat ausgewertet. Da jedoch nur der relative Zeitverlauf der Emissionsrate betrachtet wird, und die Ozon-Mischungsverhältnisse

über das Experiment hinweg konstant bleiben, hat der Verlust von (Z)-3-Hexenolacetat mit Ozon keine Bedeutung für die weitere Diskussion der Ergebnisse dieses Experiments. Grundsätzlich gilt jedoch, daß in Experimenten, in denen Pflanzen mit erhöhten Ozon-Mischungsverhältnissen exponiert werden, der Verlust von VOC, insbesondere der Monoterpene, Sesquiterpene, Isopren sowie auch einiger sehr reaktiver SOVOC in der Auswertung berücksichtigt werden muß. Für Experimente, in denen kein Ozon in die Kammer zugegeben wird, kann der Verlust aufgrund der Gasphasenreaktion mit Ozon vernachlässigt werden.

**NO<sub>3</sub>** Die Reaktion von VOC mit NO<sub>3</sub>-Radikalen kann für die Experimente an der Pflanzenkammer vernachlässigt werden. Wird in den Experimenten nicht gleichzeitig Ozon und NO zudosiert, ist die NO<sub>3</sub>-Radikalkonzentration zu klein, um zu meßbaren Verlusten zu führen.

Da für die in Kapitel 4.3 und Kapitel 4.5.1 diskutierten Experimente sowohl die Wandverluste  $\frac{\Phi_i^W}{A^P} \cdot A^W$ , Verluste durch Photolyse  $\frac{[i]^A}{A^P} \cdot j_i \cdot V$  und Produktion  $\sum \frac{[i]^A}{A^P} \cdot k_j \cdot [Ox] \cdot V$  und Destruktion  $\sum \frac{[i]^A}{A^P} \cdot k_i \cdot [Ox] \cdot V$  durch Gasphasenreaktionen unter den oben genannten Bedingungen vernachlässigt werden können, vereinfacht sich die Gleichung 4.2 zu:

$$\Phi_i^P = \frac{F}{A^P} \cdot ([i]^A - [i]^E) \quad (4.4)$$

Die Emissionsrate  $\Phi_i^P$  wird aus dem Kammerfluß  $F$ , der Blattfläche der Pflanze  $A^P$  und dem Mischungsverhältnis der Substanz  $i$  am Ein- ( $[i]^E$ ) und Ausgang ( $[i]^A$ ) der Pflanzenkammer berechnet. Die Mischungsverhältnisse der VOC am Ausgang der Pflanzenkammer werden kontinuierlich durch GC-MS-Messungen bestimmt. Die Mischungsverhältnisse der mit dem eingesetzten GC-MS-Systemen nachweisbaren VOC sind am Eingang der Pflanzenkammer unterhalb der Nachweisgrenze der analytischen Systeme, also kleiner als wenige ppt. Damit kann  $[i]^E$  vernachlässigt werden.

Analog zur Emissionsrate der VOC lassen sich auch die Transpirationsrate  $\Phi_{H_2O}$  und Netto-Photosyntheserate  $\Phi_{CO_2}$  berechnen, da weder für Wasserdampf noch Kohlendioxid Produktion oder Destruktion in der Pflanzenkammer beobachtet werden, die auf andere Effekte als die der Pflanze zurückzuführen sind [Czika (1996)].

### 4.2.3 Fehler der Emissionsraten

Der Fehler der Emissionsrate  $\sigma(\Phi_i^P)$  berechnet sich für VOC aus den Fehlern des Kammerflusses, der mit  $\sigma(F) = 3\%$  abgeschätzt wird, aus dem Fehler der Bestimmung der Blattfläche  $\sigma(A^P) = 10\%$  (siehe Kapitel 4.2.1) und den Fehlern des Mischungsverhältnisses der Substanz  $i$ . Der Fehler des Mischungsverhältnisses der Substanz  $i$  wurde zu  $\sigma([i]) = 14,6\%$  berechnet (siehe Kapitel 2.4.3). Der Fehler der Emissionsrate beträgt damit entsprechend der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung (vgl. Gleichung 2.5) etwa  $\sigma(\Phi_i^P) = 17,9\%$ .

#### 4.2.4 Bestimmung der Markierung bei $^{13}\text{CO}_2$ -Exposition

Die Exposition von Pflanzen mit  $^{13}\text{CO}_2$  erlaubt es, Aussagen über die Mechanismen der VOC-Emission zu machen. Nach *Schuh et al.* (1997) können VOC sowohl parallel zu ihrer Biosynthese als auch aus Speichern emittiert werden [*Tingey et al.* (1980, 1991)]. Der Anteil dieser beiden Mechanismen an den Emissionen kann durch die Bestimmung des  $^{13}\text{C}$ -Gehalts der einzelnen VOC bestimmt werden. Alle VOC, die einen  $^{13}\text{C}$ -Anteil enthalten, der über den des natürlichen hinausgeht, sind während der  $^{13}\text{CO}_2$ -Experiment neu synthetisiert worden. Eine Anreicherung mit  $^{13}\text{C}$  erfolgt, wenn sowohl die Substanzen selbst als auch deren Vorläufersubstanzen keine großen Speicher besitzen. Der  $^{13}\text{C}$ -Gehalt einer Verbindung kann mit dem MS bestimmt werden. Der Anteil der neu synthetisierten an der Gesamtmenge der emittieren Verbindung ergibt sich z.B. für Aceton ( $\frac{m}{z}=58$ ) zu:

$$\frac{N_{neu}}{N_{ges}} = \frac{A_{59} + A_{60} + A_{61} - 0,03 \cdot A_{58}}{1,03 \cdot A_{58} + \sum_{i=59}^{61} A_i} \quad (4.5)$$

$A_x$  = Fläche von des Signals von Aceton integriert in dem Chromatogramm, das sich ergibt, wenn das Verhältnis von Masse zu Ladung x betrachtet wird.

### 4.3 Parametrisierung der Emissionsraten am Beispiel der Birke

An einer Birke (*Betula pendula*) wurde in ersten Experimenten untersucht, ob sich die Emissionsraten der SOVOC durch die bisher bekannten Algorithmen (siehe Kapitel 1.4) beschreiben lassen. Die zur Beschreibung der Temperatur- und PAR-Abhängigkeit der Isopren- und Monoterpen-Emissionsraten benutzten Algorithmen sollten prinzipiell geeignet sein, auch die Emissionsraten der SOVOC zu beschreiben. Andere Größen, die die Emissionsraten beeinflussen können, werden in den zur Zeit benutzten Algorithmen noch nicht erfaßt. In dieser Arbeit wurden die Emissionsraten von SOVOC aus Birken untersucht, da diese auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich wachsen und ihre Emissionen für das ECHO<sup>2</sup> Projekt quantifiziert werden müssen. Weitere an dem Standort vorkommenden Bäume sind Buchen (*Fagus sylvatica*), Stieleichen (*Quercus robur*) und vereinzelt Ulmen (*Ulmus laevis*).

Die Emissionen aus einer Birke wurden über den Zeitraum von einem Monat hinweg gemessen. Die Emissionen wurden sowohl auf ihre Temperaturabhängigkeit als auch auf die Abhängigkeit von PAR untersucht. Zusätzlich wurde ein Markierungsexperiment mit  $^{13}\text{CO}_2$  durchgeführt, um Aussagen über die Mechanismen der SOVOC-Emission aus Birken machen zu können.

<sup>2</sup>AFO2000, Emission und chemische Umwandlung biogener flüchtiger organischer Verbindungen

### 4.3.1 Experimentdurchführung

Eine Parametrisierung der SOVOC Emissionen mit den in Kapitel 1.4 vorgestellten Algorithmen ist nur dann möglich, wenn die Standardemissionsraten konstant sind, d.h. keine zeitabhängige Variation der Standardemissionsraten vorliegt. Eine zeitabhängige Standardemissionsrate wird oft beobachtet, wenn die Pflanze Streß ausgesetzt ist. Daher wurde in einem Vorexperiment überprüft, ob die Emissionen aus der untersuchten Birke konstant sind. Über eine Experimentdauer von 3 Tagen wurden im Rahmen der Reproduzierbarkeit des analytischen Systems keine Zeitabhängigkeit der Emissionsraten festgestellt (vgl. Abbildung 4.4).

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Emissionsraten von der Temperatur wurde dann die Temperatur der Pflanzenkammer in Schritten von 4 °C variiert. Um mehrere Meßpunkte bei einer Temperatur zu erhalten, wurde eine Temperatur für jeweils 10-12 h konstant gehalten. Die Intensität von PAR wurde bei der Bestimmung der Abhängigkeit der Emissionsraten von der Temperatur nicht variiert.

Die Abhängigkeit der Emissionen von PAR wurde bestimmt, indem durch Ein- oder Ausschalten einzelner Lampen die Lichtintensität variiert wurde. Um die aufgrund der Strahlung der Lampen verursachte Aufheizung der Pflanzenkammer zu kompensieren, wurde die Temperatur der Pflanzenkammer so angepaßt, daß die Blattemperatur der Pflanze während des Experiments konstant blieb. In Abbildung 4.2 ist der Verlauf der Blattemperatur und der PAR für den gesamten Zeitraum des Experiments dargestellt.

Das Markierungsexperiment mit  $^{13}\text{C}$  wurde durchgeführt, indem die Pflanzenkammer mit synthetischer Luft und 360 ppm  $^{13}\text{CO}_2$  betrieben wurde.

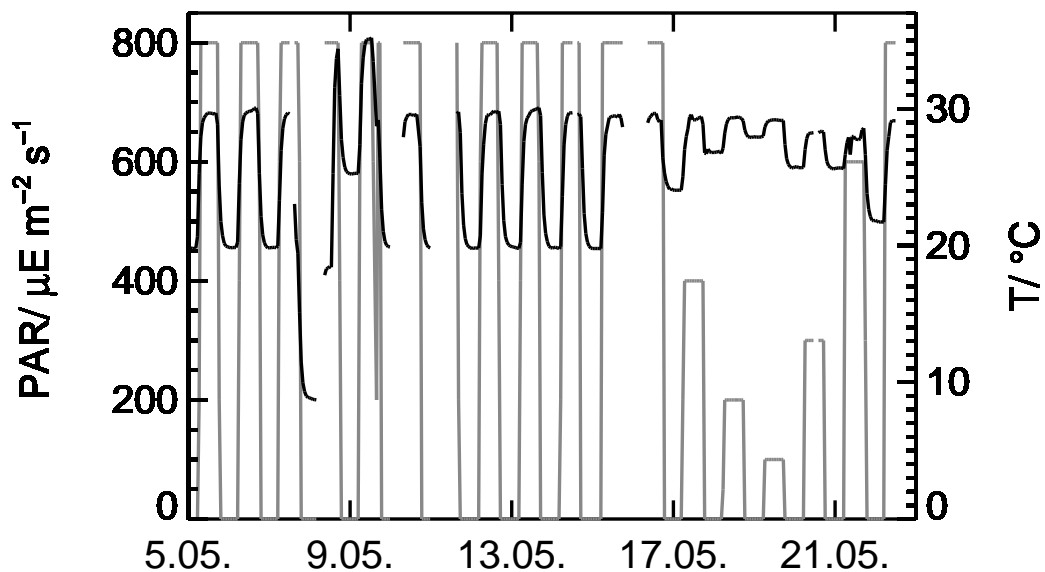


Abbildung 4.2: Zeitverlauf der Blattemperatur (schwarz) und der PAR (grau) während des Experiments an der Birke.

### 4.3.2 Ergebnisse

Die untersuchte Birke emittierte neben Isopren und einer Reihe von Monoterpenen, wie z.B.  $\alpha$ -Pinen, Sabinen,  $\alpha$ -Phellandren, Champhen,  $\beta$ -Pinen und Limonen auch SOVOC. Bei diesen handelte es sich um Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 2-Propenol, Butanol, 2-Methyl-3-Buten-2-ol, Hexanol, Z-3-Hexenol, Acetaldehyd, Propanal, Hexanal, Methacrolein, Aceton, Butanon, Methylvinylketon, 2-Methyl-Furan, 2,3-Butandion. Detailliert diskutiert werden im Rahmen dieser Arbeit die Emissionen der SOVOC Methanol, Ethanol, Aceton, Propanal, Butanon und Hexanal und zum Vergleich die des Isoprens und  $\alpha$ -Pins. Da die Acetaldehyd-Emissionsraten sehr gering sind ( $\Phi_{\text{VOC}}^{\text{SP,S}} = (1,7 \pm 0,45) \cdot 10^{-17} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $\Phi_{\text{VOC}}^{\text{B,S}} = (2,04 \pm 0,55) \cdot 10^{-17} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein signifikanter Anteil durch Gasphasenprozesse produziert wird (siehe Kapitel 4.2.2). Die Acetaldehyd-Emissionsraten werden daher nicht ausgewertet.

### Korrelationen

Die Biosynthese der Monoterpene verläuft weitgehend parallel. Geranyl-Diphosphat (GPP) wird als der gemeinsame Vorläufer der Monoterpene angesehen [Croteau (1988)]. Wie aufgrund der Biosynthese zu erwarten, korrelieren die Emissionsraten der Monoterpene gut untereinander (vgl. Tabelle 4.4).

**Tabelle 4.4:** Korrelation der Emissionsraten verschiedener Monoterpene mit der Emissionsrate von  $\alpha$ -Pinen für die Daten der gesamten Zeitreihe.

Monoterpen	R <sup>2</sup>	Steigung	Achsenabschnitt/ mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
$\beta$ -Pinen	0,992	0,53±0,003	(9,90±1,92)·10 <sup>-17</sup>
$\Delta^3$ -Caren	0,64	0,13±0,005	(1,66±0,40)·10 <sup>-16</sup>
$\alpha$ -Phellandren	0,94	0,19±0,002	(1,91±1,90)·10 <sup>-17</sup>
$\gamma$ -Terpinen	0,95	0,54±0,006	(-3,78±0,51)·10 <sup>-16</sup>
Sabinen	0,92	1,26±0,02	(-4,24±1,53)·10 <sup>-16</sup>
Limonen	0,92	0,07±0,002	(5,43±0,86)·10 <sup>-17</sup>

Die Emissionsraten der Monoterpene weisen eine hohe Korrelation mit  $\alpha$ -Pinen über den gesamten Meßzeitraum auf. In Abbildung 4.3 ist die Korrelation der  $\beta$ - mit  $\alpha$ -Pinen-Emissionsraten dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit, die nicht die Untersuchung der Temperatur- oder Lichtintensitätsabhängigkeit der Emissionsraten der Monoterpene zum Gegenstand hat, wurde die Abhängigkeit der Emissionsraten von  $\alpha$ -Pinen stellvertretend für die aller Monoterpene untersucht. Da die Emissionsraten der Monoterpene eine hohe Korrelation untereinander auch während der Variation der Temperatur und PAR aufwiesen, kann in guter Näherung die Abhängigkeit der Emissionsraten von  $\alpha$ -Pinen genutzt werden, um die Abhängigkeiten der anderen Monoterpene zu beschreiben (vgl. Tabelle 4.4). In Tabelle 4.5 sind die

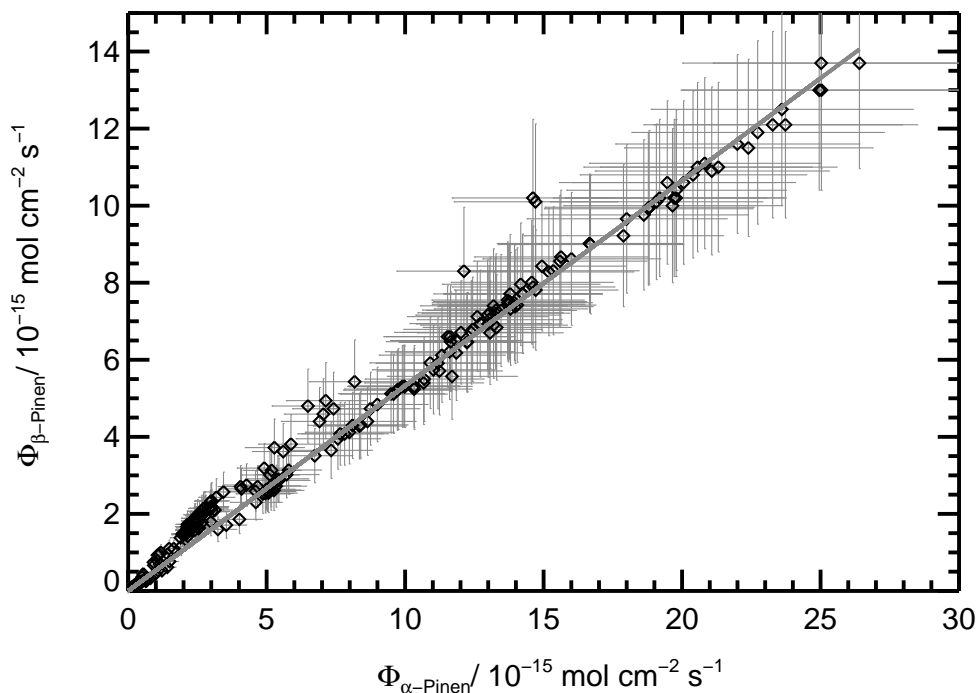


Abbildung 4.3: Korrelation zwischen den Emissionsraten von  $\beta$ -Pinen und  $\alpha$ -Pinen.

quadratischen Korrelationskoeffizienten der untersuchten SOVOC-Emissionsraten untereinander aufgelistet. Zum Vergleich sind auch die quadratischen Korrelationskoeffizienten der SOVOC-Emissionsraten mit den  $\alpha$ -Pinen-Emissionsraten angegeben. Die Methanol-Emissionsraten korrelieren nur mit den Ethanol-Emissionsraten ( $R^2 = 0,85$ ). Die Ethanol-Emissionsraten weisen zusätzlich eine Korrelation mit Hexanal auf ( $R^2 = 0,61$ ). Hexanal ist ein Produkt der Reaktionsfolge der LOX (siehe Kapitel 1.3.5). Die Emissionsraten von

Tabelle 4.5: Korrelationsmatrix der SOVOC-Emissionsraten. Angegeben ist der quadratische Korrelationskoeffizient. Korrelationskoeffizienten deren Betrag größer als 0,6 ist, sind fett gedruckt. Korrelationskoeffizienten deren Betrag kleiner oder gleich 0,2 ist besitzen eine kleinere Schrift. a:  $\alpha$ -Pinen, b: Methanol, c: Ethanol, d: Propanal, e: Butanal, f: Aceton, g: Butanon, h: Hexanal

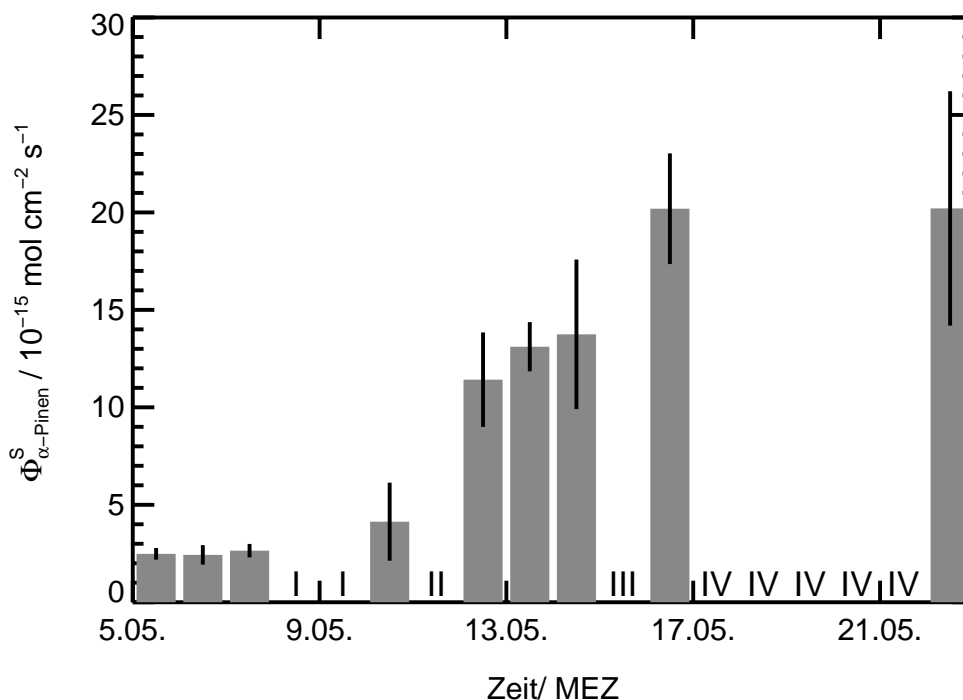
	b	c	d	e	f	g	h
a	0,07	-0,06	<b>0,61</b>	<b>0,70</b>	0,47	<b>0,62</b>	0,26
b		<b>0,85</b>	0,25	0,32	0,48	0,29	0,50
c			0,27	0,38	0,56	0,29	<b>0,61</b>
d				<b>0,91</b>	<b>0,74</b>	<b>0,96</b>	0,44
e					<b>0,84</b>	<b>0,91</b>	<b>0,64</b>
f						<b>0,78</b>	<b>0,87</b>
g							0,49



Aceton korrelieren mit den Emissionsraten von Propanal, Butanal, Butanon und Hexanal ( $R^2 \geq 0,74$ ). Mit den Emissionsraten von  $\alpha$ -Pinen korrelieren die von Propanal, Butanal und Butanon, nicht jedoch die von Methanol, Ethanol, Aceton und Hexanal. Die Emissionsraten von Butanal, Aceton und Butanon korrelieren untereinander gut.

### Zeitabhängigkeit der Emissionsraten

Die während des Vorexperiments beobachteten Standardemissionsraten waren im Rahmen der Reproduzierbarkeit des analytischen Systems über den Zeitraum von 3 Tagen hinweg konstant. So wiesen z.B. die beobachteten Standardemissionsraten von  $\alpha$ -Pinen eine Schwankung von maximal 6% auf. Während dieser Tage konnte keine Zeitabhängigkeit der Standardemissionsraten festgestellt werden. Im späteren Verlauf wurde jedoch neben der Abhängigkeit der Emissionsraten von der Temperatur und PAR eine Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. In Abbildung 4.4 ist – für alle Tage mit gleichen Bedingungen von Temperatur und PAR – der an dem jeweiligen Tag beobachtete Mittelwert der Standard-Emissionsraten und die Standardabweichung dargestellt. Berücksichtigt sind in der Darstellung nur die Tage, an denen die Temperatur den Wert von  $28^\circ\text{C}$  und



**Abbildung 4.4:** Zeitreihe der Standard-Emissionsrate von  $\alpha$ -Pinen während des gesamten Experiments. Dargestellt sind die Mittelwerte der Standard-Emissionsraten ( $T=28^\circ\text{C}$ ,  $\text{PAR}=800 \mu\text{E m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) für jeweils einen Tag und deren Standardabweichung. An den mit I gekennzeichneten Tagen wurde die Abhängigkeit der Emissionsraten von der Temperatur, und den mit IV gekennzeichneten die von PAR untersucht. An dem mit III gekennzeichneten 15. Mai wurde die Birke mit  $^{13}\text{CO}_2$ -exponiert. Am 11. Mai (II) fiel das GC-MS-System aus.

PAR einen Wert von  $800 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$  besaß. Nach dem Experiment zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit wurden deutlich erhöhte Emissionsraten gefunden. Die erhöhten Temperaturen können als Ursache für die beobachtete Zeitabhängigkeit der Standard-Emissionsraten verantwortlich gemacht werden. Schon des öfteren ist beobachtet worden, daß erhöhte Temperaturen für Pflanzen Streß bedeuten [Wildt (2001)]. Die bisher untersuchten Pflanzen (Sonnenblume und Kiefer) zeigten jedoch erst bei deutlich höheren Temperaturen, die in diesem Experiment nicht erreicht wurden, erhöhte Standard-Emissionsraten.

### Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten

In dem Experimentteil, in dem die Abhängigkeit der Emissionsraten von der Temperatur untersucht wurde, änderte sich die Standardemissionsrate von  $\alpha$ -Pinen um über 66%. Da die Standardemissionsrate von  $\alpha$ -Pinen wie auch die anderer Substanzen damit eine deutlich Zeitabhängigkeit aufweist, kann eine präzise Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten aus der Birke unter diesen Bedingungen nicht durchgeführt werden. Insbesondere ist eine Anpassung der Algorithmen nach *Tingey et al.* (1980, 1991) und *Guenther et al.* (1993) nicht möglich (vgl. Gleichung 1.2 und Gleichung 1.3).

Es konnte jedoch festgestellt werden, daß die Emissionsraten von Isopren,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Methanol, Ethanol, Aceton, Butanal und Hexanal durch die Temperatur beeinflusst werden. Für die Emissionen von Acetaldehyd und Propanal wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Temperaturabhängigkeit der Emission gefunden. Exemplarisch sind in Abbildung 4.5 die Emissionsraten von  $\alpha$ -Pinen und Methanol in Abhängigkeit der inversen Temperatur aufgetragen.

### Lichtintensitätsabhängigkeit der Emissionenraten

Die Standardemissionsraten von  $\alpha$ -Pinen wiesen vor und nach der Bestimmung der Lichtintensitätsabhängigkeit der Emissionsraten im Rahmen der Reproduzierbarkeit des analytischen Systems die gleichen Werte auf. Daher wurde die Lichtintensitätsabhängigkeit der Emissionen von Isopren,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, Methanol, Ethanol, Aceton, Acetaldehyd, Propanal, Butanal, Butanon und Hexanal untersucht.

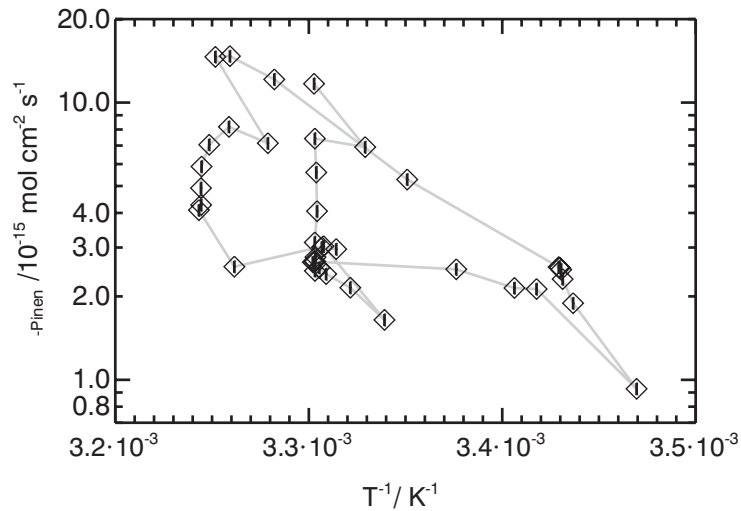
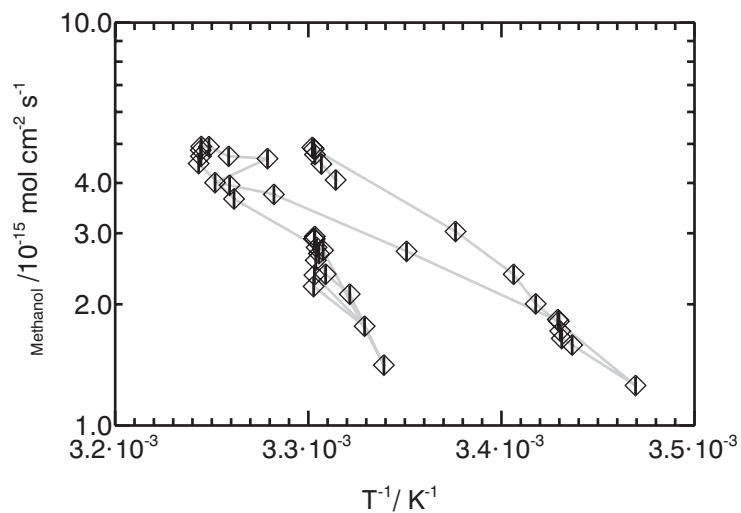
Die Abhängigkeit der Emissionsraten von PAR kann beschrieben werden mit dem die Lichtabhängigkeit berücksichtigenden Teil des Algorithmus von *Guenther et al.* (1993):

$$\Phi_{VOC} = \Phi_{VOC}^S \cdot c_L \cdot \left( \frac{\alpha \cdot L}{\sqrt{1 + \alpha^2 \cdot L^2}} \right) \quad (1.3)$$

bzw. des Algorithmus von *Schuh et al.* (1997) (siehe Kapitel 1.4):

$$\Phi_{VOC} = \Phi_{VOC}^{Sp} + \Phi_{VOC}^{B,S} \cdot c_L \cdot \left( \frac{\alpha \cdot L}{\sqrt{1 + \alpha^2 \cdot L^2}} \right)^2 \quad (1.5)$$

Die Emissionsraten werden auf die Standard-Emissionsrate  $\Phi^S$  (Algorithmus von *Guenther et al.* (1993)) bzw. der Standard-Emissionsrate der Emission parallel zur Biosynthese

(a)  $\alpha$ -Pinen

(b) Methanol

**Abbildung 4.5:** Emissionsraten von  $\alpha$ -Pinen und Methanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Die Datenpunkte sind in der Reihenfolge, in der sie beobachtet wurden, verbunden.

$\Phi^{S,B}$  (Algorithmus von *Schuh et al.* (1997)) normiert.

Aus der Anpassung der Parameter des Algorithmus von *Guenther et al.* (1993) an die experimentellen Daten ergeben sich die Werte des Normalisierungsfaktors  $c_L$  und des Parameters zur Beschreibung der Abhängigkeit der Emissionsrate von PAR,  $\alpha$  (vgl. Tabelle 4.6). Da eine Emission von SOVOC in der Nacht beobachtet wurde, wird ein zusätzlicher additiver Term  $b$  eingeführt.

Die Emissionen von VOC in der Nacht können im Algorithmus nach *Schuh et al.* (1997) im Term  $\Phi_{VOC}^{Sp}$ , der die Temperaturabhängigkeit der Emissionen beschreibt, berücksichtigt werden. Die Ergebnisse der Anpassung des Algorithmus von *Schuh et al.* (1997) sind in Tabelle 4.7 angegeben.

**Tabelle 4.6:** Parameter für die Anpassung der Emissionen von VOC aus der untersuchten Birke als Funktion von PAR an den Algorithmus von Guenther et al. (1993) (Gleichung 1.3). Bei dem Parameter  $b$ , der in dem ursprünglichen Algorithmus nicht enthalten ist, handelt es sich um einen additiven Term, der die Emission in der Nacht beschreibt. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um die Fehler der Anpassung. Die Fehler der Daten sind in ihnen nicht berücksichtigt.

Substanz	$b/$ $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$\Phi_{\text{VOC}}^{\text{B,S}}/$ $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$\alpha/ 10^{-3}$ $\text{m}^2 \text{s} \mu\text{E}^{-1}$	$c_1$
Isopren	—	—	$0,08 \pm 1,28$	$14,79 \pm 227,16$
$\alpha$ -Pinen	$(1,34 \pm 0,52) \cdot 10^{-16}$	$(2,17 \pm 0,88) \cdot 10^{-14}$	$1,62 \pm 0,14$	$1,25 \pm 0,06$
$\beta$ -Pinen	$(6,11 \pm 2,83) \cdot 10^{-17}$	$(1,07 \pm 0,51) \cdot 10^{-14}$	$1,64 \pm 0,13$	$1,24 \pm 0,06$
Methanol <sup>†</sup>	$(1,79 \pm 0,56) \cdot 10^{-15}$	—	—	—
Ethanol <sup>†</sup>	$(1,00 \pm 0,67) \cdot 10^{-17}$	—	—	—
Propanal <sup>††</sup>	—	—	$2,65 \pm 0,24$	$1,09 \pm 0,04$
Butanal <sup>††</sup>	—	—	$1,44 \pm 0,39$	$1,25 \pm 0,21$
Hexanal <sup>‡</sup>	—	—	—	—
Aceton	$(4,40 \pm 1,04) \cdot 10^{-14}$	$(1,54 \pm 0,48) \cdot 10^{-13}$	$1,80 \pm 0,42$	$1,14 \pm 0,15$

<sup>†</sup> Es wurde keine signifikante Abhängigkeit der Emissionsrate von PAR beobachtet.

<sup>‡</sup> Es wurde eine Abhängigkeit der Emissionsrate von PAR beobachtet, sie kann aber nicht durch diesen Algorithmus beschrieben werden.

<sup>††</sup> Dieses SOVOC wurde nicht kalibriert. Die Anpassung der Daten wurde mit Hilfe der normalisierten Flächeneinheiten durchgeführt.

Eine graphische Darstellung der Emissionen als Funktion der PAR ist in Abbildung 4.7 wiedergegeben. Die einzelnen Datenpunkte wurden in der Reihenfolge 800, 400, 200, 100, 300, 600 und 800  $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$  aufgenommen (vgl. Abbildung 4.2).

Die Emissionsraten von Hexanal wiesen eine deutliche Abhängigkeit von der Lichtintensität auf, jedoch lassen sie sich weder mit dem Algorithmus von *Schuh et al.* (1997) noch nach *Guenther et al.* (1993) exakt beschreiben.

Für die Emissionsraten von Methanol und Ethanol konnte keine Abhängigkeit von PAR festgestellt werden. Die Tagesgänge dieser beiden SOVOC vor und während des Experiments zur Bestimmung der PAR-Abhängigkeit der Emissionsraten sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Am 13. Mai war ein deutlicher Tagesgang in den Emissionsraten von Methanol und Ethanol zu beobachten. Am 19. Mai war kein Tagesgang in den Emissionsraten von Ethanol zu beobachten, es wurde jedoch eine gepulste Emission mit dem Einsetzen der Dunkelheit um 18:00 Uhr beobachtet. Die Emissionsraten von Methanol wiesen einen leichten Tagesgang während der Beleuchtungsphase 6:00-17:00 Uhr auf. Dieser wurde jedoch durch einen anderen stärkeren Effekt überlagert. Dies könnte durch Streß hervorgerufen worden sein.

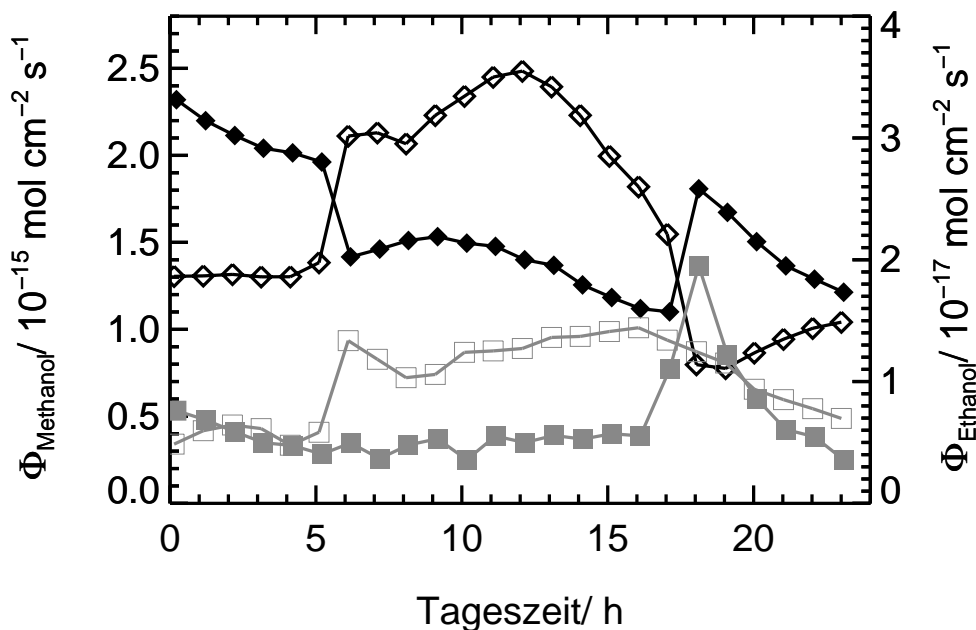
**Tabelle 4.7:** Parameter für die Anpassung der Emissionen von VOC aus der untersuchten Birke als Funktion von PAR an den Algorithmus von Schuh et al. (1997) (Gleichung 1.5). Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um die Fehler der Anpassung. Die Fehler der Daten sind in ihnen nicht berücksichtigt. Mit  $x$  ist der Anteil der Emission parallel zur Biosynthese an der gesamten Emission angegeben.

Substanz	$\Phi_{\text{VOC}}^{\text{SP,S}} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$\Phi_{\text{VOC}}^{\text{B,S}} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$\alpha / 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s } \mu\text{E}^{-1}$	$c_1$	$x / \%$
Isopren	—	—	$1,94 \pm 0,27$	$1,38 \pm 0,17$	96,3
$\alpha$ -Pinen	$(1,34 \pm 0,52) \cdot 10^{-16}$	$(2,17 \pm 0,88) \cdot 10^{-14}$	$3,62 \pm 0,49$	$1,06 \pm 0,08$	99,4
$\beta$ -Pinen	$(6,11 \pm 2,83) \cdot 10^{-17}$	$(1,07 \pm 0,51) \cdot 10^{-14}$	$3,63 \pm 0,47$	$1,06 \pm 0,08$	99,4
Methanol <sup>†</sup>	$(1,79 \pm 0,56) \cdot 10^{-15}$	—	—	—	—
Ethanol <sup>†</sup>	$(1,00 \pm 0,67) \cdot 10^{-17}$	—	—	—	—
Propanal <sup>††</sup>	—	—	$5,20 \pm 0,56$	$1,01 \pm 0,05$	—
Butanal <sup>††</sup>	—	—	$3,51 \pm 0,68$	$1,01 \pm 0,16$	—
Hexanal <sup>‡</sup>	—	—	$1,47 \pm 0,04$	$1,64 \pm 0,48$	—
Aceton	$(4,40 \pm 1,04) \cdot 10^{-14}$	$(1,54 \pm 0,48) \cdot 10^{-13}$	$4,10 \pm 0,86$	$0,97 \pm 0,11$	77,8

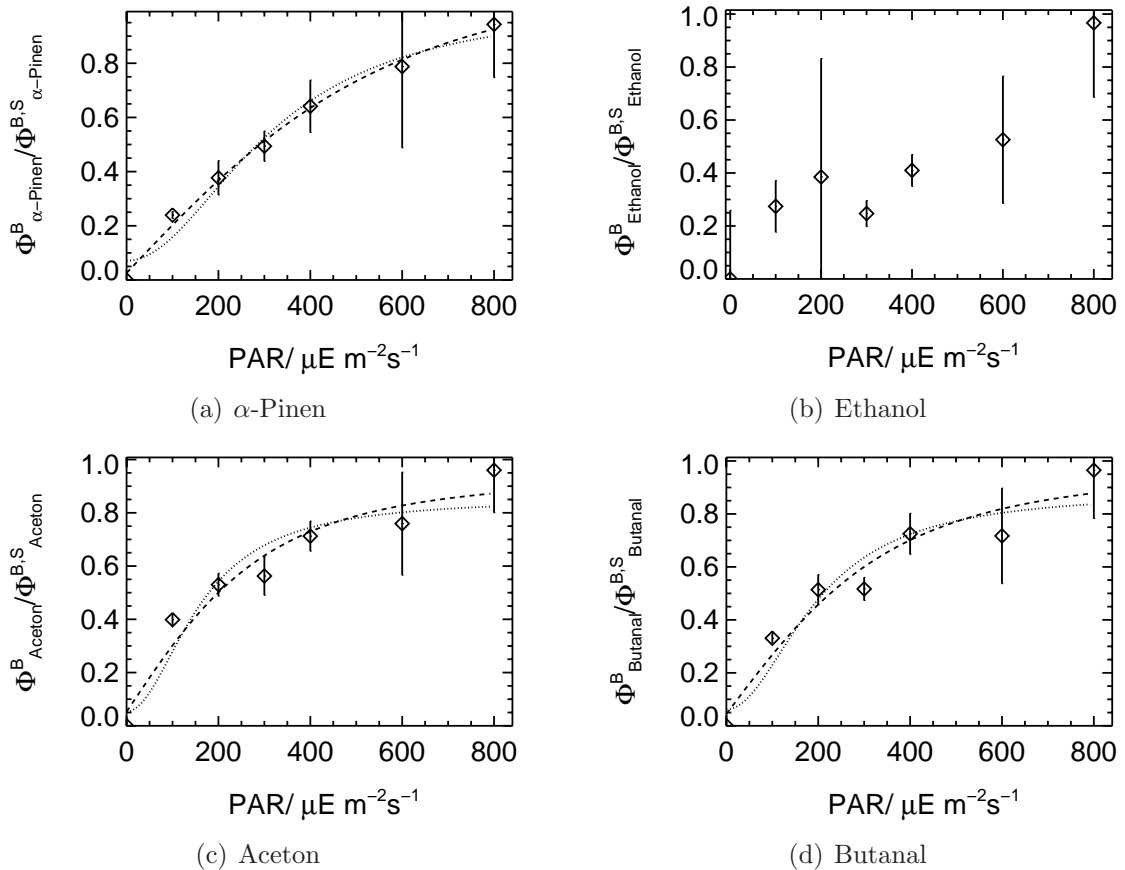
<sup>†</sup> Es wurde keine signifikante Abhängigkeit der Emissionsrate von PAR beobachtet.

<sup>‡</sup> Es wurde eine Abhängigkeit der Emissionsrate von PAR beobachtet, sie kann aber nicht durch diesen Algorithmus beschrieben werden.

<sup>††</sup> Dieses SOVOC wurde nicht kalibriert. Die Anpassung der Daten wurde mit Hilfe der normalisierten Flächeneinheiten durchgeführt.



**Abbildung 4.6:** Tagesgang von Methanol (schwarz) und Ethanol (grau) für den 13. Mai (offene Symbole) und den 19. Mai (gefüllte Symbole).



**Abbildung 4.7:** Emission in Abhängigkeit von der PAR. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der durch Mittelung erhaltenen Emissionsraten an. Die gepunktete schwarze Linie gibt die Anpassung der experimentellen Daten an den Algorithmus von Schuh et al. (1997) wieder und die gestrichelte schwarze Linie die Anpassung an den Algorithmus von Guenther et al. (1993). Die grauen Linien in der Darstellung von Butanal geben die Anpassungen der Algorithmen an die in größeren Symbolen eingezeichneten Werte an.

### Anpassung an den gesamten Algorithmus

Die Abhängigkeit der Emissionsraten von Temperatur und PAR wurde während des Experiments überlagert durch eine Zeitabhängigkeit der Emissionsraten (vgl. Abbildung 4.4). Die Algorithmen nach Guenther et al. (1993) (Gleichung 1.3) und Schuh et al. (1997) (Gleichung 1.5) können eine Abhängigkeit der Emissionsraten von der Zeit nicht beschreiben. Sie beschreiben die Emissionsraten ausschließlich in Abhängigkeit von Temperatur und PAR und mit diesen Algorithmen kann daher nicht die gesamte Zeitreihe der in diesem Experiment bestimmten Emissionsraten beschrieben werden.

### Markierung mit $^{13}\text{C}$

Die Exposition von Pflanzen mit  $^{13}\text{CO}_2$  erlaubt es, Aussagen über die Mechanismen der VOC-Emission zu machen. Das dem Algorithmus von *Schuh et al.* (1997) (siehe Kapitel 1.4.3) zugrundeliegende Modell beschreibt die Emissionen von VOC durch zwei Prozesse, Emission aus Speichern und Emission parallel zur Biosynthese:

$$\Phi_{\text{VOC}} = \Phi_{\text{VOC}}^{\text{Sp}} + \Phi_{\text{VOC}}^{\text{B}} \quad (1.4)$$

Bei der Exposition der Pflanze mit  $^{13}\text{CO}_2$  werden in die neu gebildeten Substanzen  $^{13}\text{C}$ -Atome eingebaut. Wird die Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  nur für eine begrenzte Zeit durchgeführt<sup>3</sup>, werden die Speicher nicht vollständig mit  $^{13}\text{C}$ -enthaltenden Substraten gefüllt. Eine Emission parallel zur Biosynthese, bei der die Substrate nicht aus Speichern stammen, führt zu  $^{13}\text{C}$  markierten Verbindungen. Zwei Prozesse sind denkbar, die während der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  zu einer Emission von nicht mit  $^{13}\text{C}$  markierten VOC führen können. Zum Beispiel können gespeicherte VOC emittiert werden, die bereits vor dem Beginn der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  synthetisiert wurden. Auch die Emission von VOC parallel zur Biosynthese kann zur Emission von nicht mit  $^{13}\text{C}$  markierten VOC führen, wenn die Biosynthese aus Substraten erfolgt, die große und daher nur wenig mit  $^{13}\text{C}$  markierte Speicher besitzen.

Wird also beobachtet, daß ein VOC bereits während der Exposition mit  $^{13}\text{C}$  markiert wird, so kann daraus direkt geschlossen werden, daß es parallel zur Biosynthese emittiert worden sein muß. Daher ist für dieses VOC  $\Phi_{\text{VOC}}^{\text{B}} \neq 0$ . Wird ein VOC ohne Markierung emittiert, so kann keine Aussage über den Mechanismus der Emission gemacht werden.

Wenige Stunden nach dem Ersetzen des  $^{12}\text{CO}_2$  durch  $^{13}\text{CO}_2$  weisen mehrere VOC eine Markierung mit  $^{13}\text{C}$  auf. In Tabelle 4.8 ist qualitativ dargestellt, welche der beobachteten SOVOC und VOC eine Markierung aufwiesen. Die Markierung wurde qualitativ durch Vergleich der Massenspektren mit den Spektren der Spektrenbibliothek (NIST 1992) bestimmt.

Die SOVOC Methacrolein, Methanol, Isopropanol, MBO, Aceton, Methylvinylketon und 2-Methylfuran weisen sowohl während der Exposition als auch in der darauffolgenden Nacht eine Markierung auf. Ethanol weist eine geringe Markierung in der Nacht auf. 2-Propenal und 2-Ethylfuran und Benzol sind nicht markiert. Toluol weist sowohl während der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  als auch in der darauffolgenden Nacht eine starke Markierung auf. Von *Heiden et al.* (1999) wurde erstmalig beschrieben, daß Tolu biogene Quellen besitzt.

Es kann geschlossen werden, daß die mit  $^{13}\text{C}$  markierten SOVOC und VOC parallel zur Biosynthese emittiert werden und damit gilt  $\Phi_{\text{VOC}}^{\text{B}} \neq 0$ . Vermutlich weisen diese Emission eine Abhängigkeit von PAR auf. Eine beobachtete Markierung mit  $^{13}\text{C}$  ist jedoch kein hinreichender Beweis für eine PAR-Abhängigkeit der Emissionen, da auch die Biosynthese und Emission aus gespeicherten nicht markierten Vorläufern zu einer Abhängigkeit der Emissionsraten von PAR führen kann.

<sup>3</sup>In den Experimenten an der Pflanzenkammer beträgt die Dauer der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  typischerweise 7-8 h.



**Tabelle 4.8:** Qualitative Übersicht über die gefundene Markierung in den emittierten VOC. Die Markierung eines beobachteten SOVOC oder VOC ist für die Zeit während der Exposition und der darauffolgenden Nacht angegeben. Dabei werden folgende Abkürzungen und Symbole benutzt: ++: starke Markierung (der Anteil der Markierung liegt oberhalb von 5%) +: geringe, aber erkennbare Markierung (der Anteil der Markierung liegt unterhalb von 5%) -: keine erkennbare Markierung, n.e.: diese Substanz wird nicht in ausreichenden Mengen emittiert, um die Markierung zu bestimmen.  $\alpha$ -Pinen wird stellvertretend für alle anderen Monoterpene beschrieben, die wie  $\alpha$ -Pinen stark mit  $^{13}\text{C}$  markiert sind.

Substanz	Exposition	Nacht
Isopren	++	++
$\alpha$ -Pinen	++	n.e.
Acetaldehyd	+	+
2-Propenal	-	-
Methacrolein	++	+
Methanol	++	++
Ethanol	-	+
Isopropanol	++	+
2-Methyl-3-Buten-2-ol	++	++
Aceton	++	++
2-Butanon	-	-
Methylvinylketon	++	++
2-Ethylfuran	-	-
2-Methylfuran	++	++
Toluol	++	++
Benzol	-	-

### Zeitverlauf der Markierung mit $^{13}\text{C}$

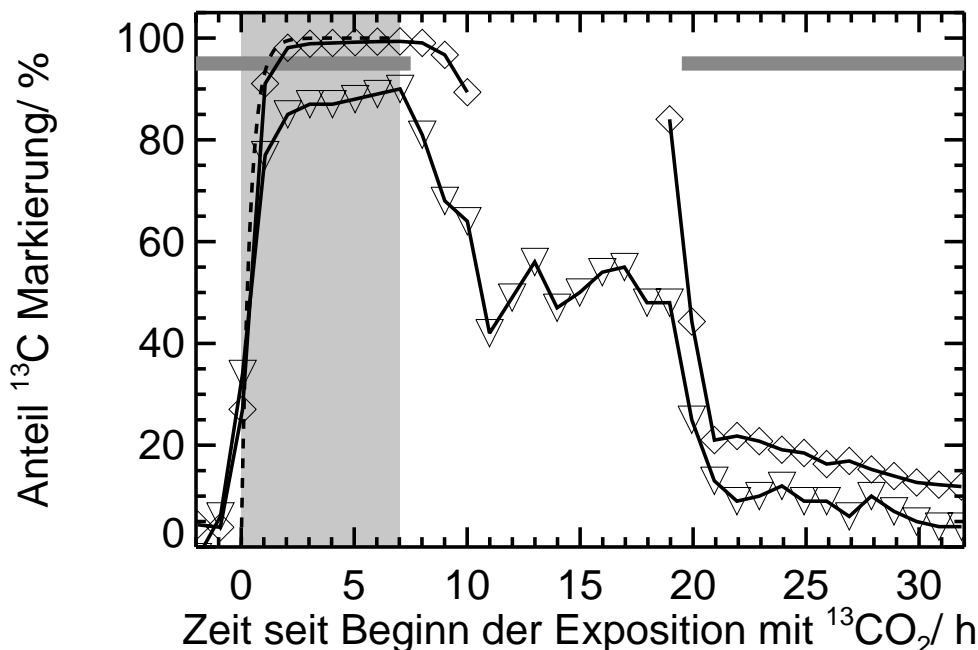
Eine detaillierte Analyse der Markierung erfolgt, indem der neu mit  $^{13}\text{C}$ -markierte Anteil an der gesamten emittierten Menge eines VOC bestimmt wird (siehe Kapitel 4.2.4).

Der Algorithmus von *Schuh et al.* (1997) (Gleichung 1.5) wurde dazu entwickelt, die Emissionsraten der Monoterpene zu beschreiben. Daher wird der Zeitverlauf der  $^{13}\text{C}$ -Markierung von  $\alpha$ -Pinen und Isopren zuerst diskutiert (vgl. Abbildung 4.8).

Zusätzlich ist in Abbildung 4.8 noch der aus der Austauschzeit des Kammervolumens berechnete Anteil  $^{13}\text{CO}_2 : ^{12}\text{CO}_2$  dargestellt. Aus dem Kammervolumen ( $V_{\text{Kammer}} = 164 \text{ L}$ ) und dem Fluß durch die Kammer ( $F_{\text{Kammer}} = 7 \text{ L min}^{-1}$ ) ergibt sich die Zeitkonstante zu:

$$\tau = \frac{V_{\text{Kammer}}}{F_{\text{Kammer}}} = 23 \pm 2 \text{ min} \quad (4.6)$$

Der Kammerfluß variiert leicht, da die Meßinstrumente unterschiedliche Volumina entnehmen. Für die Austauschrate ergibt sich somit ein Wert von  $k_{\text{Kammer}} = (7 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



**Abbildung 4.8:** Zeitverlauf der  $^{13}\text{C}$ -Markierung für Isopren (Dreiecke) und  $\alpha$ -Pinen (Rauten). Der Zeitraum in dem die Exposition der Birke mit  $^{13}\text{CO}_2$  erfolgte, ist unterlegt (helles grau). Zusätzlich ist die Beleuchtungsphase (dunkel grauer Balken) und das aus der Austauschzeit der Kammer berechnete theoretische Verhältnis  $^{13}\text{CO}_2 : ^{12}\text{CO}_2$  (schwarze gestrichelte Linie) dargestellt.

Bereits wenige Stunden nach Beginn der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  wird eine deutliche Markierung von Isopren und  $\alpha$ -Pinen beobachtet. Für beide Substanzen wird nach etwa 2 h ein Plateau erreicht und die Markierung steigt nicht weiter an. Der qualitative Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Isopren- und  $\alpha$ -Pinen-Markierung mit der von  $^{13}\text{CO}_2$  zeigt, daß sowohl in Isopren als auch in  $\alpha$ -Pinen sehr schnell das neu fixierte  $^{13}\text{C}$  eingebaut wird. Sowohl im Isopren als auch im  $\alpha$ -Pinen klingt die Markierung nach Ende der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  ab. In der Nacht werden nur sehr geringe Emissionsraten von Isopren aus der Birke beobachtet, das Mischungsverhältnis von  $\alpha$ -Pinen ist nahe der Nachweisgrenze von einigen zehntel ppt. Die  $^{13}\text{C}$ -Markierung im  $\alpha$ -Pinen kann nicht mehr bestimmt werden, da die Fläche des Signals zu klein und daher die Fehler zu groß sind. Die  $^{13}\text{C}$ -Markierung von Isopren nimmt in der Nacht sehr langsam ab. Mit Beginn der nächsten Beleuchtungsphase kann ein schnelles Abklingen der  $^{13}\text{C}$ -Markierung im Isopren beobachtet werden. Eine quantitative Auswertung der Markierung erfolgt durch Anpassen einer geeigneten Funktion, die im Folgenden hergeleitet wird. In dieser Arbeit wird der Anstieg der Markierung von Isopren,  $\alpha$ -Pinen, Aceton, Methanol, Methylvinylketon und Methacrolein untersucht. Der Anstieg der  $^{13}\text{C}$ -Markierung läßt sich durch eine Reaktion erster Ordnung beschreiben:



Die Reaktion beinhaltet folgende Prozesse:

- Fixierung des  $^{13}\text{CO}_2$  durch die Pflanze
- Produktion des VOC in der Pflanze
- Emission des VOC
- Austausch des  $^{12}\text{CO}_2$  in der Kammer durch  $^{13}\text{CO}_2$

Der Anteil der  $^{13}\text{C}$ -Atome im emittierten VOC läßt sich nach einer Erweiterung der Gleichung um den Term A durch die Gleichung beschreiben:

$$\left(\frac{N_{\text{neu}}}{N_{\text{ges}}}\right)_{\text{VOC}} = A + B \cdot (1 - e^{-k_{24} \cdot t}) \quad (4.7)$$

Der Parameter A entspricht dem Fehler bei der Bestimmung der  $^{13}\text{C}$ -Markierung des VOC und wird durch Mittelwertbildung aus Werten berechnet, die vor der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  aufgenommen wurden. Der Parameter B und die Geschwindigkeitskonstante  $k_{24}$  werden durch Anpassung an die experimentellen Daten ermittelt, die während der Exposition der Birke mit  $^{13}\text{CO}_2$  bestimmt wurden. Die Parameter A und B und die Geschwindigkeitskonstante der  $^{13}\text{C}$ -Markierung sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. Der Wert

**Tabelle 4.9:** Durch Anpassung gewonnene Parameter für den Zeitverlauf der Markierung von emittierten SOVOC und VOC.

Substanz	R <sup>2</sup>	A/ 10 <sup>-2</sup>	B	k <sub>24</sub> / h <sup>-1</sup>
Isopren	0,97	2,18±3,82	(87,44±1,67)·10 <sup>-2</sup>	1,02±0,10
α-Pinen	0,89	6,24±3,35	(95,62±4,57)·10 <sup>-2</sup>	0,91±0,21
Aceton	0,94	1,46±0,18	(11,29±1,83)·10 <sup>-2</sup>	0,23±0,07
Methanol <sup>†</sup>	0,992	1,28±0,63	(15,54±3,76)·10 <sup>-2</sup>	0,08±0,03
Methanol <sup>‡</sup>	0,995	1,28±0,63	(6,10±0,26)·10 <sup>-2</sup>	0,15±0,02
Methylvinylketon	0,99	8,98±2,78	(66,17±1,31)·10 <sup>-2</sup>	1,01±0,10
Methacrolein	0,95	0,94±0,48	(45,83±2,51)·10 <sup>-2</sup>	0,67±0,14

<sup>†</sup> Daten, die während der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  bestimmt wurden (vgl. Abbildung 4.9).

<sup>‡</sup> Daten, die in der ersten Nacht nach der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  bestimmt wurden. Zusätzlich wurde noch der letzte Datenpunkt vor der Exposition benutzt (vgl. Abbildung 4.9).

des Parameters B in Gleichung 4.7 gibt an, wie hoch der Anteil der  $^{13}\text{C}$ -Markierung im SOVOC oder VOC maximal ist. Daher gibt dieser Wert die untere Grenze für den Anteil der Emission parallel zur Biosynthese  $\Phi_{\text{VOC}}^{\text{B}}$  (Gleichung 1.5) für das betrachtete VOC an. Entsprechend der Modellvorstellung muß gelten:

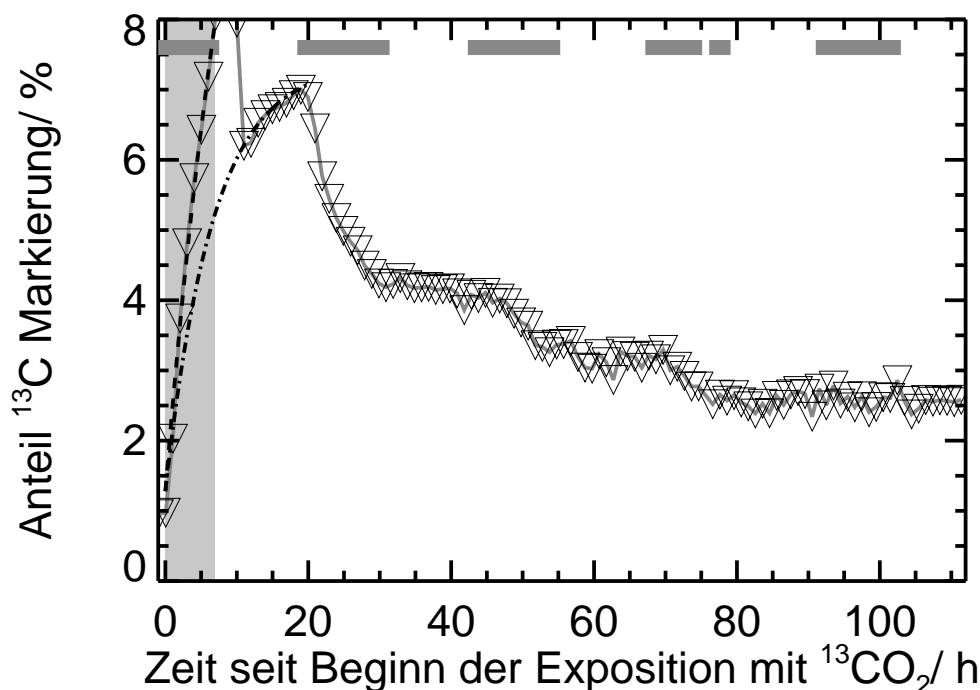
$$\Phi_{\text{VOC,PAR}}^{\text{B}} \geq B \quad (4.8)$$

Für α-Pinen beträgt B = 95% und für die Standardemissionsraten von α-Pinen wurde ein Anteil von  $\Phi_{\alpha\text{-Pinen}}^{\text{B}} = 99\%$  gefunden (vgl. Tabelle 4.7). Damit ist das Ergebnis der

$^{13}\text{CO}_2$ -Exposition konsistent mit dem Ergebnis der Untersuchung zur Lichtabhängigkeit der Emissionsraten.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{24}$  kann für Aussagen über die biologischen Prozesse, die zur Produktion und Emission des VOC führen, herangezogen werden.

Der Zeitverlauf der  $^{13}\text{C}$ -Markierung im Methanol ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die  $^{13}\text{C}$ -Markierung von Methanol steigt im Verlauf der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  deutlich langsamer an als z.B. die  $^{13}\text{C}$ -Markierung von Isopren. Während der 8-stündigen Exposition der Birke mit  $^{13}\text{CO}_2$  wird kein Plateau erreicht. Die  $^{13}\text{C}$ -Markierung nimmt nach Beendigung der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  wieder ab. In der Nacht wird jedoch ein erneuter Anstieg in der  $^{13}\text{C}$ -Markierung von Methanol beobachtet. Der Verlauf der  $^{13}\text{C}$ -Markierung im Methanol läßt den Schluß zu, daß zwei Biosynthesewege in der Birke vorhanden sind, die zur Emission von Methanol führen. Ein Biosyntheseweg führt während der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  zu Emissionen von Methanol, das mit  $^{13}\text{C}$  markiert ist. Dieser Methanol-Syntheseweg erfolgt aus Substraten die Speicher besitzen, die nach dem Ende der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  nicht länger mit  $^{13}\text{C}$ -markiertem Substrat gefüllt werden. Dies zeigt sich dadurch, daß der Anteil der Markierung im emittierten Methanol nach Beendigung der Exposition mit  $^{13}\text{CO}_2$  wieder abnimmt. Ein erneutes Ansteigen der  $^{13}\text{C}$ -Markierung im Methanol kann nur darauf zurückgeführt werden, daß die Biosynthese aus Substraten eines anderen Speichers erfolgt, der deutlich langsamer mit  $^{13}\text{C}$ -markierten Substraten gefüllt wurde. Daher muß es mindestens zwei unterschiedliche Speicher für die Substrate der Biosynthese von Methanol geben.



**Abbildung 4.9:** Zeitverlauf der  $^{13}\text{C}$ -Markierung im Methanol. Der Zeitraum, in dem die Exposition der Birke mit  $^{13}\text{CO}_2$  erfolgte, ist unterlegt (helles grau). Zusätzlich ist die Beleuchtungsphase (dunkel grauer Balken) dargestellt.

### Zusammenfassung

Mit diesem Experiment konnte gezeigt werden, daß die Emissionsraten verschiedener SOVOC eine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die Temperaturabhängigkeit der Emissionsraten konnte jedoch nicht mit den bekannten Algorithmen beschrieben werden, da eine überlagerte, vermutlich durch Temperaturstreß induzierte Zeitabhängigkeit der Standard-Emissionsraten beobachtet wurde. Die PAR-Abhängigkeit konnte für die SOVOC Acetaldehyd, Propanal, Butanal und Aceton mit bekannten Algorithmen beschrieben werden. Für die SOVOC Methanol und Ethanol konnte keine Abhängigkeit der Emissionsraten von PAR nachgewiesen werden. Durch die Exposition der Birke mit  $^{13}\text{CO}_2$  konnte gezeigt werden, daß für einige SOVOC eine Emission parallel zur Biosynthese erfolgen muß. Desweiteren konnte, ebenfalls durch Exposition der Birke mit  $^{13}\text{CO}_2$ , eine untere Grenze für diese Emission parallel zur Biosynthese angegeben werden. Methanol besitzt mindestens zwei Biosynthesewege, die zu Emissionen führen.

Die bisher zur Beschreibung von Emissionsraten benutzten Algorithmen (siehe Kapitel 1.4) beschreiben die Emissionsraten von VOC in Abhängigkeit von Temperatur und PAR. Sie sind nicht in der Lage, streßinduzierte Änderungen der Emissionsraten zu beschreiben. Streßinduzierte Erhöhungen der Emissionsraten wurden zum Teil während des Experiments mit der Birke gefunden und dominierten gegenüber der Abhängigkeit der Emissionsraten von Temperatur und PAR. Um die Emissionsraten von VOC richtig durch Algorithmen zu beschreiben, muß der Einfluß von Streß in den Algorithmen berücksichtigt werden. Dazu ist es notwendig, den bisher nicht quantifizierten Parameter Streß in eine quantifizierbare Größe zu überführen. Eine solche quantifizierbare Größe für Streß gibt es jedoch zur Zeit noch nicht.

Es gibt Hinweise, daß die Aktivität der Lipoxygenase für einige Stressoren von zentraler Bedeutung ist. Desweiteren gibt es Hinweise, daß es eine enge Verknüpfung der Produkte der Reaktionsfolge der LOX mit den hervorgerufenen Änderungen der Emissionsraten gibt (siehe Kapitel 1.3.5). Möglicherweise kann ein Zusammenhang zwischen der Menge an Streß, der Aktivität der Lipoxygenase und der Änderung der Emissionsraten gefunden werden. Dieser Zusammenhang könnte es ermöglichen, für einige Stressoren eine quantifizierbare Größe für Streß abzuleiten. Es soll daher in einem ersten Experiment untersucht werden, ob die Emissionen von Produkten der Reaktionsfolge der LOX dazu herangezogen werden können, die Aktivität des Enzyms zu beschreiben. Dazu wurde in einem Experiment Weizen mit erhöhten Ozon-Konzentrationen exponiert.

In zwei weiteren Experimenten wurde phänomenologisch an der Modellpflanze Sonnenblume der Einfluß von Überflutungs- und Trockenstreß auf die Emissionsraten der SOVOC untersucht.

## 4.4 Emissionen von Produkten der Reaktionsfolge der Lipoxygenase

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit Jacques Berner aus dem Institut für Botanik der Bloemfontein University (University of the Free State, South Afrika) wurde in einem Experiment mit Weizen parallel die Emission von Produkten der Reaktionsfolge der LOX und die Aktivität der Enzyme untersucht.

### 4.4.1 Durchführung des Experiments

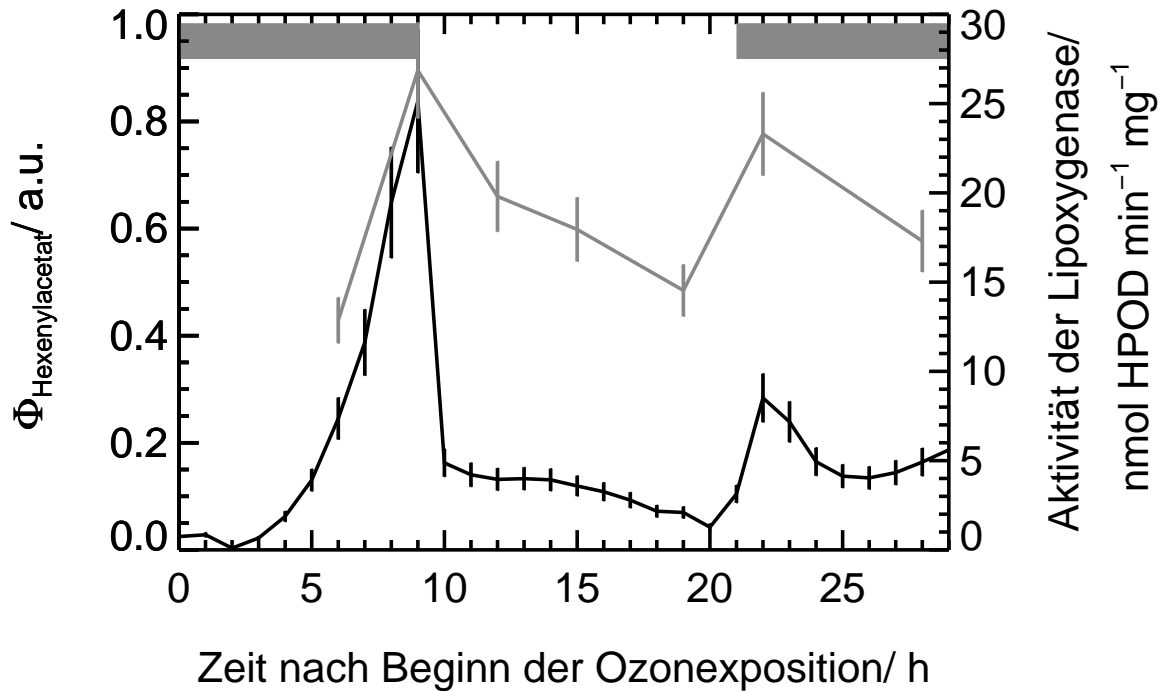
Es gibt mehrere Möglichkeiten, das Enzymsystem der LOX zu induzieren. In diesem Experiment wurde die Aktivität der LOX induziert, indem Weizen (*Triticum aestivum* cv. *Tugela* DN) mit erhöhten Ozon-Konzentrationen behandelt wurde. Das Ozon wurde in einem Teilstrom des Kammerluftflusses durch Bestrahlung mit einer Penray-Lampe ( $\lambda = 189$  nm) erzeugt. Sowohl die Emissionen der SOVOC aus den Pflanzen als auch die Aktivität des Enzymsystems in den Pflanzen wurden untersucht. Da die Bestimmung der Aktivität durch Beprobung der Pflanze erfolgen muß, konnten beide Untersuchungen nicht in der gleichen Pflanzenkammer mit den gleichen Pflanzen erfolgen. Daher wurde das Experiment in unterschiedlichen Kammern parallel durchgeführt. In einer Pflanzenkammer erfolgte die Gasphasenmessung und in einer anderen Pflanzenkammer die Messung der Enzymaktivität. Die Untersuchung erfolgte daher an verschiedenen Individuen. Für die Gasphasenmessungen wurden etwa 20 und für die Messungen der Enzymaktivität etwa 150 Weizenpflanzen benutzt. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wurden am Eingang der beiden Pflanzenkammern so viel Ozon zudosiert, daß am Kammerausgang Ozon-Mischungsverhältnisse von  $150 \pm 5$  ppb gemessen wurden. Die Ozon-Mischungsverhältnisse am Eingang der Kammer wurden während des gesamten Experiments konstant gehalten.

### 4.4.2 Messung der Aktivität des Enzyms Lipoxygenase

Die Bestimmung der Aktivität des Enzyms der LOX wurde von Jacques Berner mit einer photometrische Methode nach *Axelrod* (1974) durchgeführt. Formal inseriert das Enzym Lipoxygenase molekularen Sauerstoff in eine C-H-Bindung unter Umlagerung einer Doppelbindung (vgl. Abbildung 1.5). Es entsteht ein mehrfach ungesättigtes Fettsäurehydroperoxid (**Hydroperoxid**, HPOD) mit konjugierten Doppelbindungen. Dieses HDOP absorbiert bei einer Wellenlänge von 234 nm, so daß aus der Extinktion bei bekanntem Extinktionskoeffizienten die Konzentration des HPOD bestimmt werden kann. Die Konzentration von HPOD ist proportional zur Aktivität des Enzyms der Lipoxygenase.

### 4.4.3 Ergebnisse

Weizen emittierte keine meßbaren Mengen an Monoterpenen (siehe auch *Heiden et al.* (1999)), jedoch C<sub>6</sub>-Alkohole und -Aldehyde, die durch die LOX gebildet werden, wobei Hexenylacetat die Substanz mit der höchsten Emissionsrate war. In Abbildung 4.10 sind

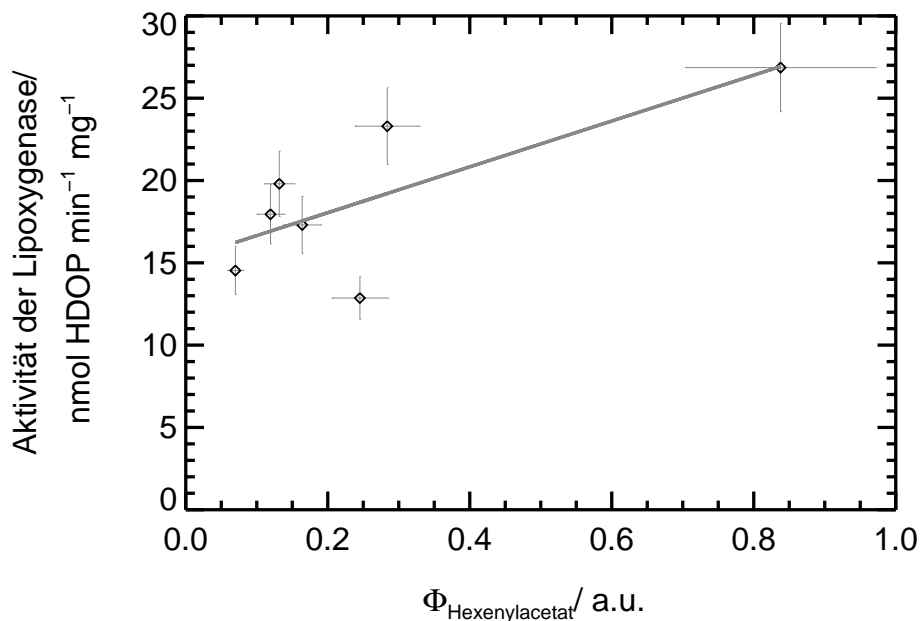


**Abbildung 4.10:** Vergleich der Emissionsrate von Hexenylacetat (schwarze Linie, in relativen Einheiten) und der Enzymaktivität der LOX (graue Linie) bei Weizen. Die Enzymaktivität wurde durch Exposition mit erhöhten Ozon-Mischungsverhältnissen induziert. Zusätzlich ist die Beleuchtungsphase (grauen Balken) markiert. HDOP ist das zur Aktivitätsbestimmung herangezogene Fettsäurehydroperoxid

der aufgrund der Gasphasenmessung bestimmte Fluß von Hexenylacetat und die gemessene Enzymaktivität dargestellt.

Die Emissionsrate von Hexenylacetat steigt während der Beleuchtungsphase an, um mit Einsetzen der Dunkelheit auf geringe Werte zurückzugehen. Im Verlauf der Nacht klingen die Emissionen weiter ab. Zu Beginn des nächsten Tages wird ein Puls von emittiertem Hexenylacetat beobachtet. Die gemessene Enzymaktivität zeigt den gleichen Verlauf wie die Emissionsraten. Auch die Enzymaktivität zeigt im Verlauf des ersten Tages einen starken Anstieg mit einem Maximum kurz vor Einsetzen der Dämmerung. Im Verlauf der Nacht klingt die Aktivität ab. Am Vormittag des 2. Tages wurde wieder eine deutlich erhöhte Aktivität beobachtet. Die Korrelation der Aktivität der LOX und der Emissionsraten von Hexenylacetat ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Daten. Der Korrelationskoeffizient beträgt  $R^2=0,6$ . Dieser Wert ist im Rahmen des Experiments gut, da es sich um ein Experiment in zwei unterschiedlichen Kammern mit unterschiedlichen Pflanzen handelt. Die zur Verfügung stehende Anzahl der Datenpunkte ist limitiert und die Zeitsynchronisation der pflanzeninternen Prozesse nur begrenzt möglich. Der beobachtete Achsenabschnitt deutet auf eine Grundaktivität der LOX hin. Dies bedeutet, daß auch ohne Streß eine Aktivität der LOX gefunden wird. Die Steigung der Geraden kann nicht interpretiert werden, da es sich zum einen um parallel





**Abbildung 4.11:** Korrelation zwischen der Aktivität der LOX und der Emissionsrate von Hexenylacetat.

geführte Experimente mit einer sehr begrenzten Zahl von Weizenpflanzen handelt. Desweiteren ist die Anzahl der zur Verfügung stehenden Datenpunkte nicht ausreichend, um eine verlässliche Aussage machen zu können.

#### 4.4.4 Diskussion

Dieses Experiment hat gezeigt, daß die gemessene Emission von Hexenylacetat, einem Produkt des Enzymsystems der LOX, der Aktivität des Enzymsystems folgt. Die LOX ist bei Pflanzen eng verbunden mit dem Auftreten von Streß (z.B. einer erhöhten Ozonbelastung, siehe Kapitel 1.3.5). Es ist denkbar, daß die Aktivität des Enzymsystems und damit die Emission von Produkten dieses Enzymsystems ein Maß für den Streß der Pflanze ist. Experimente von *Heiden et al.* (1999) haben gezeigt, daß die Pflanze immer gleich reagiert, egal welche Art von Streß ausgeübt wird. Da bisher jedoch noch kein unabhängiger Skalierungsfaktor für die Größe von Streß für Pflanzen bekannt ist, kann die Emission der Produkte der LOX noch nicht als alleiniges Maß für den Streß angesehen werden.

Für die weiteren Untersuchungen der Bestimmung der Aktivität dieses Enzymsystems und zur Charakterisierung von VOC-Emissionen haben dieses Ergebnis eine große Bedeutung. Wenn über die Messung der Gasphasenzusammensetzung die Enzymaktivität bestimmt werden kann, kann möglicherweise auf andere erheblich aufwendigere Methoden verzichtet werden. Es gibt Hinweise darauf, daß die LOX auch mit der Emission von Monoterpenen gekoppelt ist. Das in Kapitel 4.5.2 beschriebene Experiment zeigt, daß Produkte der LOX die Erhöhung der Emissionsraten der Monoterpene auslösen.

In weiteren Experimenten sollte eine höhere Datenpunktdichte bei der Messung der Akti-

vität der Lipoxygenase angestrebt werden. Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Aktivität der Lipoxygenase und der Emission von Produkten der Reaktionsfolge der LOX sollte untersucht werden. Außerdem sollte auch für andere Stressoren – wie z.B. Verletzung oder Pathogene – gezeigt werden, daß es einen Zusammenhang zwischen Aktivität der Lipoxygenase und der Emissionsraten der Produkte der Reaktionsfolge der LOX gibt.

## 4.5 Einfluß von Streß auf die Emissionsraten von kurz-kettigen sauerstoffhaltigen flüchtigen organischen Verbindungen

In zwei weiteren Experimenten wurde der Einfluß von zwei verschiedenen Stressoren auf die Emissionsraten der SOVOC untersucht. Die Untersuchungen wurden an der Modellpflanze Sonnenblume, deren Wurzeln sich in Nährlösung befanden, durchgeführt. Als Stressor wurde in dem ersten Experiment eine Überflutung des Wurzelraums angewendet, da bekannt ist, daß in diesem Fall eine erhöhte Emissionsrate für Acetaldehyd zu erwarten ist. In einem zweiten Experiment wurde der Einfluß von Trockenstreß auf die Emissionsraten der SOVOC untersucht.

### 4.5.1 Überflutungsstreß

*Kreuzwieser et al.* (1999b) konnten am Beispiel von Pappeln zeigen, daß die Emissionsraten des SOVOC Acetaldehyd ansteigen, wenn der Wurzelraum überflutet wird. In dem hier durchgeführten Experiment wurde untersucht, ob generell auch andere SOVOC erhöhte Emissionsraten als Folge der Überflutung aufweisen. Die Stärke dieser Erhöhung der Emissionsraten von SOVOC wurde untersucht.

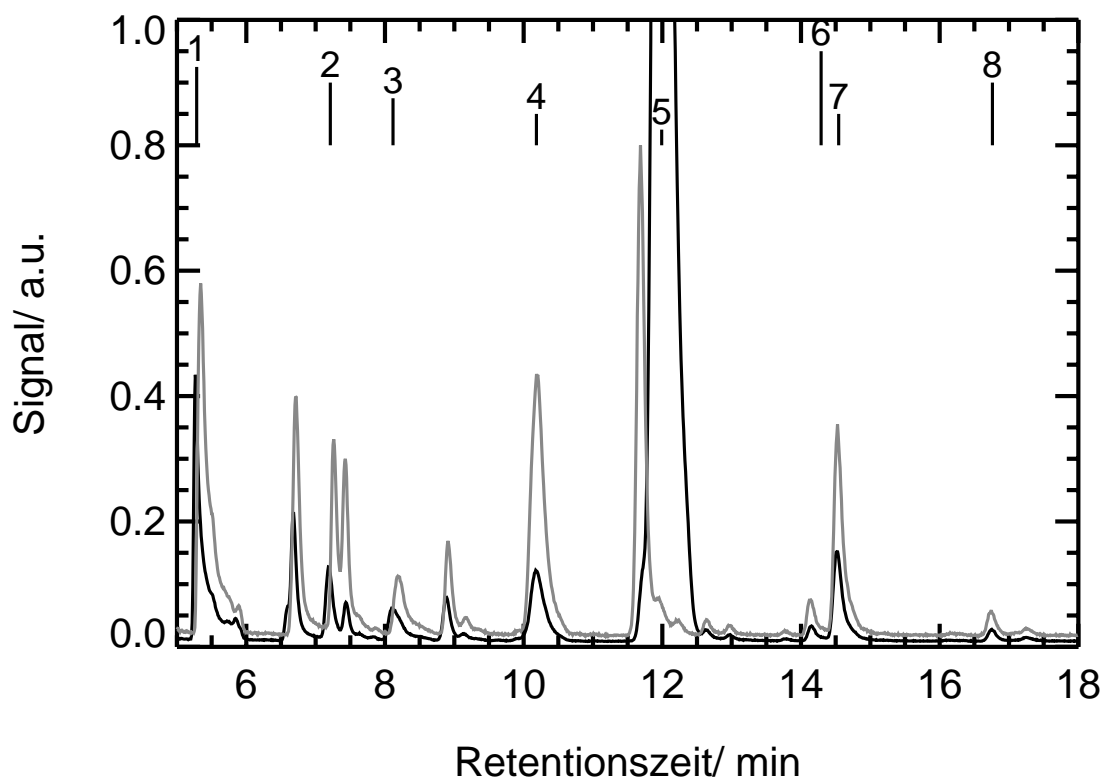
Wie in Kapitel 1.3.2 beschrieben, findet die Biosynthese von Ethanol in Pflanzen als Folge der Energiegewinnung durch Fermentation statt, wenn nicht ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht. Die Verfügbarkeit von Sauerstoff ist oft durch Umwelteinflüsse vermindert, so daß entweder Teile oder die ganze Pflanze unter Sauerstoffmangel leiden [*Hook und Crawford* (1978)]. Am häufigsten sind Wurzeln oder Samen von Sauerstoffmangel beeinflusst, da der Boden häufig mit Wasser gesättigt ist. Dies führt zum Ausschluß von Sauerstoff. Der Sproß kann entweder indirekt z.B. durch Streß, den die Wurzel erleidet, oder direkt durch Überflutung und Mangel an Sauerstoff geschädigt werden [*Setter et al.* (1989)]. Nasse Böden sind ein weltweit verbreitetes Problem. In den nördlichen Breiten wurde Sauerstoffmangel an den Wurzeln oft im Frühling und Herbst beobachtet [*Vartapetian und Jackson* (1997)]. Bewässerung mittels Überflutung kann auch in wärmeren und trockeneren Gegenden zu Sauerstoffmangel an den Wurzeln führen. Die Toleranz der Pflanzen gegenüber Sauerstoffmangel ist abhängig von der Spezies, dem vegetativen Zustand und weiteren Umweltfaktoren. Sie variiert von einigen Stunden bis zu Wochen.

## Durchführung

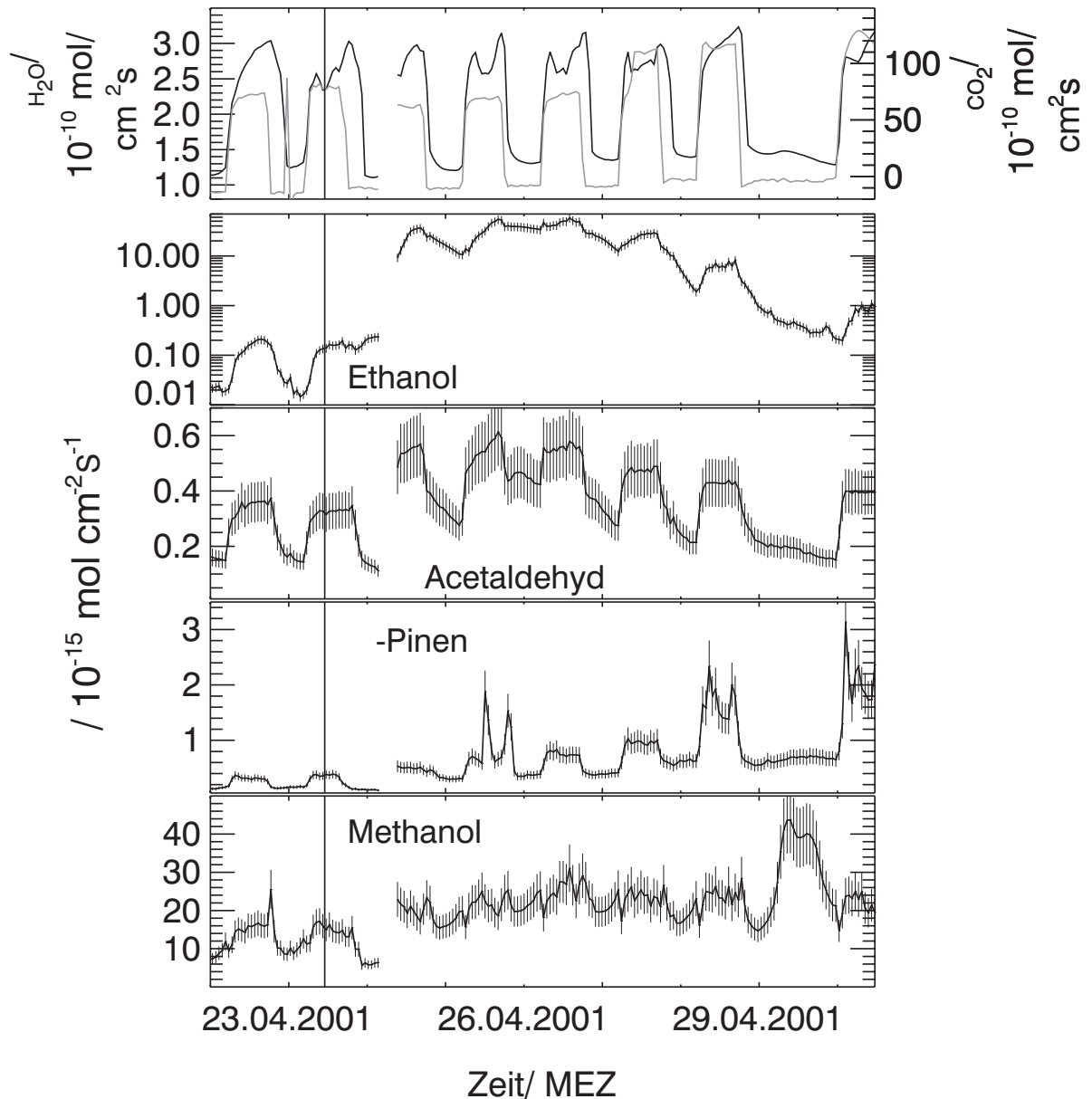
In diesem Experiment wurde eine Sonnenblume in Nährlösung verwendet. Die normalerweise Sauerstoff enthaltende Nährlösung wurde anoxisch gemacht, indem keine weitere Luft in die Nährlösung eingeblasen wurde. Um eine Diffusion von Sauerstoff aus der Luft in die Nährlösung weitestgehend zu unterbinden, wurde das Nährlösungssystem zusätzlich mit einem Deckel abgedeckt.

## Ergebnisse

Abbildung 4.12 zeigt zwei Chromatogramme, die vor bzw. während der Überflutungsphase aufgenommen wurden. Das vor der Überflutungsphase aufgenommene Chromatogramm zeigt, daß die untersuchte Sonnenblume nur geringe Mengen an Monoterpenen, aber deutliche Mengen an SOVOC wie Methanol, Ethanol und Acetaldehyd emittiert. Vergleicht man die beiden Chromatogramme miteinander, so erkennt man, daß während der Überflutungsphase die Emission von Ethanol stark ansteigt. Auch die Emissionsraten



**Abbildung 4.12:** Chromatogramme der Emissionen von einer Sonnenblume in einer anoxischen Nährlösung. In grau ist ein Chromatogramm vor der anoxischen Phase und in schwarz eines 24 Stunden nach Beginn der anoxischen Phase dargestellt. Man erkennt deutlich die erhöhten Ethanol-Emissionen nach Einsetzen der Überflutung. **1:** Acetaldehyd, **2:** Aceton, **3:** 2-Propenal, **4:** Methanol, **5:** Ethanol, **6:** Decan (interner Standard), **7:** 2-Pentanon, **8:**  $\alpha$ -Pinen



**Abbildung 4.13:** Zeitlicher Verlauf der Transpirationsrate (schwarze Linie, linke Ordinate), der Netto-Photosyntheserate (graue Linie, rechte Ordinate) und den Emissionsraten von Acetaldehyd, Ethanol,  $\alpha$ -Pinen und Methanol. Die Auftragung von Ethanol besitzt eine logarithmische Ordinate. Die senkrechte Linie am 23. April markiert den Zeitpunkt, zu dem die Nährlösung nicht mehr mit Sauerstoff versorgt wurde.

von Acetaldehyd weisen eine Erhöhung auf, wohingegen für alle anderen Substanzen nur ein geringer Unterschied in den Emissionsraten beobachtet wird. Unter anderem werden keine stark erhöhten Methanol-Emissionsraten beobachtet.

Der zeitliche Verlauf der Emissionsraten von Ethanol, Acetaldehyd, Methanol und  $\alpha$ -Pinen – stellvertretend für alle Monoterpene – ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß der Zeitverlauf der Emissionsraten von Ethanol eine logarithmische Ordi-

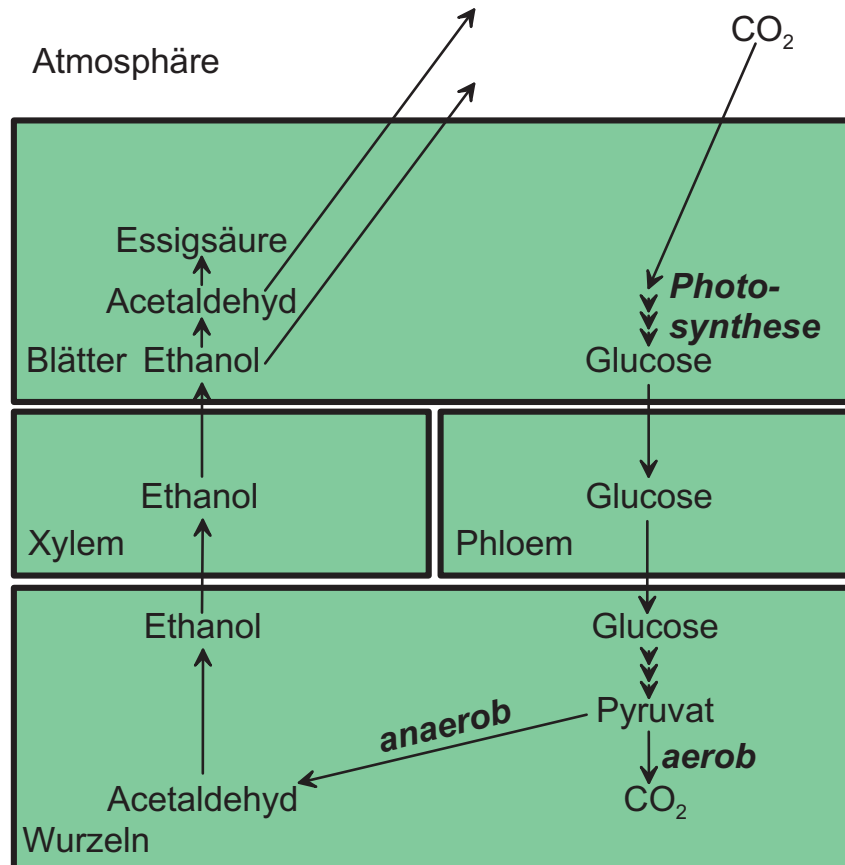
nate besitzt. Am 23. April wurde die Sauerstoffzufuhr unterbrochen. Dieser Zeitpunkt ist in Abbildung 4.13 durch einen senkrechten Strich markiert. Der Sauerstoffgehalt der Nährlösung sinkt und die Wurzeln können nur noch durch Fermentation Energie gewinnen. Die Netto-Photosyntheserate nimmt mit Einsetzen der Überflutung ab und erreicht ihren ursprünglichen Wert erst nachdem die erhöhten Ethanol-Emissionen abgeklungen sind. Die Transpirationsrate wird nicht durch die Überflutung beeinflusst. Über die gesamte Dauer des Experiments wird für alle Substanzen mit Ausnahme von Methanol ein ausgeprägter Tagesgang beobachtet. Nur vor und nach den erhöhten Ethanol-Emissionsraten wird ein Tagesgang der Methanol-Emissionen beobachtet. Für Ethanol werden 18 Stunden nach Abschalten der O<sub>2</sub>-Versorgung mit Beginn des Tages erhöhte Emissionsraten beobachtet. Innerhalb kurzer Zeit werden um einen Faktor 200 höhere Emissionsraten beobachtet. Nach drei Tagen sinken die Emissionsraten wieder.

Die Emissionsraten aller Monoterpene und auch die Methanol-Emissionsraten ändern sich während der Zeit der Überflutung nicht stark. Der Zeitverlauf der  $\alpha$ -Pinen-Emissionsraten weist erhöhte Emissionsraten während des 25., des 28. und des 30. Aprils auf. An diesen Tagen wurde die Pflanze mit neuer Nährlösung versorgt. Während die Nährlösung ausgetauscht wurde, befanden sich die Wurzeln kurzzeitig nicht in Nährlösung.

*Wildt* (2001) beobachtete auch schon an anderen Pflanzen, daß sich die Emissionsraten der Monoterpene kurzzeitig stark erhöhen, wenn die Wasserverfügbarkeit für kurze Zeit zusammenbricht.

## Diskussion

*Kreuzwieser et al.* (1999a) haben gezeigt, daß für Pappeln der Ort der Dissimilation die Wurzel ist. Eine schematische Darstellung des Modells ist in Abbildung 4.14 wiedergegeben. Die Assimilation erfolgt in den Blättern. Die Kohlenhydrate werden durch das Phloem in die Wurzel transportiert, wo sie je nach Bedingungen entweder durch Respiration (bei oxidischen Bedingungen) oder durch Fermentation (bei anoxischen Bedingungen) umgewandelt werden. Das bei den anoxischen Bedingungen gebildete Ethanol wird über den Xylemfluß, der durch den Transpirationsstrom angetrieben wird, zurück in die Blätter transportiert. Das Ethanol wird nicht angereichert [*Kreuzwieser et al.* (1999a)], sondern mit dem Transpirationsstrom emittiert [*Barta* (1984)] oder metabolisiert. So wurde nachgewiesen, daß Ethanol z.B. ein Vorläufer für Ethyl- $\beta$ -Glucoside ist [*Liu et al.* (1965)]. In Blättern und Sproß aktiviert die Pflanze die Alkoholdehydrogenase (ADH), so daß der Verlust von Kohlenstoff und Energie minimiert wird. Das Verhältnis der Konzentrationen und damit der Emissionsraten von Ethanol und Acetaldehyd ist somit an komplexe Enzymsysteme gekoppelt. Die Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd kann durch ADH oder Catalasen erfolgen. Für unterschiedliche Spezies ist die Enzymaktivität verschieden. Die hier für Sonnenblume beobachtete Summe der Ethanol- und Acetaldehyd Emissionsrate von  $4 \cdot 10^{-14} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ist um eine Größenordnung kleiner als die Summe der Ethanol- und Acetaldehyd-Emission aus überfluteten Pappel-Setzlingen [*Kreuzwieser et al.* (2000)]. Da die Konzentration von Ethanol im Xylem nicht ohne größeren technischen Aufwand bestimmt werden kann [*Kreuzwieser et al.* (2000)], wurde sie im Rahmen dieser Arbeit



**Abbildung 4.14:** Modell der Ethanol-, Acetaldehyd- und Essigsäure-Synthese und -Emission nach Kreuzwieser et al. (1999a). Die durch Kohlendioxid-Assimilation in den Blättern gebildeten Kohlenhydrate werden durch das Phloem in die Wurzel transportiert, wo sie dann je nach Bedingungen durch Dissimilation entweder in Kohlendioxid bei aeroben Bedingungen oder in Ethanol bei anaeroben Bedingungen umgewandelt werden. Das Ethanol wird durch das Xylem wieder in die Blätter transportiert und dort zu Acetaldehyd und Essigsäure oxidiert und emittiert.

nicht bestimmt.

Acetaldehyd- und Ethanol-Konzentrationen im Xylem von Pappeln steigen aufgrund von Überflutung um einen Faktor 40 auf 5 mmol an. *Kimmerer und Kozlowski* (1982) konnte nachweisen, daß Ethanol und Acetaldehyd ohne Sauerstoffmangel in den Zellen der Pflanze emittiert wurde. Neben der Fermentation muß es daher noch mindestens einen weiteren Biosyntheseweg für Ethanol und Acetaldehyd in Pflanzen geben. Die Ethanol-Konzentrationen variieren von Pflanze zu Pflanze stark [*MacDonald und Kimmerer* (1993)]. Neben Streß durch Überflutung ist auch bekannt, daß die Produktion von Ethanol und Acetaldehyd einsetzt, wenn die Pflanzen unter Streß durch Wassermangel, Kälte, erhöhten Ozon-Konzentrationen oder Vergiftung mit Schwefeldioxid leiden [*Kimmerer und Kozlowski* (1982)].

Die Überflutung des Wurzelbereichs führte bei der Sonnenblume zur erhöhten Emissions-

raten für Acetaldehyd und Ethanol. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen, die *Kreuzwieser et al.* (1999b) bei jungen Pappelsetzlingen gefunden haben. Für die Emissionsraten der anderen SOVOC oder VOC, wie z.B. Methanol oder die Monoterpenen, wurden keine Erhöhung beobachtet.

### 4.5.2 Trockenstreß

Die Fähigkeit der Pflanze, Wasser über die Wurzeln aufzunehmen wird, unter anderem durch den pH-Wert in der Umgebung der Wurzel bestimmt. Der pH-Wert ist des weiteren eine wichtige ernährungsphysiologische Größe. Die meisten Böden in humiden Gebieten reagieren schwach sauer bis neutral, Hochmoorböden sind stark sauer (pH=3). Eine Versauerung des Bodens kann auf mehrere Weisen erfolgen [*Larcher* (1994)]:

- Basenverarmung infolge von Bodenauswaschung
- Entzug austauschbarer Kationen
- Organische Säuren
- Verlagerung von Humin- und Fulvosäuren aus Rohhumusdecken
- Dissoziation der Kohlensäure, die sich im Boden als Atmungs- und Gärungsprodukt anreichert
- Säureeinträge durch Niederschläge

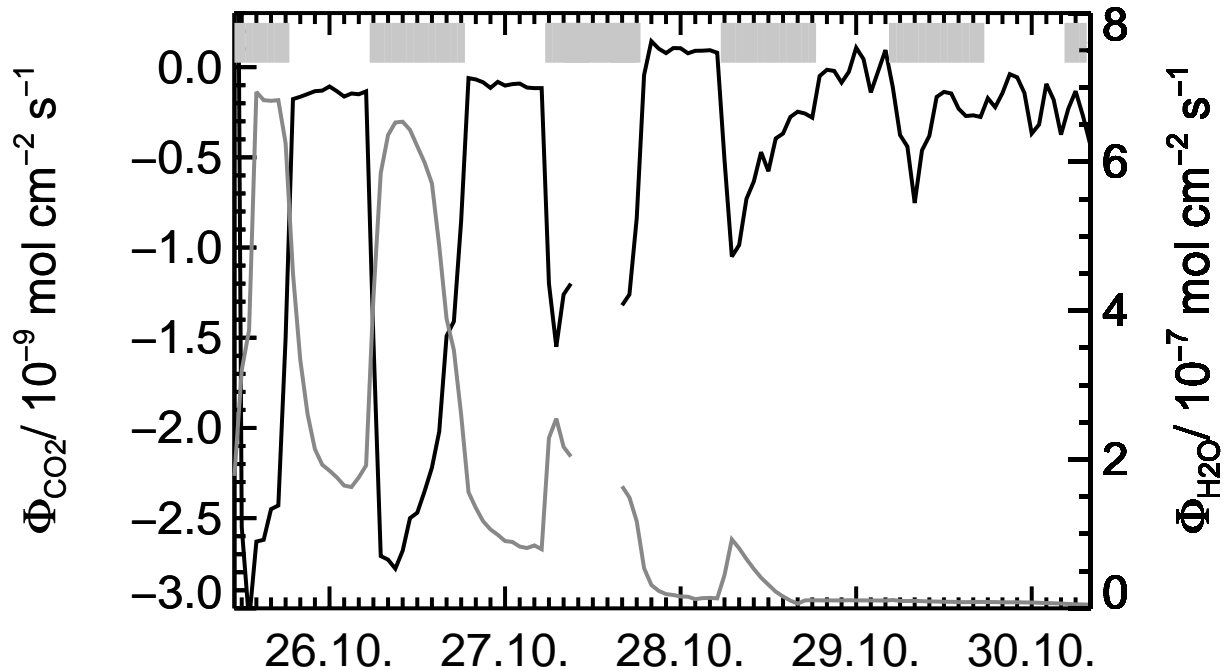
Wird der Wurzelraum der Pflanzen stark angesäuert, so tritt unter Umständen bei der Pflanze Trockenstreß auf, da sie nicht mehr in der Lage ist, ausreichende Mengen an Wasser über die Wurzeln aufzunehmen. Am Modellsystem Sonnenblume wurde in einem Experiment untersucht, welchen Einfluß stark saure Bedingungen im Wurzelraum auf die Emissionsraten von VOC besitzen.

Zum Wachstum benötigen Pflanzen u.a. Stickstoff, den sie z.B. als Nitrat aufnehmen. Pflanzen, die in einer Nährlösung wachsen, nehmen die Nitrat-Ionen auf und geben Hydroxid-Anion in die Nährlösung ab. Um zu verhindern, daß die Nährlösung im Laufe der Zeit alkalisch wird, wird der pH-Wert mit einer pH-Elektrode verfolgt und durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure ein konstanter pH-Wert von pH=7 in der Nährlösung aufrechterhalten. In diesem Experiment wurde der pH-Wert allmählich auf pH=3 erniedrigt. Einige Produkte des Enzymsystems der LOX wurden beobachtet, und es wurden erhöhte Emissionsraten für die Monoterpene und Methanol gefunden.

#### Durchführung

Am 25. Oktober wurden 6 Sonnenblumen in die Pflanzenkammer verbracht und der pH-Wert der Nährlösung durch Zudosierung konzentrierter Schwefelsäure allmählich auf pH=3 erniedrigt. Der physiologische Zustand der Sonnenblumen wurde anhand der Transpirations- und Netto-Photosyntheserate während des gesamten Experiments überwacht. Die Bestimmung der VOC-Konzentrationen erfolgte vom 28. Oktober bis zum 30. Oktober, dem Ende des Experiments.





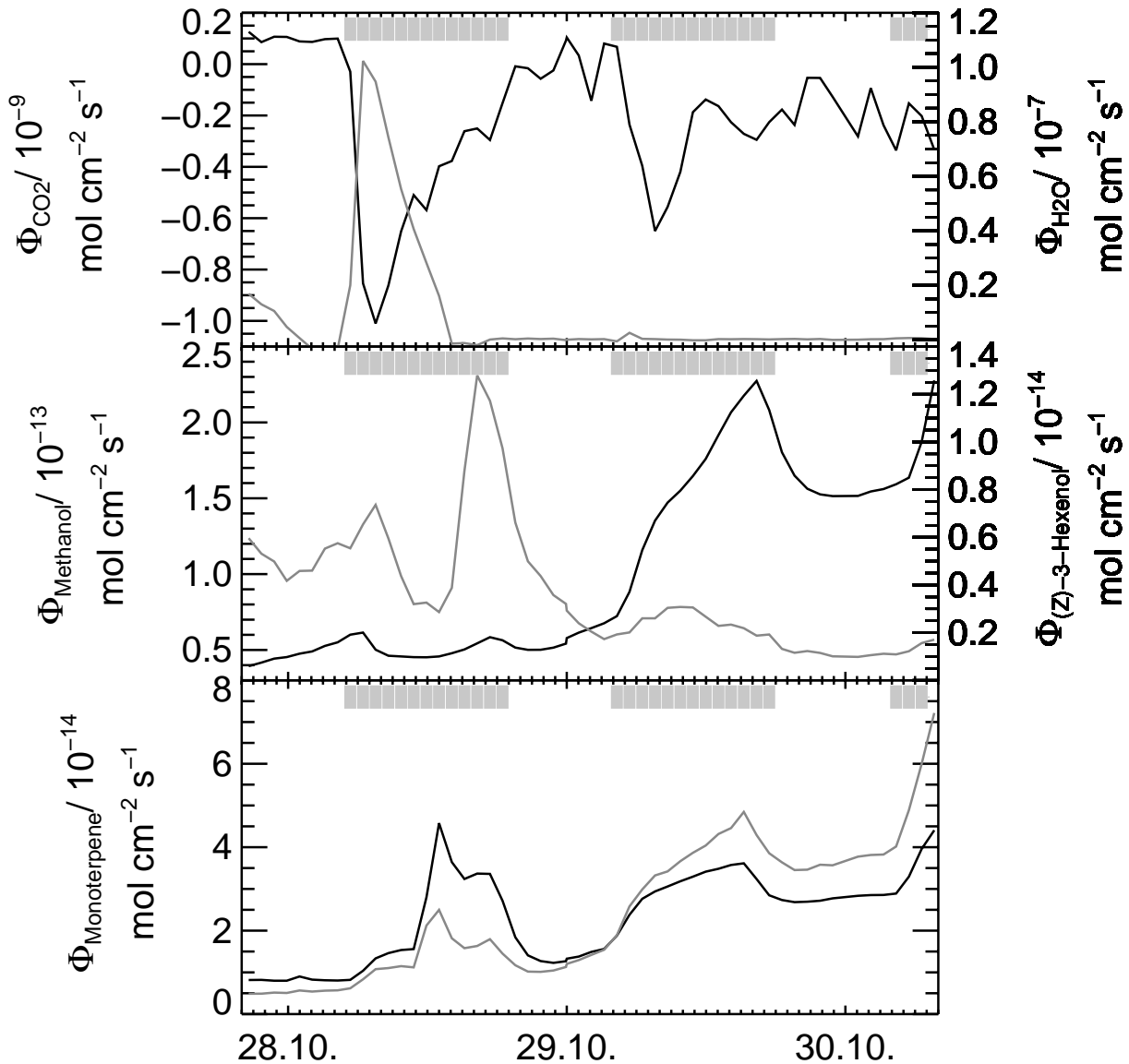
**Abbildung 4.15:** Zeitverläufe der Transpirationsrate (graue Linie, rechte Ordinate) und der Netto-Photosyntheserate (schwarze Linie, linke Ordinate). Die Beleuchtungsphasen sind als graue Balken dargestellt.

## Ergebnisse

Die Zeitverläufe der Netto-Photosynthese- und Transpirationsrate sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Beide zeigten vom 25. Oktober bis zum 27. Oktober einen Verlauf, wie er für gesunde ungestreßte Pflanzen typisch ist. Die Transpirations- und Netto-Photosyntheserate ist konstant für Phasen gleicher PAR. Am 28. Oktober brach im Verlauf des Tages sowohl die Transpirations- als auch Netto-Photosyntheserate zusammen. Am 29. Oktober wurde mit Beginn der Beleuchtungsphase eine geringe Emission von Wasser aus den Sonnenblumen beobachtet, aber der Transpirationsstrom konnte nicht vollständig aufgebaut werden. Die Netto-Photosyntheserate war deutlich vermindert.

In Abbildung 4.16 sind die Transpirations- und Netto-Photosyntheserate sowie die Emissionsraten von (Z)-3-Hexenol, Methanol und der Monoterpene  $\alpha$ -Pinen und Sabinen für den Zeitraum vom 27.-30. Oktober aufgetragen.

Nach dem Zusammenbrechen des Transpirationsstroms am 28. Oktober wurden erhöhte Emissionsraten von (Z)-3-Hexenol beobachtet. Die Emission erfolgt in einem Puls über einen Zeitraum von 8 Stunden. Am 29. Oktober wurden deutlich erhöhte Emissionsraten von Methanol beobachtet, die einen Tagesgang aufweisen. So sanken sie in der Nacht vom 29. Oktober auf den 30. Oktober ab, um am 30. Oktober mit Beginn der Beleuchtungsphase wieder anzusteigen. Auch die Emissionsraten von  $\alpha$ -Pinen und Sabinen nahmen zu. Außerdem war am 29. mit Beginn der Beleuchtungsphase eine Veränderung der Verhältnisse der Emissionsraten von  $\alpha$ -Pinen und Sabinen zu beobachten. Die Emissionsraten von



**Abbildung 4.16:** Zeitverlauf der Netto-Photosyntheserate (schwarze Linie), der Transpirationsrate (graue Linie) und der Emissionsraten von (Z)-3-Hexenol (schwarze Linie), Methanol (graue Linie) und der Monoterpenen  $\alpha$ -Pinen (schwarze Linie) und Sabinen (graue Linie) aus Sonnenblumen bei stark saurer Nährlösung. Die Beleuchtungsphasen sind als graue Balken dargestellt.

Sabinen stiegen deutlich stärker an als die von  $\alpha$ -Pinen. Die Emissionsraten von Aceton, Ethanol und Acetaldehyd blieben unverändert.

## Diskussion

Im Verlauf des 28. Oktober waren die Pflanzen nicht mehr in der Lage, Kohlendioxid zu fixieren. Auch der Transpirationsstrom brach zusammen. Ursache für das Zusammenbrechen des Transpirationsstroms ist die Erniedrigung des pH-Wertes der Nährlösung. Die

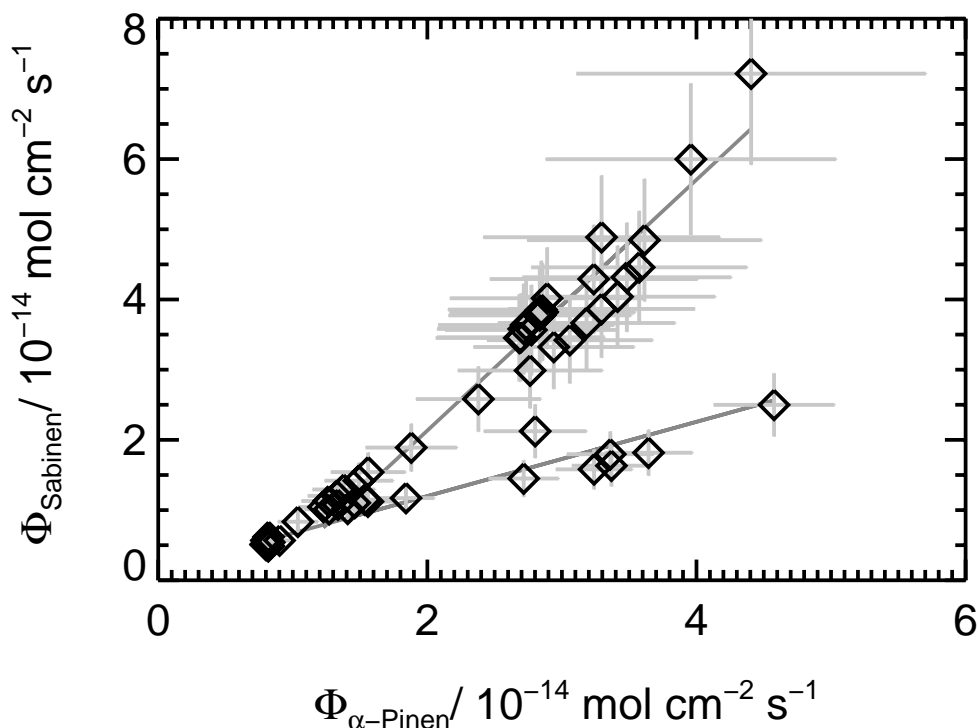
Wurzel nimmt das Wasser aufgrund des Unterschieds im chemischen Potential zwischen Wurzel und Umgebung auf (Osmose) [Larcher (1994)]. Da das chemische Potential der Nährlösung durch die Erniedrigung des pH-Wertes stieg, war der osmotische Druck von der Wurzel in die Nährlösung größer als in umgekehrter Richtung, so daß die Wurzel kein Wasser aufnehmen konnte. Die Erniedrigung des pH-Wertes reduziert bzw. verhindert damit die Aufnahme von Wasser durch die Wurzeln in die Pflanzen. Im Prinzip handelt sich daher für die Pflanze um Trockenstreß. Bei Trockenstreß setzt die Pflanze das Sesquiterpen Abscisinsäure ( $C_{15}H_{20}O_4$ ) frei, das als Streßhormon wirkt [Schopfer und Brennicke (1999)]. So verhindern Pflanzen, die aufgrund des geringen osmotischen Drucks nicht in der Lage sind, Wasser über die Wurzel aufzunehmen, Wachstum von Blättern und Sproß [Chazen und Neumann (1994)]. Die Wurzeln wachsen jedoch auch unter Bedingungen weiter, unter denen der Sproß das Wachstum eingestellt hat. Dies zeigte Sharp *et al.* (1988) durch Messungen an Mais. Die unterschiedliche Reaktion wird als Adaption der Pflanze an die Bedingungen angesehen. Das Wachstum der Wurzel führt zur besseren Verfügbarkeit von Wasser für die Pflanze, indem z.B. tiefergelegenes Wasser erschlossen werden kann [Sharp *et al.* (1997)]. Außerdem werden die Stomata geschlossen, um den Verlust von Wasser zu minimieren [Schopfer und Brennicke (1999)]. Als Folge von Streß wird die Reaktionsfolge der LOX aktiviert und (Z)-3-Hexenol emittiert (siehe Kapitel 1.3.5).

Die Emission von (Z)-3-Hexenol erfolgte in einem Puls. Normalerweise wurden gepulste Emissionen nur dann beobachtet, wenn auch der Streß als Puls appliziert wurde [Heiden *et al.* (1999)]. Die Emission von (Z)-3-Hexenol als Puls deutet darauf hin, daß es einen Schwellenwert für Streß gibt, wenn dieser durch Erniedrigung des pH-Wertes der Nährlösung ausgelöst wird.

Nach dem Auftreten des Pulses von (Z)-3-Hexenol erhöhten sich die Emissionsraten der Monoterpene von  $\alpha$ -Pinen und Sabinen um fast eine Größenordnung. Eine erhöhte Emissionsrate der Monoterpene wurde auch von Schuh *et al.* (1996) für Sonnenblumen, die unter Trockenstreß litten, gefunden. Schuh *et al.* (1996) war es jedoch aufgrund der unzureichenden Meßtechnik nicht möglich, die Produkte der LOX zu quantifizieren. Die erhöhten Emissionsraten der Monoterpene können auf die Aktivierung der LOX zurückgeführt werden.

Die Emissionsraten von Sabinen stiegen deutlich stärker an als die von  $\alpha$ -Pinen. Korreliert man die beobachteten Emissionsraten von  $\alpha$ -Pinen und Sabinen, so ergibt sich der in Abbildung 4.17 dargestellte Zusammenhang. Die Emissionsraten von  $\alpha$ -Pinen und Sabinen sind gut miteinander korreliert, wenn die Daten in einen Zeitbereich vor und nach dem Auftreten der (Z)-3-Hexenol-Emission aufgeteilt werden. Erhöhte Emissionsraten von Monoterpenen nach Induktion der LOX beobachtete Wildt (2001) auch an anderen Sonnenblumen. Die Emissionsraten von  $\alpha$ -Pinen änderten sich nur wenig, die der anderen Monoterpene erhöhten sich jedoch deutlich. Die Erhöhung der Emissionsrate der Monoterpene ist eine typische Reaktion der Sonnenblume auf Streß.

Die beobachteten Emissionsraten von Methanol zeigen, daß auch diese sich nach der Emission von (Z)-3-Hexenol erhöhten. Die Emission von Methanol verlief für diesen Zeitraum parallel zu denen der Monoterpene. Die Zeitverläufe der Emissionsraten verlaufen jedoch

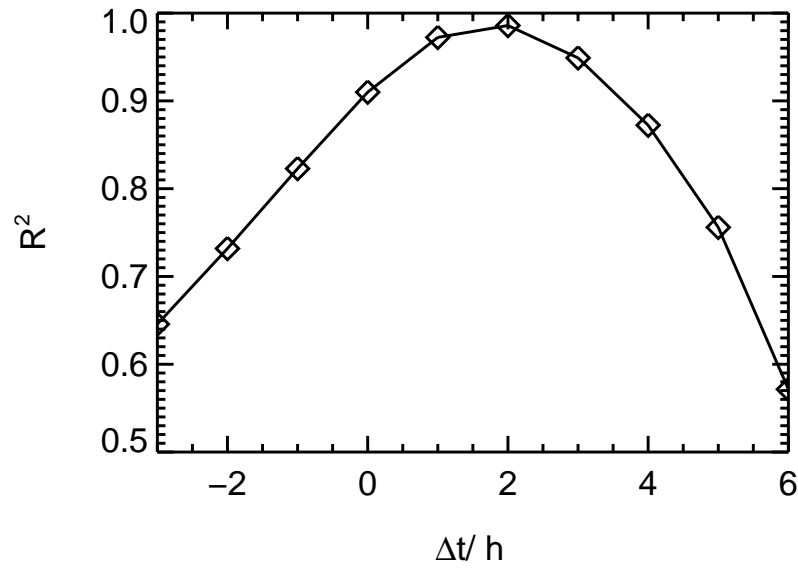


**Abbildung 4.17:** Korrelation der Emissionsraten von Sabinen und  $\alpha$ -Pinen. Es sind zwei Abhängigkeiten zu erkennen. Die Gerade mit der geringeren Steigung enthält die Daten, die vor dem Auftreten des (Z)-3-Hexenol Pulses beobachtet wurden ( $\Phi_{\text{Sabinen}} = 0,53 \cdot \Phi_{\alpha\text{-Pinen}} + 1,42 \cdot 10^{-15}$ ,  $R^2 = 0,91$ ). Die Gerade mit der größeren Steigung enthält die Daten, die nach dem Auftreten des (Z)-3-Hexenol Pulses beobachtet wurden ( $\Phi_{\text{Sabinen}} = 1,79 \cdot \Phi_{\alpha\text{-Pinen}} - 1,44 \cdot 10^{-14}$ ,  $R^2 = 0,95$ ).

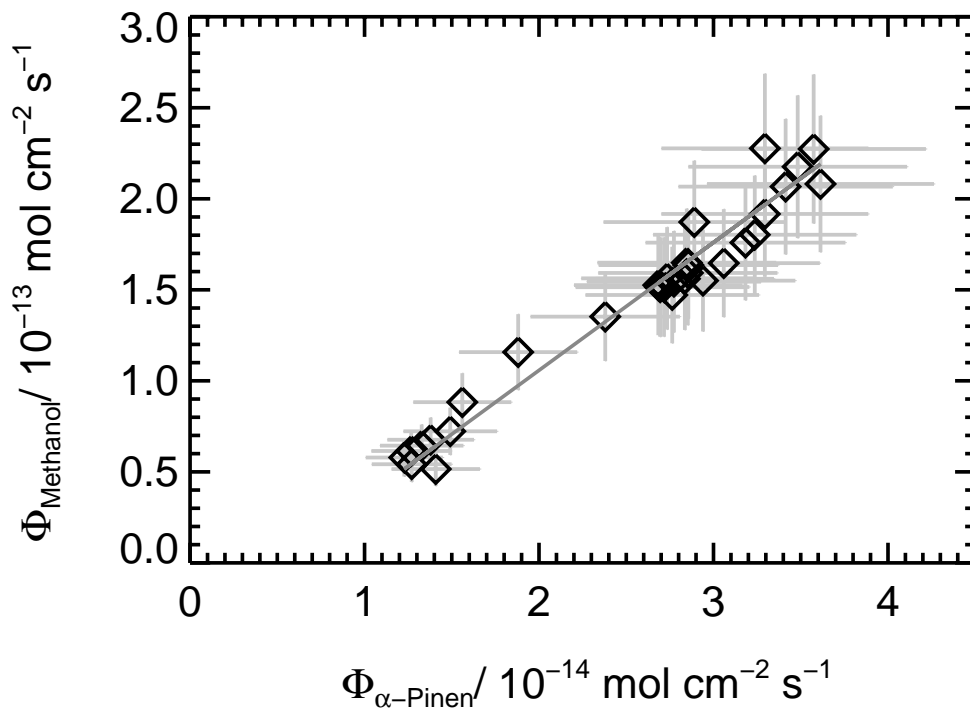
nicht völlig parallel, es ist ein zeitlicher Versatz in den Daten vorhanden. Um die Zeitdifferenz quantifizieren zu können, wird die Zeitreihe der Methanol-Emissionsraten gegen die von  $\alpha$ -Pinen in 1 h Schritten, also der Zeitaufösung der Daten, verschoben. Die Variation des quadratischen Korrelationskoeffizienten als Funktion dieser Zeitverschiebung ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

Der Zeitunterschied in den Zeitverläufen der Methanol- und  $\alpha$ -Pinen-Emissionsraten beträgt 2 h. Trägt man die Emissionsraten von Methanol gegen die von  $\alpha$ -Pinen mit einer zeitlichen Verschiebung von 2 h auf, so erhält man die in Abbildung 4.19 dargestellte Korrelation. In der Korrelation wurden nur die Daten nach dem Auftreten des (Z)-3-Hexenol Pulses verwendet. Die Emissionsraten von Methanol sind gut mit denen der Monoterpene korreliert. Daher kann auch für Methanol angenommen werden, daß die erhöhten Emissionsraten durch die LOX induziert wurden. Der Zeitunterschied in den Maxima der Emissionsraten kann durch Zeitverzögerungen in den unterschiedlichen Biosynthesewegen erklärt werden. Wenn die Aktivierung der LOX in erhöhten Methanol-Emissionsraten resultiert, so müßte dies auch der Fall sein, wenn andere Arten von Streß auf die Pflanze ausgeübt werden.

Die direkte Verknüpfung der erhöhten Methanol-Emissionsrate mit der LOX wurde in



**Abbildung 4.18:** Der quadratische Korrelationskoeffizient der Emissionsraten von Methanol und  $\alpha$ -Pinen als Funktion der Zeitlichen Verschiebung der Methanol-Emissionsraten gegen die der  $\alpha$ -Pinen-Emissionsraten.



**Abbildung 4.19:** Korrelation der Emissionsraten von  $\alpha$ -Pinen und Methanol. Dargestellt sind die Daten, die nach dem Auftreten des (Z)-3-Hexenol Pulses beobachtet wurden. Die Zeitreihe der Methanol-Emissionsraten wurde um 2h zu späteren Zeiten verschoben. ( $\Phi_{\text{Methanol}} = 7,02 \cdot \Phi_{\alpha\text{-Pinen}} - 3,47 \cdot 10^{-14}$ ,  $R^2 = 0,96$ ).

einem Experiment widerlegt, in dem durch schlagartiges Ausschalten der Beleuchtung in den Sonnenblumen die LOX induziert wurde. Sowohl für die Produkte der LOX als auch die der Monoterpene wurden Pulse mit erhöhten Emissionsraten gefunden. Erhöhte Emissionsraten von Methanol wurden in diesem Experiment jedoch nicht beobachtet. Dies läßt den Schluß zu, daß eine erhöhte Emissionsrate von Methanol nicht wie die der Monoterpene für alle Arten von Streß gleichermaßen an die Induktion der LOX geknüpft ist.

Die erhöhten Emissionsraten von Methanol sind unter Trockenstreß vermutlich auf das vermehrte Wurzelwachstum zurückzuführen (siehe Kapitel 1.3.1). Ist das die Wurzeln umgebende Medium sauer, so beobachtet man verstärktes Wurzelwachstum, in der Literatur als Säurewachstum bekannt [Cosgrove (2000)]. Da das Wachstum der Zellen immer unter Produktion von Methanol erfolgt, beobachtet man verstärkt Produktion und Emission von Methanol.

Die gute Korrelation der Emissionsraten von Methanol und  $\alpha$ -Pinen kann Zufall sein. So kann die Versauerung der Nährlösung zwei voneinander unabhängige Prozesse initiiert haben. Die Reaktionsfolge der LOX kann aktiviert worden sein und zu erhöhten Monoterpen-Emissionsraten geführt haben. Zusätzlich kann ein zweiter, von der LOX unabhängiger Prozeß, zu der erhöhten Emission von Methanol geführt haben. Die erhöhten Monoterpen-Emissionsraten wären dann auf die LOX, die erhöhten Methanol-Emissionsraten jedoch nicht auf die LOX zurückzuführen.

In zukünftigen Experimenten mit anderen Stressoren sollte untersucht werden, ob parallel zur induzierten Erhöhung der Monoterpen-Emissionsraten auch immer erhöhte Emissionsraten von Methanol beobachtet werden.

## 4.6 Bedeutung für die Atmosphäre

Die Bedeutung der Emissionen der SOVOC für die Chemie der Troposphäre soll im Folgenden basierend auf den Ergebnissen, die bei den Experimenten mit Birke und Sonnenblume gewonnen wurden, aufgezeigt werden. Wie in Kapitel 1.2 beschrieben, beeinflussen die Konzentrationen der SOVOC in erheblichem Maße die Radikalbilanz der Troposphäre, insbesondere die der freien Troposphäre. Die sich aus den gemessenen Emissionsraten ergebenden atmosphärischen SOVOC-Konzentrationen werden in einer einfachen Modellrechnung abgeschätzt. Der Einfluß der aufgrund von Stressoren erhöhten Emissionsraten auf die atmosphärischen Konzentrationen wird untersucht. Aus den SOVOC-Emissionsraten wird unter Berücksichtigung der in der Literatur angegebenen Skalierungsparameter versucht, eine globale Quellstärke abzuschätzen.

### 4.6.1 Atmosphärische Konzentrationen von SOVOC

Die atmosphärischen Konzentrationen der von der Vegetation emittierten SOVOC werden mit einem Boxmodell berechnet. Die Box besitzt die Grundfläche  $A$  und eine Höhe von  $h=1000$  m. Die Höhe der Box entspricht in etwa der Höhe der planetaren Grenzschicht am Tag [Seinfeld und Pandis (1998)]. Es wird angenommen, daß die Grundfläche mit Birken

bewachsen ist und einen Blattflächenindex (leaf area index) von LAI=5 (entsprechend 5 m<sup>2</sup> Blattfläche pro 1 m<sup>2</sup> Bodenfläche) besitzt. Die SOVOC gelangen durch die Emission aus den Birken in das Volumen der Box. Es werden zwei Destruktions-Prozesse berücksichtigt. Die SOVOC können mit OH-Radikalen reagieren und durch trockene Deposition aus der Box entfernt werden:



Als Bilanzgleichung für die SOVOC ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SOVOC}]}{dt} = & \Phi_{\text{SOVOC}} \cdot \text{LAI} \cdot A \cdot N_A \cdot V^{-1} \\ & - k_{26}[\text{OH}] \cdot [\text{SOVOC}] - k_{27} \cdot [\text{SOVOC}] \end{aligned} \quad (\text{4.9})$$

[SOVOC] = Konzentration des SOVOC

$\Phi_{\text{SOVOC}}$  = Emissionsrate des SOVOC aus den Birken [mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]

LAI = Blattflächenindex

$N_A$  = Avogadro-Konstante

A = Grundfläche der Box

V = Volumen der Box

[OH] = OH-Radikalkonzentration

Für den quasistationären Zustand gilt, daß  $\frac{d[\text{SOVOC}]}{dt} = 0$ . Die SOVOC-Konzentration kann daher mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$[\text{SOVOC}] = \frac{\Phi_{\text{SOVOC}} \cdot \text{LAI} \cdot N_A}{h \cdot (k_{26}[\text{OH}] + k_{27})} \quad (\text{4.10})$$

Für die OH-Radikalkonzentration wird bei den folgenden Überlegungen ein Wert von 1,0 · 10<sup>6</sup> cm<sup>-3</sup> angenommen. Bei diesem Wert handelt es sich nach *Prinn et al.* (1995) um die mittlere globale OH-Radikalkonzentration. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der SOVOC und von  $\alpha$ -Pinen mit OH-Radikalen sind in Tabelle 1.3 angegeben. Da für die meisten SOVOC keine Messungen der Depositionsgeschwindigkeiten vorliegen, wird der Wert für Formaldehyd benutzt. *Krinke* (1999) gibt für die Depositionsgeschwindigkeit von Formaldehyd einen Wert von  $v_d = 1,05 \pm 0,02$  cm s<sup>-1</sup> an. Die Geschwindigkeitskonstante der Deposition ergibt sich zu:

$$k_{27} = \frac{v_d}{h} \quad (\text{4.11})$$

Mit den für eine Birke bestimmten Emissionsraten (vgl. Tabelle 4.7) von Methanol, Ethanol und Aceton –  $\alpha$ -Pinen wird zum Vergleich mit berücksichtigt – ergeben sich für die Mischungsverhältnisse in der Box die in Tabelle 4.10 aufgeführten Werte. Zusätzlich ist noch die Lebensdauer der SOVOC bezüglich der Reaktion mit OH-Radikalen ( $\tau_{\text{OH}}$ )



und der Deposition ( $\tau_D$ ) angegeben.  $\alpha$ -Pinen reagiert mit OH-Radikalen so schnell, daß in der Modellrechnung keine trockene Deposition für  $\alpha$ -Pinen berücksichtigt wird. Jedoch enthält sie für  $\alpha$ -Pinen zusätzlich eine Reaktion mit Ozon. Das Ozon-Mischungsverhältnis wird mit 58 ppb angenommen. Dies entspricht dem während der Meßkampagne auf dem Kleinen Feldberg im Taunus vom HLUG beobachteten Mittelwert (siehe Kapitel 3.4.2). Die Reaktionsgeschwindigkeit von  $\alpha$ -Pinen mit Ozon und OH-Radikalen ist in Tabelle 1.3 angegeben.

**Tabelle 4.10:** *Konzentration von Methanol, Ethanol, Aceton und  $\alpha$ -Pinen nach einer einfachen Boxmodellrechnung.*

Substanzname	Konzentration/ ppt	$\tau_{OH}/d$	$\tau_D/d$
Methanol	191	12	1,1
Ethanol	0,9	4	1,1
Aceton	17500	58	1,1
$\alpha$ -Pinen	150	0,2	

Die mit dieser einfachen Box-Modellrechnung erhaltenen Mischungsverhältnisse zeigen, daß die Emissionsraten von Methanol aus Birken in der Box zu vergleichbaren Mischungsverhältnissen wie die von  $\alpha$ -Pinen führen. Methanol besitzt jedoch eine deutlich längere Lebensdauer. Die Aceton-Mischungsverhältnisse sind aufgrund der hohen Emissionsrate aus der Birke von  $\Phi_{Aceton}^{B,S} = 1,54 \cdot 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  sehr hoch. Die Mischungsverhältnisse der SOVOC steigen in der Reihenfolge Ethanol < Methanol < Aceton an. Dies wurde auch während der Meßkampagne auf dem Kleinen Feldberg im Taunus gefunden und resultiert sowohl aus den unterschiedlichen Emissionsraten (vgl. Tabelle 4.7) als auch aus den unterschiedlichen Lebensdauern bezüglich der Reaktion mit OH-Radikalen.

Nimmt man an, daß die Birken ähnlich auf Überflutung reagieren wie die in Kapitel 4.5.1 untersuchte Sonnenblume, so erhöht sich die Emissionsrate von Ethanol aufgrund von Überflutung der Wurzeln um einen Faktor 200. Nimmt man desweiteren an, daß alle Birken in der Box überflutet sind, so erhöht sich das in der Box resultierende Mischungsverhältnis von Ethanol auf 178 ppt.

Wird angenommen, daß die Birken wie die in Kapitel 4.5.2 beschriebenen Sonnenblumen unter Trockenstreß leiden, und sich die Emissionsraten von Methanol, wie bei den Sonnenblumen beobachtet, um einen Faktor 4 erhöhen, so ergibt sich ein Methanol-Mischungsverhältnis von 765 ppt in der Box. Als Folge des Trockenstresses wurde auch eine erhöhte Emissionsrate von Ethanol und Monoterpenen beobachtet. Die Erhöhung der Emissionsraten ist jedoch nicht so hoch wie die von Methanol. Besonders in den Sommermonaten kann es bei erhöhter Temperatur und hoher Strahlung zu Trockenstreß und damit zu erhöhten Emissionsraten von VOC kommen. Die erhöhten VOC-Mischungsverhältnisse besitzen z.B. einen Einfluß auf die Ozon-Produktionsrate (siehe Kapitel 1.2.4).

Die Modellrechnung ist stark vereinfacht und kann nur dazu dienen, die atmosphärischen Konzentrationen abzuschätzen. So sind insbesondere die Emissionsraten mit hohen Un-

sicherheiten verbunden, da sie nur für eine einzelne Birke bestimmt wurden und damit keinerlei statistische Absicherung besitzen. Die Erhöhung der Emissionsraten aufgrund unterschiedlicher Stressoren wurde an der Modellpflanze Sonnenblume untersucht. Die an der Sonnenblume gewonnenen Erkenntnisse können nicht einfach auf andere Pflanzen – wie z.B. die Birke – übertragen werden. Desweiteren wurde in dieser vereinfachten Box-Modellrechnung nur die Reaktion von SOVOC mit OH-Radikalen und keinerlei Produktion durch Gasphasenprozesse berücksichtigt. Die mit dieser Box-Modellrechnung erhaltenen Zahlen geben aber einen Anhaltspunkt, daß der Einfluß von streßinduzierter Erhöhung der Emissionsraten nicht vernachlässigt werden kann. So konnten *Heiden et al.* (1999) für Tabak zeigen, daß innerhalb eines Tages nach der Exposition mit Ozon so viel Kohlenstoff in Form von VOC emittiert werden kann wie unter streßfreien Bedingungen innerhalb einer gesamten Vegetationsperiode.

### 4.6.2 Globale Emissionsraten von SOVOC

Eine Abschätzung der globalen Emissionsrate der SOVOC Methanol, Ethanol und Aceton kann mit Hilfe des Blattflächenindex durchgeführt werden. Wird ein LAI von 5 angenommen, so ergibt sich aus den Angaben von *Graedel und Crutzen* (1994) zur erdbedeckenden Vegetation eine globale Blattfläche von  $415 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ . Als Vegetationsperiode wird eine Zeitspanne von 200 Tagen angenommen. Aus den in Tabelle 4.7 aufgeführten Standardemissionsraten aus der Birke ergeben sich globale biogene Emissionen von  $2 \text{ TgC a}^{-1}$  für Methanol,  $0,02 \text{ TgC a}^{-1}$  für Ethanol und  $398 \text{ TgC a}^{-1}$  für Aceton.  $186 \text{ TgC a}^{-1}$  werden in Form von  $\alpha$ -Pinen emittiert. *Guenther et al.* (1995) haben in einem globalen Modell die Monoterpen-Quellestärke mit  $127 \text{ TgC a}^{-1}$  und aller SOVOC zusammen zu  $520 \text{ TgC a}^{-1}$  abgeschätzt.

Rechnet man die bei der Sonnenblume beobachteten Methanol-Emissionsraten hoch, so werden global  $43 \text{ TgC a}^{-1}$  als Methanol emittiert. Wenn man annimmt, daß 10% der Sonnenblumen während der gesamten Vegetationsperiode unter Trockenstreß stehen, so werden  $60 \text{ TgC a}^{-1}$  in Form von Methanol emittiert.

Die Abschätzung ist aufgrund der sehr begrenzten Datenbasis zwangsläufig mit extrem großen Ungenauigkeiten behaftet. Unterschiede von einer Größenordnung ergeben sich schon allein dadurch, daß die Methanol-Emissionsraten der Birke oder der Sonnenblume zugrunde gelegt werden. Genauere Abschätzungen liefert ein Emissionsmodell wie z.B. das von *Guenther et al.* (1995). Jedoch ist auch dieses mit großen Fehlern behaftet, weil die Emissionen mit Algorithmen bestimmt werden, die nur Temperatur und PAR als Variablen enthalten. Sie berücksichtigen keine streßinduzierten Änderungen der Emissionsstärken. Trotz aller Ungenauigkeiten zeigt die oben durchgeführte Abschätzung, daß die SOVOC wahrscheinlich erheblich zum Budget flüchtiger organischer Verbindungen in der Atmosphäre beitragen. Es scheint notwendig zu sein, diese auch in Modellrechnungen entsprechend zu berücksichtigen.

Da die SOVOC zu einem wesentlichen Anteil aus biogenen Quellen stammen, sind für genauere Abschätzungen weitere Experimente zur Quantifizierung der Emissionen aus

Pflanzen erforderlich. Auch eine mögliche Aufnahme von SOVOC durch Pflanzen muß untersucht werden. Die bisher zur Beschreibung der Emissionsraten benutzten Algorithmen müssen so erweitert werden, daß eine Aufnahme von SOVOC und Streßeﬀekte berücksichtigt werden können.

# Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, ein System aufzubauen und zu charakterisieren, mit dem die Konzentrationen kurzkettiger sauerstoffhaltiger flüchtiger organischer Verbindungen in atmosphärischen Proben quantifiziert werden können. In einer Feldkampagne sollten die Mischungsverhältnisse von SOVOC quantifiziert und die möglichen Emissionsquellen identifiziert werden. In Experimenten an der Pflanzenkammer sollte unter kontrollierten Bedingungen die Emission von SOVOC aus Pflanzen untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind die folgenden:

- Ein kommerziell erhältliches GC-MS-System ist dahingehend weiterentwickelt worden, daß es zur Bestimmung von atmosphärischen SOVOC-Konzentrationen genutzt werden kann. Die Anreicherung der SOVOC erfolgt auf Adsorbentien. Während der Überführung der SOVOC auf die aus Glasperlen bestehende Zwischenfokussierung erfolgt eine chromatographische Wasserabtrennung. Hierzu wird eine gepackte Säule mit Sorbitol als stationäre Phase eingesetzt. Die Trennung der SOVOC erfolgt mit einer polaren Kapillarsäule und als Detektor wird ein MS benutzt.
  - Die Nachweisgrenzen für SOVOC liegen mit Ausnahme der Nachweisgrenze von Aceton im Bereich weniger ppt.
  - Die Reproduzierbarkeit ist besser als 5%.
  - Eine Verschleppung von SOVOC im System wird nicht beobachtet.
  - Mit Ausnahme für Methanol wird keine Querempfindlichkeit gegenüber dem Wassergehalt der Probe gefunden.
- Es wurde eine Kalibrationseinheit aufgebaut, die es ermöglicht, feuchte gasförmige SOVOC-Standards mit Mischungsverhältnissen im Bereich einiger hundert ppt bis weniger ppb zu erzeugen.
- Es wurde eine Feldkampagne auf dem Kleinen Feldberg im Taunus durchgeführt.
  - Die atmosphärischen Mischungsverhältnisse von SOVOC wurden bestimmt.
  - Eine eindeutige Identifizierung der Quellen der gemessenen SOVOC war nicht möglich.
- In Experimenten an der Pflanzenkammer wurde die Emission von SOVOC aus Pflanzen untersucht mit dem Ziel, Algorithmen zu entwickeln mit denen die SOVOC-Emissionsraten beschrieben werden können.

- Die Emissionen von SOVOC aus einer Birke sind nicht nur von den Variablen Temperatur und Lichtintensität abhängig. Auch Streß beeinflusst die Emissionsraten der SOVOC.
- Durch Exposition der Birke mit  $^{13}\text{CO}_2$  konnte gezeigt werden, daß Aceton, Methanol und Ethanol synthetisiert und emittiert werden. Außerdem konnte gezeigt werden, daß es mindestens zwei unterschiedliche Biosynthesewege für Methanol gibt, die zu Emissionen führen.
- Die Emissionen von Produkten der Reaktionsfolge der LOX ist mit der Aktivität des Lipoxygenase Enzyms korreliert.
- Die Überflutung der Wurzeln einer Sonnenblume führte zu einer um einen Faktor 200 höheren Emissionsrate von Ethanol. Die Emissionsraten von Acetaldehyd erhöhten sich leicht, die anderer SOVOC und VOC jedoch kaum. Bei anoxischen Bedingungen an den Wurzeln erfolgt die Energieversorgung in den Wurzeln durch Fermentation. Dies führt zu erhöhter Produktion und Emission von Ethanol und Acetaldehyd.
- Die Pflanze reagiert auf eine stark saure Nährlösung in gleicher Weise wie auf Trockenstreß. Nach der Emission von Produkten der Reaktionsfolge der LOX wurden erhöhte Emissionsraten für Monoterpene und Methanol gefunden. Die Induktion der erhöhten Methanol-Emissionsraten ist wahrscheinlich – anders als die der Monoterpene – nicht durch die Reaktionsfolge der LOX induziert.







# Anhang A

## Wassergehalt

### A.1 Berechnung des Wassersättigungsdampfdrucks

Der Sättigungsdampfdruck des Wassers berechnet sich nach den Smithsonian Meteorological Tables [List (1951)] in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  zu:

$$p_{sat} = 10^{Exponent} \quad (A.1)$$

mit  $Exponent = -7,90298 \cdot (t - 1) + 5,02808 \cdot \lg t$   
 $-1,3816 \cdot 10^{-7} \cdot (10^{(11,334 \cdot (1-1/t))} - 1)$   
 $+8,1328 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{(-3,4914 \cdot (t-1))} - 1)$   
 $+ \lg(1013,246)$

wobei  $t = 373,16 K / T$

### A.2 Taupunkt

Der Taupunkt ist diejenige Temperatur, bei der für eine gegebene absolute Feuchte gerade Sättigung eintritt.

### A.3 Relative Feuchte

Die Relative Feuchte (**R**elative **H**umidity) ist das Verhältnis von der aktuellen absoluten Feuchte zur absoluten Feuchte bei Sättigung und wird meist als Prozentsatz angegeben:

$$RH = 100 \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{sat, H_2O}} \quad (A.2)$$

# Anhang B

## Trockenadiabatischer Temperaturgradient

Ein Luftpaket, das nach oben steigt, expandiert adiabatisch und leistet dabei Arbeit. Da es sich dabei um einen adiabatischen Prozeß handelt, muß die innere Energie des Luftpakets abnehmen und es kühlt sich ab. Wenn nur Volumenarbeit geleistet wird, hat der 1. Hauptsatz der Thermodynamik die Form:

$$dU = dQ + dW = dQ - p \cdot dV \quad (\text{B.1})$$

U = innere Energie  
Q = zugeführte Wärmemenge  
p = Druck  
V = Volumen

Für ein ideales Gas gilt  $dU = C_v \cdot dT$ . Unter Berücksichtigung der differenzierten Zustandsgleichung eines idealen Gases und der Gleichung  $C_p = C_v + R$  ergibt sich aus Gleichung B.1:

$$dQ = -V \cdot dp + C_p \cdot dT = -\frac{R \cdot T}{p} \cdot dp + C_p \cdot dT \quad (\text{B.2})$$

$C_p$  = Wärmekapazität bei konstantem Druck ( $C_{p, \text{Luft}} = 28,97 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )  
R = Gaskonstante

Für adiabatische Prozesse gilt  $dQ = 0$ . Durch Einsetzen der barometrischen Höhenformel

$$\frac{dp}{p} = -\frac{M_r \cdot g}{R \cdot T} \cdot dz \quad (\text{B.3})$$

$M_r$  = Molmasse der Luft (=28,97 g mol<sup>-1</sup>)  
g = Erdbeschleunigung (=9,81 m s<sup>-2</sup>)

in Gleichung B.2 erhält man:

$$\Gamma = -\frac{dT}{dz} = \frac{M_r \cdot g}{C_p} \quad (\text{B.4a})$$

$$\approx 0,98 \text{ K } (100 \text{ m})^{-1} \quad (\text{B.4b})$$

Steigt eine Luftmasse um 100 m, so nimmt die Temperatur aufgrund der trockenadiabatischen Abkühlung um etwa ein Grad ab. Der feucht-adiabatische Temperaturgradient und die Stabilität von Schichtungen in der Atmosphäre wird ausführlich in der Literatur (z.B. von *Roedel* (1994)) diskutiert.

# Anhang C

## Rangkorrelation nach Kendall

Der Rangkorrelationskoeffizient nach Kendall [*Hartung et al. (1999)*],  $\tau$ , der zwischen -1 und 1 liegt, nimmt nicht nur bei streng linearem Zusammenhang zwischen den zu untersuchenden Merkmalen  $x$  und  $y$  den Wert 1 an, sondern auch dann, wenn die Beobachtungen monoton anwachsend sind, da er nicht auf tatsächlich interpretierbaren Zahlenabständen, sondern auf Rangzahlen beruht. Die Beobachtungen sind monoton wachsend wenn gilt: mit  $x_i < x_j$  ist auch  $y_i < y_j$ .

Zur Bestimmung der Rangkorrelation geht man wie folgt vor: Die Ausprägung  $z_1, \dots, z_n$  des Merkmales  $z$  wird der Größe nach sortiert und zwar von der größten zur kleinsten. Die geordnete Reihe bezeichnet man mit  $z_1, z_2, \dots, z_n$ . Die Rangzahl von  $z_i$  ergibt sich dann, wenn alle  $z_i, \dots, z_n$  verschieden sind zu  $R_{z_i} = i$  für  $i = 1, \dots, n$ . Falls eine Ausprägung mehrmals auftritt so erhalten alle gleichen Ausprägungen als Rang das arithmetische Mittel der Ränge, die sie einnehmen. Der Rangkorrelationskoeffizient  $\tau$  nach Kendall berechnet sich schließlich nach Gleichung C.1

$$\tau = 1 - \frac{4 \cdot \sum_{i=1}^n Q_i}{n \cdot (n - 1)} \quad (\text{C.1})$$

Bei  $Q_i$  handelt es sich um die Anzahl der Rangzahlen  $R_y$  des Merkmales  $y$ , die bei Ordnung der Rangzahlen  $R_x$  des Merkmales  $x$  der Größe nach, kleiner oder gleich  $R_{y_i}$  sind und in der Anordnung rechts von  $R_{y_i}$  stehen.

# Anhang D

## Clusteranalyse

Die Clusteranalyse [Einax et al. (1997)] ist eine Methode, die es ermöglicht, Strukturen innerhalb von Daten zu finden und graphisch aufzuarbeiten. Dies ist eine Methode der Mustererkennung, die kein a priori Wissen benötigt und einbeziehen kann.

Die Daten werden zuerst durch einen geeigneten Prozeß standardisiert. In dieser Arbeit wurden die Daten durch Autoskalierung standardisiert. Dazu wird jedes individuelle Objekt ( $x_i$ ) eines Merkmales in Beziehung gesetzt zur Verteilung dieses Merkmales, gegeben durch Mittelwert ( $\bar{x}$ ) und Standardabweichung ( $s$ ):

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s} \quad (\text{D.1})$$

Damit ist  $z$  eine Standardzufallsvariable, d.h. die Werte von  $z$  sind einheitenlos und bestehen aus einer neuen zufälligen Zahl  $z$ , die einen Mittelwert von null und eine Standardabweichung von eins besitzt.

Die Objekte zweier Merkmale werden einer Ähnlichkeitsanalyse unterzogen. In dieser Arbeit wird die Methode nach Euklid gewählt, nach der der Abstand ( $d(j, k)$ ) der Merkmale ( $j$  und  $k$ ) gegeben ist durch:

$$d(j, k) = \sqrt{\sum_{i=1}^m |x_{j,i} - x_{k,i}|^2} \quad (\text{D.2})$$

Die Einteilung in Cluster erfolgt durch eine häufende hierarchische Methode, die den Abstand der Verknüpfung eines identifizierten Clusters von allen anderen Clustern oder noch nicht in Cluster eingeteilten Merkmalen durch eine mittlere Verknüpfung wiedergibt. Diese gemäßigte Methode berechnet den Abstand der Verknüpfung eines identifizierten Clusters  $d(j_{1,2}, k)$  neu entsprechend der Gleichung:

$$d(j_{1,2}, k) = 0,5 \cdot d(j_1, k) + 0,5 \cdot d(j_2, k) \quad (\text{D.3})$$

Nach Bestimmung aller Abstände der Verknüpfungen kann ein Dendrogramm gezeichnet werden.





# Glossar

**Alkoholdehydrogenase (ADH)** Enzym, das ein Aldehyd zum Alkohol reduziert. Durch die Übertragung eines Hydrids erfolgt z.B. bei Überflutungsstress in der Wurzel die Umwandlung von Acetaldehyd zu Ethanol. **S. 110**

**Allosterisches Enzym** Enzym, das nicht dem klassischen Michaelis-Menten-Formalismus folgt. Die Substratabhängigkeit besitzt nicht eine hyperbolische, sondern eine sigmoide Sättigungskurve. Die Affinität des Enzyms für das Substrat ist in diesem Fall eine Funktion der Substratkonzentration. Das allosterische Enzym wird durch sein Substrat kooperativ aktiviert. **S. 19**

**Assimilate, Assimilation** Assimilate sind aus der Assimilation stammende organische Stoffe. Die Assimilation ist der Aufbau körpereigener organischer Stoffe aus anorganischen Stoffen (autotropher Stoffwechsel) oder aus anderen organischen Stoffen (heterotropher Stoffwechsel). **S. 111**

**Autotroph** Bezeichnung für Pflanzen, die die Fähigkeit besitzen, sich ausschließlich von anorganischen Stoffen zu ernähren. **S. 13**

**Chemische Ionisation (CI)** Die chemische Ionisation beruht auf einer Reaktion zwischen einem Reagenzgas-Ion und dem Analyten. Das Reagenzgas-Ion wird durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) erzeugt. Bei der chemischen Ionisation wird ein Analyt-Ion mit niedriger innerer Energie gebildet, das nur in geringem Maße zur Fragmentierung neigt. **S. 21**

**Cytosol** Derjenige Anteil der Zelle, der nach Homogenisation und Abzentrifugation aller Membranen und Partikel als Überstand erhalten wird. **S. 13**

**Dimethyl-Allyl-Diphosphat (DMAPP)** Wird aus IPP gebildet und ist eine Vorstufe von Isopren, der Mono- und Sesquiterpene. DMAPP hat die Summenformel  $C_5H_9P_2O_7^{4-}$ . **S. 14**

**Dissimilation** Energiegewinnung durch Oxidation körpereigener Stoffe zu niedermolekularen Endprodukten mit Hilfe von Enzymen. So gewinnt die Pflanze z.B. Energie aus der zuvor synthetisierten Glucose durch Oxidation zu Kohlendioxid und Wasser (oxischen Bedingungen) oder Acetaldehyd (anoxischen Bedingungen, Fermentation). **S. 13**



**Epidermis** Oberhaut, meist einzellige Schicht. **S. 13**

**Exkretion** Ausscheidung, die meist ohne ersichtliche positive Bedeutung für die Pflanze ist. Es werden meist wertlose oder beim Verbleiben in den Zellen schädlich wirkende Stoffwechselprodukte ausgeschieden. **S. 14**

**Flüchtige organische Verbindungen (VOC)** Bezeichnung für alle organischen Verbindungen – außer Methan — deren Dampfdruck ausreicht, um in die Atmosphäre zu gelangen. Es handelt sich um Verbindungen, die in der Atmosphäre vornehmlich an Reaktionen in der Gasphase beteiligt sind. Hierzu gehören alle aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Verbindungen (z.B. Ethan, Butan, Isopren, Mono- und Sesquiterpene), insbesondere auch die sauerstoffhaltigen Verbindungen (z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Methanol, Ameisensäure, Essigsäure). Die Gruppe der VOC beinhaltet die SOVOC. **S. 1**

**Gaschromatographie (GC)** Chromatographie mit einer gasförmigen mobilen Phase und einer flüssigen oder festen stationären Phase. **S. 21**

**Geranyl-Diphosphat (GPP)** Aus DMAPP und IPP gebildetes Molekül der Summenformel  $C_{10}H_{17}P_2O_7^{4-}$ . GPP ist eine Zwischenstufe in der Biosynthese der Mono-, Sesqui- bzw. höherer Terpene. **S. 90**

**Herbivoren** Tiere die sich von krautigen oder grasartigen Pflanzen ernähren. **S. 16**

**Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)** Chromatographie mit einer flüssigen mobilen Phase und einer festen stationären Phase. **S. 21**

**Interner Standard** Zur Berücksichtigung veränderlicher Bedingungen bei einer Analyse wird das Analysensignal im Verhältnis zum Signal einer Standardkomponente gemessen. Der Interne Standard kann auch zu Kontrollzwecken verwendet werden, wenn zum Beispiel alle Schritte von der Probenvorbereitung bis zur Auswertung kontrolliert werden sollen. Dazu wird der interne Standard vor Beginn der Analyse zur Probe zugegeben. **S. 32**

**Isopentenyl-Diphosphat (IPP)** Molekül der Summenformel  $C_5H_9P_2O_7^{4-}$ . IPP ist eine Zwischenstufe in der Biosynthese der Mono-, Sesqui- bzw. höherer Terpene.

**Kompartiment** Abgeschlossener Reaktionsraum. Bei Zellen sind diese meist durch Membranen voneinander getrennt. **S. 2**

**Kurzkettige sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen (SOVOC)** In dieser Arbeit benutzte Bezeichnung für alle sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen mit weniger als sieben Kohlenstoffatomen (z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Methanol, Ameisensäure, Essigsäure, Hexanal, (Z)-3-Hexenol). Diese Gruppe ist eine Untergruppe der VOC. **S. 1**

**Lignin** Wasserunlöslicher, nur in Pflanzen vorkommender, makromolekularer Naturstoff, der die Verholzung von Pflanzenzellen bewirkt. Durch Einlagerung von Lignin wird die mechanische Festigkeit der Zellwände und die Resistenz gegenüber dem biologischen Abbau erhöht. Lignin kann nur von wenigen Mikroorganismen abgebaut werden. **S. 12**

**Lipase** Das Enzym Lipase spaltet in der Lipolyse Fette in freie Fettsäuren und Glycerin. **S. 15**

**Lyase** Lyasen sind Enzyme, die die Spaltung organischer Moleküle katalysieren. Zu den Lyasen zählen z.B. C-C-spaltende (Decarboxylasen), C-O-spaltende (Dehydratase(n)), und C-N-spaltende (Desaminasen). **S. 15**

**Metabolismus** Stoffwechsel **S. 13**

**Mitochondrien** 0,3-0,5  $\mu\text{m}$  große Zellorganellen von meist runder bis länglicher Gestalt. Diese Organellen sind Orte der Atmungskette, des Zitronensäurezyklus und des oxidativen Fettabbaus.

**Monoterpene** Aus zwei Isopren Molekülen aufgebaute organische Verbindungen der Summenformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (z.B.  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Myrcen, Limonen). Diese Substanzen besitzen in der Atmosphäre ausschließlich biogene Quellen. **S. 1**

**Okklusion** Unter einer Okklusion versteht man nach der Polarfront-Theorie das Stadium eines Tiefdruckgebiets, in dem die Kaltfront die Warmfront auf fast der ganzen Länge eingeholt hat. **S. 59**

**Orographische Effekte** Aufgrund der lokalen Orographie können gehäuft Winde aus bestimmten Richtungen beobachtet werden (z.B. Ablenkung durch Berge, Kanalisierung durch Täler, Windschatten durch Berge). **S. 53**

**Phloem** Teil der Leitbündel in Pflanzen. Im Phloem erfolgt bevorzugt der von den Blättern zu den Wurzeln gerichtete Stofftransport von organischen Molekülen. **S. 111**

**Planetare Grenzschicht** Als planetare Grenzschicht bezeichnet man den Teil der Troposphäre, der unmittelbar den Einflüssen der Erdoberfläche unterliegt und innerhalb einer Zeitskala von etwa einer Stunde auf die von der Oberfläche ausgeübten Kräfte reagiert. Das wichtigste Merkmal der planetaren Grenzschicht, mit Ausnahme der wenige Millimeter umfassenden laminaren Bodenschicht, ist ihre turbulente Struktur. Turbulenz kann verstanden werden als eine Vielzahl kleiner und kleinster Luftwirbel, sogenannter Eddies. Die Turbulenz entsteht infolge der Reibungseinflüsse des Erdbodens durch konvektive Prozesse und dominiert sämtliche vertikalen Transportprozesse von Impuls, Wärme sowie Spurengasen und Partikeln. Die vertikale Ausdehnung der planetaren Grenzschicht liegt zwischen einigen 100 m in der Nacht und ca. 1500 m am Tag. **S. 2**

**Sesquiterpene** Aus drei Isopren Molekülen aufgebaute organische Verbindungen der Summenformel  $C_{15}H_{24}$ . Diese Substanzen besitzen in der Atmosphäre ausschließlich biogene Quellen. **S. 87**

**Sigmoid** Bei allosterischen Enzymen beobachteter, s-förmig gekrümmter, Verlauf der Sättigungskurve. Dieser Kurvenverlauf wird dadurch hervorgerufen, daß die Affinität des Enzyms für das Substrat eine Funktion der Substratkonzentration ist. **S. 19**

**Streß, Stressoren** Der Begriff Streß (Anspannungszustand) wird bei Pflanzen ähnlich wie bei Mensch und Tier verwendet. Als Streß bezeichnet man demnach eine ungewöhnliche Belastung des Organismus, die bei zeitlicher Begrenzung noch nicht lebensgefährlich ist. Eine Abgrenzung gegenüber der Norm ist bei kurzfristiger Einwirkung eines Stressors nur schwer möglich, da kurzfristiger Streß häufig sogar zu einer Erhöhung der Stoffwechselaktivität und zu einer Leistungssteigerung führt. Eine längere Einwirkungszeit des gleichen Stressors stellt demgegenüber eine ungewöhnliche Belastung dar. Neben den biogenen Stressoren – Parasiten, Krankheitsregern, Nachbarpflanzen – gibt es auch abiotische Stressoren für Pflanzen. Diese sind Licht-, Nährstoff-, Wassermangel, hohe Salzkonzentrationen, starke Temperaturschwankungen oder Temperaturextreme, Sauerstoffmangel, mechanische Beanspruchung und Schadgase (z.B. Ozon und Schwefeldioxid). **S. 1**

**Trockenadiabatische Temperaturdifferenz** Aufgrund von adiabatischer Ausdehnung hervorgerufene Temperaturerniedrigung. Bei der trockenadiabatischen Temperaturdifferenz wird weder die Wärmekapazität des gasförmigen Wassers noch Kondensation berücksichtigt (siehe Anhang B) **S. 63**

**Xylem** Teil der Leitbündel in Pflanzen. Im Xylem erfolgt bevorzugt der von den Wurzeln zu den Blättern gerichteten Stofftransport. Der Fluß wird durch den Transpirationsstrom aufrecht erhalten. **S. 111**

**Zyklonal** Zyklonal nennt man den Wettercharakter im Bereich von Tiefdruckgebieten, also das Vorherrschen von zu Niederschlägen neigendem Wetter. **S. 59**





# Literaturverzeichnis

- Alvarado, A., E. C. Tuazon, S. M. Aschmann, J. Arey und R. Atkinson, Products and mechanisms of the gas-phase reactions of OH radicals and O<sub>3</sub> with 2-methyl-3-buten-2-ol, *Atmospheric Environment*, Bd. 33(18) S. 2893–2905, **1999**
- Ander, P., M. E. R. Eriksson und K. E. Eriksson, Methanol production from lignin related substances by phanerochaete chrysosporium, *Physiologia Plantarum*, Bd. 65(3) S. 317–321, **1985**
- Andreae, M. O. und P. J. Crutzen, Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, Bd. 276(5315) S. 1052–1058, **1997**
- Apel, E. C., J. G. Calvert, D. Riemer, W. Pos, R. Zika, T. E. Kleindienst, W. A. Lonnenman, K. Fung, E. Fujita, P. B. Shepson, T. K. Starn und P. T. Roberts, Measurements comparison of oxygenated volatile organic compounds at a rural site during the 1995 SOS Nashville intensive, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 103(D17) S. 22295–22316, **1998**
- Aschmann, S. M. und R. Atkinson, Formation yields of methyl vinyl ketone and methacrolein from the gas-phase reaction of O<sub>3</sub> with isoprene, *Environmental Science and Technology*, Bd. 28(8) S. 1539–1542, **1994**
- Atkinson, R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO<sub>3</sub> radical with organic compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Bd. 20(3) S. 459–507, **1991**
- Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Bd. Monograph 2, **1994**
- Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Bd. Monograph 2, **1997a**
- Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Bd. 26(2) S. 215–290, **1997b**
- Atkinson, R., J. Arey, S. M. Aschmann, S. B. Corchnoy und Y. Shu, Rate constants for the gas-phase reactions of cis-3-hexen-1-ol, cis-3-hexenylacetate, trans-2-hexenal, and

- linalool with OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> at 296 ± 2 K, and OH radical formation yields from the O<sub>3</sub> reactions, *International Journal of Chemical Kinetics*, Bd. 27(10) S. 941–955, **1995**
- Atlas, E. L., S.-M. Li, L. J. Standley und R. A. Hites, Natural and anthropogenic organic compounds in the global atmosphere, in Hewitt, C. N. und W. T. Sturges (Hg.), *Global Atmospheric Chemical Change*, Elsevier, **1993**
- Axelrod, B., Lipxygenases, *Advances in Chemical Series*, (136) S. 324–348, **1974**
- Baars, B. und H. Schaller, Fehlersuche in der Gaschromatographie, Verlag Chemie, Weinheim, **1994**
- Barta, A. L., Ethanol synthesis and loss from flooded roots of *Medicago sativa* L. and *Lotus corniculatus* L., *Plant, Cell and Environment*, Bd. 7(3) S. 187–191, **1984**
- Bates, T. S., J. E. Johnson, P. K. Quionn, P. D. Goldan, W. C. Kuster, D. C. Covert und C. J. Hahn, The biogeochemical sulfur cycle in the marine boundary layer over the northeast pacific ocean, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Bd. 10(1) S. 59–81, **1990**
- Benning, L., Messung von C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Aldehyd-Konzentrationen während der Feldmeßkampagne POPCORN: Ihr Einfluß auf die Radikalchemie, Berichte des Forschungszentrums Jülich, **1998**, Jül. 3846
- Blomquist, B. W., A. R. Bandy, D. C. Thornton und S. Chen, Grab sampling for the determination of sulfur-dioxide and dimethyl sulfide in air by isotope-dilution gas-chromatography mass-spectrometry, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Bd. 16(1) S. 23–30, **1993**
- Buchholz, U., Diplomarbeit, Fachbereich Geowissenschaften der Johann Wolfgang von Goethe Universität Frankfurt am Main, **2002**
- Burns, W. F., D. T. Tingey, R. C. Evans und E. H. Bates, Problems with a nafion membrane dryer for drying chromatographic samples, *Journal of Chromatography*, Bd. 269(1) S. 1–9, **1983**
- Chazen, O. und P. M. Neumann, Hydraulic signals from the roots and rapid cell-wall hardening in growing maize (*Zea mays* L.) leaves are primary responses to polyethylene glycol induced water deficits, *Plant Physiology*, Bd. 104(4) S. 1385–1392, **1994**
- Chew, A. A. und R. Atkinson, OH radical formation yields from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with alkenes and monoterpenes, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 101(D22) S. 28649–28653, **1996**
- Ciccioli, P., A. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni und A. Liberti, Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography - mass spectrometry



- for the analysis of polar and non-polar C<sub>4</sub> – C<sub>14</sub> hydrocarbons involved in photochemical smog formation, *Journal of High Resolution Chromatography*, Bd. 15(2) S. 75–84, **1992**
- Ciccioli, P., C. Fabozzi, E. Brancaleoni, A. Cecinato, M. Frattoni, F. Loreto, J. Kesselmeier, L. Schäfer, K. Bode, L. Torres und J.-L. Fugit, 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*, Bd. 102(D19) S. 23319–23328, **1997**
- Conrad, R., Soil microbial processes and the cycling of atmospheric trace gases, *Philosophical Transactions of the Royal Society London, Series A*, Bd. 351(1696) S. 219–230, **1995**
- Cooper, D. J. und E. S. Saltzman, Measurements of atmospheric dimethyl sulfide and carbon-disulfide in the western atlantic boundary-layer, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Bd. 12(2) S. 153–168, **1991**
- Cosgrove, D. J., Expansive growth of plant cell walls, *Plant Physiology and Biochemistry*, Bd. 38(1-2) S. 109–124, **2000**
- Croft, K. P. C., F. Jüttner und A. J. Slusarenko, Volatile products of the lipoxygenase pathway evolved from (*Phaseolus vulgaris* L.) leaves inoculated with *Pseudomonas syringae* pv. *Phaseolicola*, *Plant Physiology*, Bd. 101(1) S. 13–24, **1993**
- Croteau, R. B., Metabolism of plant monoterpenes, *ISI Atlas of Science-Biochemistry*, Bd. 1(2) S. 182–188, **1988**
- Czika, F. A., Charakterisierung von Pflanzenexpositions-kammern auf Homogenität der Durchmischung, Bestimmung der Wandraten für NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> sowie der Photolysefrequenz für NO<sub>2</sub>, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, **1996**
- De Paula Pereira, P. A., E. T. S. Santos, T. De Freitas Verreira und J. B. De Andrade, Determination of methanol and ethanol by gas chromatography following air sampling onto florosil cartridges and their concentrations at urban sites in the three largest cities in Brazil, *Talanta*, Bd. 49(2) S. 245–252, **1999**
- Derwent, R. G., D. R. Middleton, R. A. Field, M. E. Goldstone, J. N. Lester und R. A. Perry, Analysis and interpretation of air-quality data from an urban roadside location in central London over the period from July 1991 to July 1992, *Atmospheric Environment*, Bd. 29(8) S. 923–946, **1995**
- Dodge, M. C., Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationship, in Dimitriadis, B. (Hg.), International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and its Control, **1977**

- Ehhalt, D. H., Gas phase chemistry of the troposphere, in Zellner, R. (Hg.), Topics in Physical Chemistry, Springer, **1999**
- Einax, J. W., H. W. Zwanziger und S. Geiss, Chemometrics in environmental analysis, Weinheim, VCH, **1997**
- Fall, R., Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants, in Hewitt, C. N. (Hg.), Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere, Academic Press, **1999**
- Fall, R. und A. Benson, Leaf methanol - the simplest natural product from plants, *Trends in Plant Science*, Bd. 1(9) S. 296–301, **1996**
- Fehsenfeld, F., J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, A. Guenther, C. N. Hewitt, B. Lamb, S. Liu, M. Trainer, H. Westber und P. Zimmerman, Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biogeochemical Cycles*, Bd. 6 S. 389–430, **1992**
- Finlayson-Pitts, B. J. und J. N. Pitts Jr., Chemistry of the upper and lower atmosphere, theory, experiments, and applications, Academic Press, San Diego, **2000**
- Foulger, B. E. und P. G. Simmonds, Drier for field use in the determination of trace atmospheric gases, *Analytical Chemistry*, Bd. 51(7) S. 1089–1090, **1979**
- Gaffe, J., C. Horvan, A. Jauneau und M. Demarty, Partial purification of flax cell wall pectin methylesterase, *Phytochemistry*, Bd. 31(3) S. 761–765, **1992**
- Gaffe, J., D. M. Tieman und A. K. Handa, Pectin methylesterase isoforms in tomato (*Lycopersicon esculentum*) tissue. Effects of expression of a pectin methylesterase antisense gene, *Plant Physiology*, Bd. 105(1) S. 199–203, **1994**
- Gardner, H. W., Biological roles and biochemistry of the lipoxygenase pathway, *Hort Science*, Bd. 30(2) S. 197–192, **1995**
- Gautrois, M. und R. Koppmann, Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements, *Journal of Chromatography A*, Bd. 848(1-2) S. 239–249, **1999**
- Geiss, H., Private Mitteilungen, **2001**
- Gerzhenzon, J. und R. Croteau, Terpenoids, in Rosenthal, G. A. und B. M. R. (Hg.), Herbivores. Their interaction with secondary plant metabolites, Bd. 1: The chemical participants, Academic Press, **1991**
- Gierczak, T., J. B. Burkholder, S. Bauerle und A. R. Ravishankara, Photochemistry of acetone under tropospheric conditions, *Chemical Physics*, Bd. 231(2-3) S. 229–244, **1998**

- Goldan, P. D., W. C. Kuster, F. C. Fehsenfeld und S. A. Montzka, The observation of a C<sub>5</sub> alcohol emission in a north american pine forrest, *Geophysical Research Letters*, Bd. 20(11) S. 1039–1042, **1993**
- Goldan, P. D., M. Trainer, W. C. Kuster, D. D. Parrish, J. Carpenter, J. M. Roberts, J. E. Yee und F. C. Fehsenfeld, Measurements of hydrocarbons, oxygenated hydrocarbons, carbon monoxide, and nitrogen oxides in an urban basin in Colorado: Implications for emission inventories, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 100(D11) S. 22771–22783, **1995**
- Goldberg, R., M. Dierron, L. Durand und S. Mutaftschiev, In vitro and in situ properties of cell wall pectin-methylesterases from mung bean hypocotyls, *Journal of Experimental Botany*, Bd. 43(246) S. 41–46, **1992**
- Goldstein, A. H. und G. W. Schade, Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment, *Atmospheric Environment*, Bd. 34(29-30) S. 4997–5006, **2000**
- Graedel, T. E. und P. J. Crutzen, Chemie der Atmosphäre - Bedeutung für Klima und Umwelt, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1994**
- Greenberg, J. P., B. Lee, D. Helmig und P. R. Zimmerman, 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*, Bd. 676(2) S. 389–398, **1994**
- Grosjean, D., Atmospheric chemistry of biogenic hydrocarbons: Relevance to the Amazon, *Química Nova*, Bd. 18(2) S. 184–201, **1995**
- Grosjean, D. und D. Grosjean, Carbonyl products of the ozone unsaturated alcohol reaction, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 100(D11) S. 22815–22820, **1995**
- Grosjean, D., E. Grosjean und E. L. Williams II, Atmospheric chemistry of unsaturated alcohols, *Environmental Science and Technology*, Bd. 27(12) S. 2478–2485, **1993a**
- Grosjean, D., E. Grosjean und E. L. Williams II, Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with unsaturated alcohols, esters, and carbonyls, *International Journal of Chemical Kinetics*, Bd. 25(9) S. 783–794, **1993b**
- Grosjean, D., E. L. Williams II und E. Grosjean, Atmospheric chemistry of isoprene and of its carbonyl products, *Environmental Science and Technology*, Bd. 27(5) S. 830–840, **1993c**
- Grosjean, E. und D. Grosjean, Rate constants for the gas-phase reaction of ozone with unsaturated oxygenates, *International Journal of Chemical Kinetics*, Bd. 30(1) S. 21–29, **1998**

- Grossmann, S. und R. Zakut, Determination of the activity of lipoxygenase (lipoxidase), *Methods of Biochemical Analysis*, Bd. 25 S. 303–329, **1970**
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecker, R. Tallamraju, J. Taylor und Z. Zimmerman, A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 100(D5) S. 8873–8892, **1995**
- Guenther, A. B., P. R. Zimmerman, P. C. Harley, R. K. Monson und R. Fall, Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluation and sensitivity analysis, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 98(D7) S. 12609–12617, **1993**
- Hansel, A., A. Jordan, C. Warneke, R. Holzinger und W. Lindinger, Improved detection limit of the proton-transfer reaction mass spectrometer: On-line monitoring of volatile organic compounds at mixing ratios of a few pptv, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, Bd. 12(13) S. 871–875, **1998**
- Harley, P., V. Fridt-Stroud, J. Greenberg, A. Guenther und P. Vasconcellos, Emission of 2-methyl-3-buten-2-ol by pines: A potentially large natural source of reactive carbon to the atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 103(D19) S. 25475–25486, **1999**
- Harriman, R. W., D. W. Tieman und A. K. Hanada, Molecular cloning of tomato pectin methylesterase gene and its expression in rutgers, ripening inhibitor, non-ripening, and never ripe tomato fruits, *Plant Physiology*, Bd. 97(1) S. 80–87, **1991**
- Hartung, J., B. Elpelt und K.-H. Klösener, Statistik : Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik : mit zahlreichen, vollständig durchgerechneten Beispielen, München, Wien, Oldenburg, 12. Aufl., **1999**
- Hatanaka, A., The biogenesis of green odour by green leaves, *Phytochemistry*, Bd. 34(5) S. 1201–1218, **1993**
- Heiden, A. C., Charakterisierung eines Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Systems hinsichtlich der Eignung als Routinemeßgerät für Labor- und Feldmessungen von Kohlenwasserstoffen im pptv-Bereich, Diplomarbeit, Universität Gesamthochschule Duisburg, **1995**
- Heiden, A. C., Private Mitteilungen, **2001**
- Heiden, A. C., K. Kobel, C. Langebartels, G. Schuh-Thomas und J. Wildt, Emissions of oxygenated volatile organic compounds from plants, part I: Emissions from lipoxygenase activity, *eingereicht in Atmospheric Chemistry*, **2002**
- Heiden, A. C., K. Kobel und J. Wildt, Einfluß verschiedener Streßfaktoren auf die Emission pflanzlicher flüchtiger organischer Verbindungen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, **1999**, Jül. 3622

- Helmig, D., Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases, *Atmospheric Environment*, Bd. 31(21) S. 3635–3651, **1997**
- Helmig, D. und L. Vierling, Water adsorption capacity of the solid adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve S III, and Carboxen 569 and water management techniques for the atmospheric sampling of volatile organic trace gases, *Analytical Chemistry*, Bd. 67(23) S. 4380–4386, **1995**
- Hildebrand, D. F., Lipoxygenase, *Physiologia Plantarum*, Bd. 76 S. 249–253, **1989**
- Hoffmann, T., Entwicklung eines Verfahrens zur Messung luftgetragener biogener Kohlenwasserstoffe und seine Anwendung zur Untersuchung von Emission und Abbau von Terpenen in Waldbeständen, Doktorarbeit, Dortmund, **1992**
- Hofmann, U., R. Hofmann und J. Kesselmeier, Cryogenic trapping of reduced sulfur-compounds using a nafion drier and cotton wadding as an oxidant scavenger, *Atmospheric Environment Part A*, Bd. 26(13) S. 2445–2449, **1992**
- Hook, D. D. und R. M. M. Crawford, Plant life in anaerobic environments, Ann Arbor, Ann Arbor Science, **1978**
- Hu, J. und D. H. Stedman, Atmospheric RO<sub>x</sub> radicals at an urban site: Comparison to a simple theoretical model, *Atmospheric Environment*, Bd. 29(6) S. 1655–1659, **1995**
- Huang, G., G. H. Den, H. C. Qiao und X. Zhou, Determination of trace C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub> aliphatic alcohols in aqueous samples by 9-fluorenylmethyl-chloroformate derivatization and reversed-phase high-performance liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, Bd. 71(19) S. 4245–4249, **1999**
- Hying, K., Entwicklung und Charakterisierung eines zweidimensionalen gaschromatographischen Analysensystems zur Trocknung atmosphärischer Luft und gleichzeitiger Bestimmung der organischen Spurenstoffe, Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie und Petrolchemie, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, **1999**
- Joseph, G. und R. G. Kelsey, Physiology of growth of douglas-fir seedlings treated with ethanol solutions, *Plant Science*, Bd. 150(2) S. 191–199, **2000**
- Kamens, R., M. Jang, C.-J. Chien und K. Leach, Aerosol formation from the reaction of  $\alpha$ -pinene and ozone using a gas-phase kinetics-aerosol partitioning model, *Environmental Science and Technology*, Bd. 33(9) S. 1430–1438, **1999**
- Karl, T., R. Fall, A. Jordan und W. Lindinger, On-line analysis of reactive VOCs from urban lawn mowing, *Environmental Science and Technology*, Bd. 35(14) S. 2926–2931, **2001**

- Kavouras, I. G., P. Koutrakis, M. Tsapakis, E. Lagoudaki, E. G. Stephanou, D. von Baer und P. Oyola, Source appointment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods, *Environmental Science and Technology*, Bd. 35(11) S. 2288–2294, **2001**
- Kawamura, K., S. Steinberg, L. Ng und I. R. Kaplan, Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles, *Atmospheric Environment*, Bd. 35(23) S. 3917–3926, **2001**
- Kelly, T. J., P. J. Callahan, J. Pleil und G. F. Evans, Method development and field measurements for polar volatile organic compounds in ambient air, *Environmental Science and Technology*, Bd. 27(6) S. 1146–1153, **1993**
- Kesselmeier, J., Exchange of short-chain oxygenated volatile organic compounds (VOC) between plants and the atmosphere: A compilation of field and laboratory studies, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Bd. 39(3) S. 219–233, **2001**
- Kesselmeier, J., U. Kuhn, A. Wolf, M. O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, P. De Castro Vasconcellos, T. De Oliva, T. Tavares und P. Artaxo, Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia, *Atmospheric Environment*, Bd. 34(24) S. 4063–4072, **2000**
- Kesselmeier, J. und M. Staudt, Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Bd. 33(1) S. 23–88, **1999**
- Kimmerer, T. W. und T. T. Kozlowski, Ethylene, ethane, acetaldehyde and ethanol production by plants under stress, *Plant Physiology*, Bd. 69(4) S. 840–847, **1982**
- Kirstine, W., I. Galbally, Y. Ye und M. Hooper, Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 103(D9) S. 10605–10619, **1998**
- Klavons, J. A. und R. D. Bennett, Determination of methanol using oxidase and its application to methylester contents of pectin, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Bd. 34(4) S. 597–599, **1986**
- Knoepfel, H., B. Versiono, H. Schlitt, A. Peil, H. Schauenburg und H. Vissers, Proceedings of the first european symposium on physical-chemical behaviour of atmospheric pollutants, Ispra, 16-18 Oktober 1979, Commission of the European Communities, **1980**
- Knox, J. P., P. Linstead, J. King, C. Cooper und K. Roberts, Pectin esterification is spatially regulated both within cell walls and between developing tissues of root apices, *Planta*, Bd. 181(4) S. 512–521, **1990**



- Knudsen, J. T., L. Tollsten und L. B. Bergström, Floral scents - a checklist of volatile compounds isolated by head-space technique, *Phytochemistry*, Bd. 33(2) S. 253–280, **1993**
- Koch, E., P. Woźniak, J. Gawłowski und J. Niedzielski, Removal of water from multibed carbon traps with adsorbed polar volatile organic compounds, *Chem. Anal. (Warsaw)*, Bd. 42(1) S. 49–56, **1997**
- Kotzias, D., C. Kondiari und C. Sparta, Carbonyl compounds of biogenic origin - emission and concentrations in the atmosphere, in Helas, G., J. Slanina und R. Steinbrecher (Hg.), *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, SPA Academic Publishing, **1993**
- Kotzias, D., C. Konidari und C. Spartà, Volatile carbonyl compounds of biogenic origin: Emission and concentration in the atmosphere, in Helas, G., J. Slanina und R. Steinbrecher (Hg.), *Biogenic Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, SPB Academic Publishing, **1997**
- Kreuzwieser, J., F. Kühnemann, A. Martis, H. Rennenberg und W. Urban, Diurnal pattern of acetaldehyde emission by flooded poplar trees, *Physiologia Plantarum*, Bd. 108(1) S. 79–86, **2000**
- Kreuzwieser, J., U. Scheerer und H. Rennenberg, Metabolic origin of acetaldehyde emitted by poplar (*Populus tremula* x *P. alba*) trees, *Journal of Experimental Botany*, Bd. 50(335) S. 757–765, **1999a**
- Kreuzwieser, J., J. P. Schnitzler und R. Steinbrecher, Biosynthesis of organic compounds emitted by plants, *Plant Biology*, Bd. 1(2) S. 149–159, **1999b**
- Krinke, S. M. W., Experimentelle Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit von Formaldehyd und Ozon über einem Laubwaldbestand, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, **1999**
- Larcher, W., Ökophysiologie der Pflanzen: Leben, Leistung und Streßbewältigung der Pflanzen in ihrer Umwelt, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 5. Aufl., **1994**
- Leibrock, E. und J. Slemr, Method for measurement of volatile oxygenated hydrocarbons in ambient air, *Atmospheric Environment*, Bd. 31(20) S. 3329–3339, **1997**
- Levy, S. und L. A. Staehelin, Synthesis, assembly and function of plant cell wall macromolecules, *Current Opinions in Cell Biology*, Bd. 4 S. 856, **1992**
- Lewis, N. B. und E. Yamamoto, Lignin: occurrence, biogenesis and biodegradation, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, Bd. 41 S. 455–496, **1990**
- Löfgren, L., P. M. Berglund, R. Nordlinder, G. Pertersson und O. Ramnäs, Selective assessment of C<sub>2</sub> – C<sub>6</sub> alkenes in air by adsorption sampling and gas-chromatography, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Bd. 45(1) S. 39–44, **1991**

- Lichtenthaler, H. K., The 1-deoxy-D-xylulose-5-phosphate pathway of isoprenoid biosynthesis in plants, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, Bd. 50 S. 47–65, **1999**
- Lindinger, W., A. Hansel und A. Jordan, On-Line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) - medical applications, food control and environmental research, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, Bd. 173(3) S. 191–241, **1998**
- List, R. J., Smithsonian meteorological tables, Washington, **1951**
- Liu, T., A. Oppenheim und P. Castelfranco, Ethylalcohol metabolism in leguminous seedlings, *Plant Physiology*, Bd. 40(6) S. 1261–1268, **1965**
- Llusia, J. und J. Penuelas, Seasonal patterns of terpene content and emission from seven mediterranean woody species in field conditions, *American Journal of Botany*, Bd. 87(1) S. 133–140, **2000**
- Lowenson, J. D. und S. Clarke, Recognition of D-aspartyl residues in polypeptides by the erythrocyte L-isoaspartyl/D-aspartyl protein methyltransferase, *Journal of Biological Chemistry*, Bd. 267(9) S. 5985–5995, **1992**
- Lyr, H. und L. Basaniak, Alkenals, volatile defense substances in plants, their properties and activities, *Acta Phytopathologica Academiae Scientiarum Hungaricae*, Bd. 18(1-3) S. 3–12, **1983**
- MacDonald, R. C. und T. W. Kimmerer, Metabolism of transpired ethanol by eastern cottonwood (*Populus deltoides* Bartr.), *Plant Physiology*, Bd. 102(1) S. 173–179, **1993**
- Mannschreck, K., Experimentelle Bestimmung von städtischen Emissionen anhand von Konzentrationsmessungen im Lee einer Stadt, Untersuchungen zum Beitrag verschiedener Quelltypen und Vergleich mit einem Emissionsberechnungsmodell, Berichte des Forschungszentrums Jülich, **2001**, Jül. 3846
- McClenny, W. A., J. D. Pleil, M. W. Holdren und R. N. Smith, Automated cryogenic pre-concentration and gas-chromatographic determination of volatile organic-compounds in air, *Analytical Chemistry*, Bd. 56(14) S. 2947–2951, **1984**
- McKeen, S. A., T. Gierczak, J. B. Burkholder, P. O. Wennberg, T. F. Hanisco, E. R. Keim, R.-S. Gao, S. C. Liu, A. R. Ravishankara und D. W. Fahey, The photochemistry of acetone in the upper troposphere: A source of odd-hydrogen radicals, *Geophysical Research Letters*, Bd. 24(24) S. 3177–3180, **1997**
- Miyoshi, A., S. Hatakeyama und N. Washida, OH radical-initiated photooxidation of isoprene: An estimate of global CO production, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 99(D9) S. 18779–18787, **1994**



- Müller, J.-F., Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 97(D4) S. 3787–3804, **1992**
- Montero, L., P. C. Vasconcellos, S. R. Souza, M. A. F. Pires, O. R. Sanchez-Ccoyllo, M. F. Andrade und L. R. F. Carvalho, Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo City, Brazil, *Environmental Science and Technology*, Bd. 35(15) S. 3071–3081, **2001**
- Mudgett, M. B. und S. Clarke, Characterization of plant L-isoaspartyl methyltransferases that may be involved in seed survival: Purification, cloning and sequence analysis of the wheat germ enzyme, *Biochemistry*, Bd. 32(41) S. 11100–11111, **1993**
- Murphy, J. B., Acetone production during germination of fatty seeds, *Physiologia Plantarum*, Bd. 63(2) S. 231–234, **1985**
- Nemecek-Marshall, M., R. C. MacDonald, F. J. Franzen, C. L. Wojciechowski und R. Fall, Methanol emission from leaves, *Plant Physiology*, Bd. 108(4) S. 1359–1368, **1995**
- Obendorf, R. L., J. L. Koch, R. J. Gorecki, R. A. Amable und A. M. T., Methanol accumulation in maturing seeds, *Journal of Experimental Botany*, Bd. 41(225) S. 489–495, **1990**
- OI Analytical, Theory and operation of water management methods in purge and trap gas chromatography. OI Analytical model 4560 sample concentrator - cyclone water management system, Newsworthy Application News No. 0420493, OI Analytical College Station TX, **1992**
- O'Neill, M., P. Albersheim und A. Darvill, The pectic polysaccharides of primary cell walls, in *Methods in Plant Biochemistry*, Bd. 2, Academic Press, **1990**
- Paré, P. W. und J. H. Tumlinson, Cotton volatiles synthesized and release distal to the site of insect damage, *Phytochemistry*, Bd. 47(4) S. 521–526, **1998**
- Prinn, R. G., R. F. Weiss, B. R. Miller, J. Huang, F. N. Alyea, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, D. E. Hartley und P. J. Simmonds, Atmospheric trends and lifetime of CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> and global OH concentrations, *Science*, Bd. 269(5221) S. 187–192, **1995**
- Puxbaum, H., Biogenic emission of alcohols, ester, ether and higher aldehydes, in Helas, G., J. Slanina und R. Steinbrecher (Hg.), *Biogenic volatile organic carbon compounds in the atmosphere*, SPA Academic Publishing, **1997**
- Reissell, A., C. Harry, S. M. Aschmann, R. Atkinson und J. Arey, Formation of acetone from the OH radical- and O<sub>3</sub>-initiated reactions of a series of monoterpenes, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 104(D11) S. 13869–13879, **1999**

- Ricard, J., G. Noat, G. Diamantidis, M. Woudstra und J. Ricard, Electrostatic effects and the dynamics of enzyme reactions at the surface of plant cells. A theory of the ionic control of a complex multienzyme system, *European Journal of Biochemistry*, Bd. 155(1) S. 199–202, **1986**
- Riemer, D., Private Mitteilungen, **1999**
- Riemer, D., W. Pos, P. Milne, C. Farmer, R. Zika, E. Apel, K. Olszyna, T. Kliendienst, W. Lonneman, S. Bertman, P. Shepson und T. Starn, Observations of nonmethane hydrocarbons and oxygenated volatile organic compounds at a rural site in the southeastern United States, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 103(D21) S. 28111–28128, **1998**
- Rockel, P., Growth and nitrate consumption of sunflowers in the rhizostat, a device for continuous nutrient supply to plants, *Journal of Plant Nutrition*, Bd. 20(10) S. 1431–1447, **1997**
- Rodriguez-Bares, S., Private Mitteilungen, **1999**
- Roedel, W., Physik unserer Umwelt: die Atmosphäre, Springer, Berlin, 2. Aufl., **1994**
- Roger, J. D., Ultraviolet absorption cross section and atmospheric photodissociation rate constants of formaldehyd, *Journal of Physical Chemistry*, Bd. 94 S. 4011–4015, **1990**
- Rosen, M. E. und J. F. Pankow, Adsorption/thermal desorption for the determination of volatile organic compounds in water, *Journal of Chromatography*, Bd. 537(1-2) S. 321–328, **1991**
- Rudolph, J., Biogenic sources of atmospheric alkenes and acetylene, in Helas, G., J. Slanina und R. Steinbrecher (Hg.), Biogenic Volatile Organic Carbon Compounds in the Atmosphere, SPA Academic Publishing, **1997**
- Schopfer, P. und A. Brennicke, Pflanzenphysiologie, Springer, Berlin, 5. Aufl., **1999**
- Schuh, G., A. C. Heiden, T. Hoffmann, J. Kahl, P. Rockel, J. Rudolph und J. Wildt, Emissions of volatile organic compounds from sunflower and beech: Dependence on temperature and light intensity, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Bd. 27(3) S. 291–318, **1997**
- Schuh, G., J. Wildt und D. Kley, Bestimmung von Emissionsraten pflanzlicher Kohlenwasserstoffe bei Sonnenblumen in Abhängigkeit von Temperatur, Lichtintensität und Streuß, insbesondere von der Belastung mit Ozon, Berichte des Forschungszentrums Jülich, **1996**, Jül. 3261
- Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics, Wiley, New York, **1998**

- Setter, T. L., H. Greenway und T. Kaphanchanakul, Submergence of rice II, adverse effects of low CO<sub>2</sub>, *Australian Journal of Plant Physiology*, Bd. 16(3) S. 265–278, **1989**
- Shao, M., K. C. von Czapiewski, A. C. Heiden, K. Kobel, M. Komenda, R. Koppman und J. Wildt, Volatile organic compound emissions from scots pine: Mechanisms and description by algorithms, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 106(D17) S. 20483–20491, **2001**
- Sharkey, T. D., Emission of low molecular mass hydrocarbons from plants, *Trends in Plant Science*, Bd. 1(3) S. 78–82, **1996**
- Sharp, R. E., M. E. LeNoble und W. G. Spollen, Regulation of root growth maintenance at low water potentials, in Flores, H. E., J. P. Lynch und D. Eissenstat (Hg.), *Radical biology: Advances and perspectives on the function of plant roots*, American Society of Plant Physiologists, **1997**
- Sharp, R. E., W. K. Silk und T. C. Hsiao, Growth of the maize primary root at low water potentials. I. Spartial distribution of expansive growth, *Plant Physiology*, Bd. 87(1) S. 50–57, **1988**
- Sillman, S., The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, Bd. 33(12) S. 1821–1845, **1999**
- Singh, H., M. Kanakidou, P. J. Crutzen und D. J. Jacob, High-concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere, *Nature*, Bd. 378(6552) S. 50–54, **1995**
- Singh, H. B. und P. R. Zimmerman, Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons, in Nriagu, J. O. (Hg.), *Gaseous pollutants: Characterization and cycling*, Wiley-Interscience, **1992**
- Staehelin, J., N. Graber und H. M. Widmer, Automated-analysis of light-hydrocarbons in ambient air using the commercially available system AAR-KA 5890A - technical adaptations and experience from field-measurements, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Bd. 43(4) S. 197–208, **1991**
- Starn, T., P. B. Shepson, S. B. Bertman, D. D. Riemer, R. G. Zika und K. Olszyna, Nighttime isoprene chemistry at an urban-impacted forest site, *Journal of Geophysical Research*, Bd. 103(D17) S. 22437–22447, **1998**
- Staudt, M., N. Bertin, B. Frenzel und G. Seufert, Seasonal variation in amount and composition of monoterpenes emitted by young pinus pinea trees - Implications for emission modelling, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Bd. 35(1) S. 77–99, **2000**
- Sturges, W. T. und J. W. Elkins, Use of adsorbents to collect selected halocarbons and hydrohalocarbons of environmental interest from large air volumes, *Journal of Chromatography*, Bd. 642(1-2) S. 123–134, **1993**

- Tingey, D. T., M. Manning, L. C. Grothaus und W. F. Burns, Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine, *Plant Physiology*, Bd. 65(5) S. 797–801, **1980**
- Tingey, D. T., D. P. Turner und J. A. Weber, Factors controlling the emission of monoterpenes and other volatile organic compounds, in Sharkey, T. D., E. A. Holland und H. A. Mooney (Hg.), Trace gas emissions by plant, Academic Press, **1991**
- Turlings, T. C. J. und J. H. Tumlinson, Systemic release of chemical signals by herbivore-injured corn, *Proceedings of the National Academy of Science USA*, Bd. 89(17) S. 8399–8402, **1992**
- Vartapetian, B. B. und M. B. Jackson, Review: Plant adaptation to anaerobic stress, *Annals of Botany*, Bd. 79 (Supplement A) S. 3–20, **1997**
- Warneke, C., T. Karl, H. Judmaier, A. Hansel, A. Jordan, W. Lindinger und P. J. Crutzen, Acetone, methanol, and other partially oxidized volatile organic emissions from dead plant matter by abiological processes: Significance for atmospheric HO<sub>x</sub> chemistry, *Global Biogeochemical Cycles*, Bd. 13(1) S. 9–17, **1999**
- Warneke, C., C. van der Veen, S. Luxembourg, J. A. de Gouw und A. Kok, Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: Calibration, humidity dependence, and field intercomparison, *International Journal of Mass Spectrometry*, Bd. 207(3) S. 167–182, **2001**
- Wedel, A., Bedeutung flüchtiger organischer Verbindungen aus landwirtschaftlich genutzten Pflanzen für die Chemie der Atmosphäre, Berichte des Forschungszentrums Jülich, **1997**, Jül. 3465
- Weiler, E. W., Octadecanoid-mediated signal transduction in higher plants, *Naturwissenschaften*, Bd. 84(8) S. 340–349, **1997**
- Wennberg, P. O., T. F. Hanisco, L. Jaeglé, D. J. Jacob, E. J. Hintsä, E. J. Lanzendorf, J. G. Anderson, R.-S. Gao, E. R. Keim, S. G. Donnelly, L. A. Del Negro, D. W. Fahey, S. A. McKeen, R. J. Salawitsch, C. R. Webster, R. D. May, R. L. Herman, M. H. Proffitt, J. J. Margitan, E. L. Atlas, S. M. Schauffler, F. Flocke, C. T. McElroy und T. P. Bui, Hydrogen radicals, nitrogen radicals, and the production of O<sub>3</sub> in the upper troposphere, *Science*, Bd. 279(5347) S. 49–53, **1998**
- Whitaker, J. R., in Whitaker, J. R. und M. Fujimike (Hg.), Chemical deterioration of proteins, American Chemical Society, **1980**
- Wildt, J., unveröffentlichte Ergebnisse, **2001**
- Zeidler, J. und H. K. Lichtenthaler, Biosynthesis of 2-methyl-3-buten-2-ol emitted from needles of pinus ponderosa via the non-mevalonat DOXP/MEP pathway of isoprenoid formation, *Planta*, Bd. 213(2) S. 323–326, **2001**





# Danksagung

Zum Abschluß dieser Arbeit möchte ich mich bedanken.

Dr. Jürgen Wildt danke ich für die intensive wissenschaftliche Betreuung, die anregenden Diskussionen und die konstruktiven Ideen. Außerdem möchte ich mich für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente an der Pflanzenkammer bedanken.

Dr. Ralf Koppmann danke ich für die vielfältige Unterstützung im Zusammenhang mit der Feldkampagne auf dem Kleinen Feldberg, für die intensive Betreuung, für die stetige Diskussionsbereitschaft sowie die technische und organisatorische Hilfe.

Außerdem möchte ich mich bedanken für

- die Übernahme des Referates dieser Arbeit:  
Prof. Dr. D. Poppe und Prof. Dr. R. Strey
- ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und die Bereitschaft auch sonst alle Probleme zu diskutieren:  
Heide Sebald
- tatkräftige und schnelle Unterstützung bei Problemen rund um die Datenverarbeitung:  
Thomas Heil
- gute Ideen bei der Auswertung der Daten der Feldkampagne:  
Heiner Geiss
- die Aufzucht der Pflanzen, Unterstützung beim Betrieb der Pflanzenkammern, insbesondere, der Wartung und des Betriebs des Wurzelraumreaktors und vielen *Antworten eines Biologen*:  
Dr. Peter Rockel
- fachlichen Rat:  
Dr. Theo Brauers
- die vielen beratenden und fehlerbehebenden Gespräche und den schnellen Ersatzteilservice sowie manch gutem Rat:  
Firma Gerstel, insbesondere Dr. Arnd Heiden und Dipl. Ing. Bernd Wegmann
- die prompte zur Verfügungstellung ihrer CO-Meßdaten vom Kleinen Feldberg:  
Ute Buchholz
- Unterstützung während der Feldmeßkampagne:  
Dr. H. Bingemer
- das sorgfältige Korrekturlesen:  
Dr. Jürgen Wildt, Dr. Ralf Koppmann und Heiner Wünnenberg

Ein Teil dieser Arbeit wurde gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Atmosphären-Forschungs-Programms 2000 (ECHO, **E**mission und **C**hemische Umwandlung biogener flüchtiger **O**rganischer Verbindungen: Untersuchungen in und über einem Mischwaldbestand; Förderkennzeichen: 07ATS47).





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Achim Folkers, geb. Wünnenberg  
Geburtsdatum: 31. Mai 1973  
Geburtsort: Essen  
Eltern: Christina Wünnenberg, geb. Babel  
Heinrich Wünnenberg  
Familienstand: verheiratet

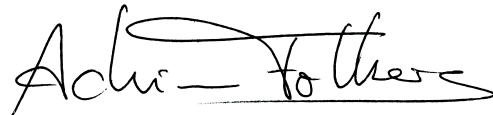
## Ausbildung

1979 - 1983            Grundschule: Schule an der Waldlehne  
1983 - 1992            Gymnasium: Luisenschule Essen  
                          Abitur: Mai 1992  
Okt. 1993 - Aug. 1998    Chemie Studium an der Philipps-Universität Marburg  
Okt. 1995             Vordiplom in Chemie  
April 1996 - Febr. 1997    Studentische Hilfskraft im Mediziner-Praktikum der Philipps-Universität  
Febr. 1997 - Juni 1997    Auslandssemester Physikalische Chemie in Tel Aviv  
Okt. 1997             Diplomprüfung Chemie  
Nov. 1997 - Juli 1998    Diplomarbeit angefertigt an der Universität von Tel Aviv bei Prof. Dr. U. Even in Kooperation mit Prof. Dr. F. Hensel der Philipps-Universität Marburg  
                          Titel: Lifetime of Rare Gas Autoionizing Rydberg Atoms  
                          Diplom: August 1998  
Nov. 1998 - Okt. 2001    Anfertigung der Dissertation an den Instituten der Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG II: Troposphäre und ICG 2: Chemie der belasteten Atmosphäre) des Forschungszentrums Jülich



# Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen - , die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. D. Poppe betreut worden.

A handwritten signature in black ink, reading "Achim Follmer". The signature is written in a cursive style with a large loop over the 'i' and a long horizontal stroke at the end.