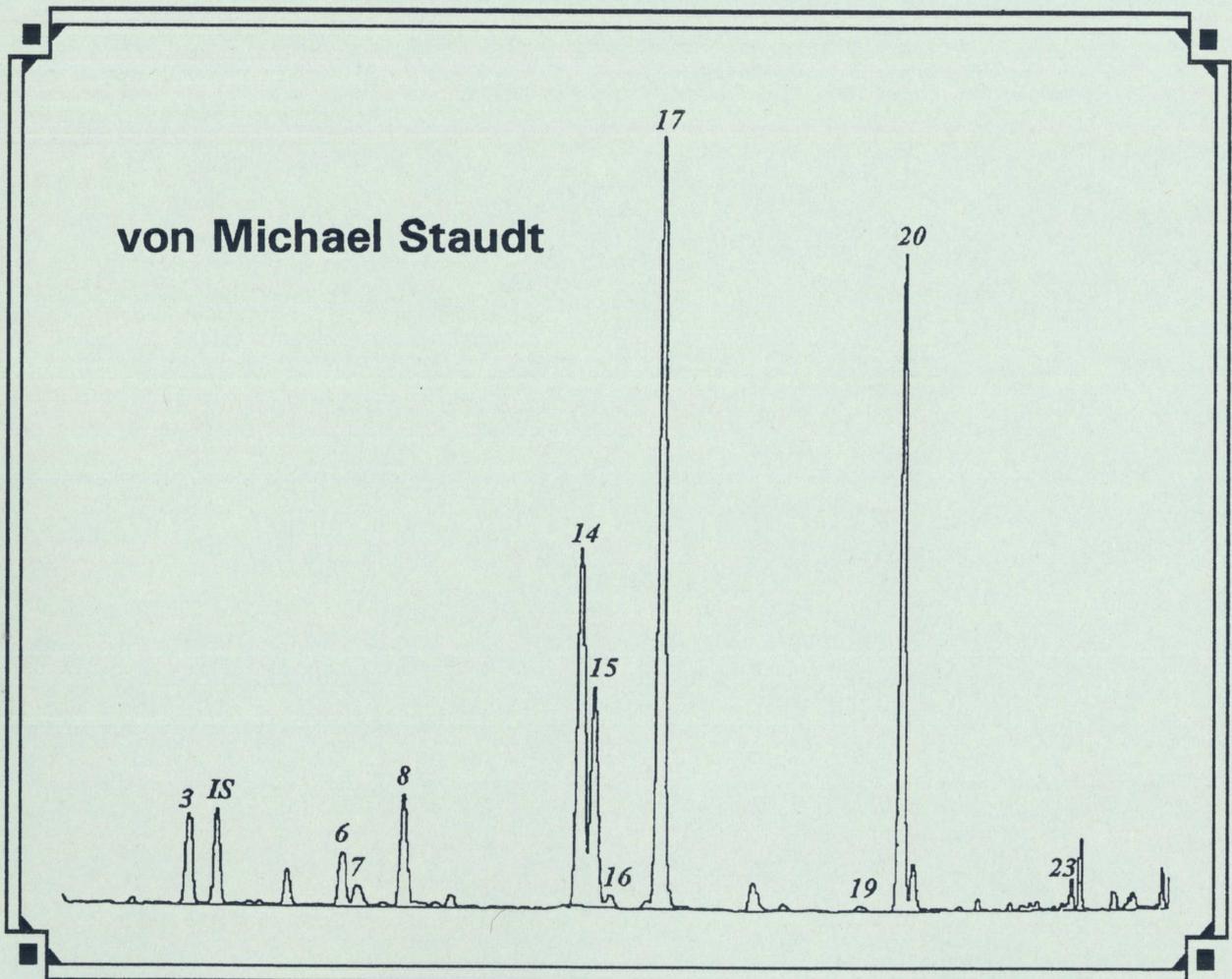


 **documenta**
naturae | no. 111

München 1997

**Untersuchungen der Monoterpen-Abgabe
an europäischen Nadelbaumarten
in Abhängigkeit von Umweltfaktoren**

von Michael Staudt



DOCUMENTA NATURAE

Nr. 111

1997

ISSN 0723-8428

Herausgeber:

Dr. Hans-Joachim Gregor, Palsweiserstr. 5m, D-82140 Olching
Dr. Heinz J. Unger, Nußbaumstraße 13, D-85435 Altenerding

Die Zeitschriftenreihe erscheint in zwangloser Folge mit Themen aus den Gebieten Geologie, Paläontologie, Botanik, Anthropologie, Domestikationsforschung, Vor- und Frühgeschichte, Stratigraphie, Lagerstättenkunde usw.

Die Zeitschriftenreihe ist Mitteilungsorgan der Paläobotanisch-Biostratigraphischen Arbeitsgruppe (PBA) im Heimatmuseum Günzburg

Die Sonderbände behandeln unterschiedliche Themen aus den Gebieten Kunst, Kochen, Reiseführer oder sind Neuauflagen alter wissenschaftlicher Werke oder spezielle Bestimmungsliteratur usw.

Für die einzelnen Beiträge zeichnen die Autoren verantwortlich, für die Gesamtgestaltung die Herausgeber.

Überweisung des Heftpreises erbeten auf das Konto 1093236 bei der Sparkasse FFB
(BLZ 700 530 70) - Inh. H.-J. Gregor.

Bestellungen: bei Buchhandlungen und den Herausgebern.

Copyright: beim Verlag und den Verlagsleitern

Layout: Juliane Gregor und Hans-Joachim Gregor

Umschlagbild von M. Staudt und H.-J. Gregor

1997

Documenta naturae	111	S.1-162	58 Abb.	12 Tab.	Tafeln	München	1997
-------------------	-----	---------	---------	---------	--------	---------	------

**Untersuchung der Monoterpen-Abgabe
an europäischen Nadelbaumarten
in Abhängigkeit von Umweltfaktoren**

von M. STAUDT

Adresse des Autors: Dr. Michael Staudt,
Am Feldle 16,
D-71706 Markgröningen

Danksagung

Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen der pflanzlichen Monoterpen-Emissionen wurden am Umweltinstitut der Gemeinsamen Europäischen Forschungseinrichtung Ispra in der Einheit *Biosphere-Atmosphere-Interactions* verwirklicht, wobei ein Teil der vorgestellten Feldmessungen im Rahmen des Projektes *Biogenic Emissions in the Mediterranean Area* (BEMA) durchgeführt wurde. Während meines Forschungsaufenthaltes in Ispra erhielt ich von Oktober 91 bis Februar 94 ein Doktorandenstipendium der Europäischen Gemeinschaft (Human Capital & Mobility Program). Bei der Durchführung der Experimente sowie bei der Datenauswertung und Anfertigung der Dissertation wurde ich von zahlreichen Helfern unterstützt, denen ich herzlich danken möchte.

Mein Dank gilt insbesondere:

Herrn Dr. G. Seufert und Herrn Dr. B. Versino für die freundliche Aufnahme und Unterstützung in Ispra und für die Überlassung der Materialien und Gerätschaften.

Herrn D. Droste für den Bau der Schüttelmaschine, der Thermocouples und seine unschätzbaren Dienste bei technischen Problemen.

Frau M. Dürr für ihre Mithilfe bei der Dateneingabe, Biomassebestimmungen und anderen Arbeiten.

Herrn Dr. D. Kotzias, Frau C. Sparta und Herrn J. Van Eijk für die Durchführung massenspektrometrischer Analysen und Hilfe bei analytischen Fragen.

Frau K. Stein für ihre Hilfe bei der Erstellung technischer Zeichnungen.

Herrn Dr. P. Ciccioli und Herrn Dr. F. Loreto vom CNR Rom für die interessanten Diskussionen und für die Durchführung massenspektrometrischer Analysen.

Meiner Kollegin und Lebensgefährtin Frau Dr. N. Bertin für ihre Mithilfe bei Experimenten, Beratung bei mathematischen und statistischen Angelegenheiten, Rationalisierung der Primärdatenauswertung sowie für ihre liebevolle Geduld und moralische Unterstützung.

Meinem Sohn Karl, der mir half eine Pause einzulegen, wenn es beim Schreiben nicht voranging.

Meinem Freund und Kollegen Herrn Dr. K.-H. Häberle für die Durchführung der Textkorrekturen und für wichtige Ratschläge.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Dr. h.c. B. Frenzel für sein Vertrauen, stetes Interesse, seinen freundlichen Beistand und die interessanten Anregungen.

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1. Allgemeines.....	1
1.2. Monoterpen-Biosynthese.....	2
1.3. Ökologische Funktionen der Monoterpene.....	5
1.4. Bedeutung biogener Emission für die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre und für das Klima.....	7
1.5. Temperatur und Strahlung - die wichtigsten Einflußgrößen der Monoterpen- und Isoprenemission.....	8
1.6. Fragestellungen	11
2. MATERIAL UND METHODEN	13
2.1. Messung der Monoterpenemission.....	13
2.1.1. <i>Methodik</i>	13
2.1.2. <i>Herstellung gasförmiger Terpenstandards mit Diffusionsröhrchen</i>	15
2.1.2.1. Prinzip und Technik des Verfahrens	15
2.1.2.2. Anwendungen der Diffusionstechnik	15
2.1.3. <i>Monoterpenstandards in Lösungen</i>	16
2.1.3.1. Herstellung des Flüssigstandards	16
2.1.3.2. Anwendung.....	17
2.1.4. <i>Analytik</i>	17
2.1.4.1. Gaschromatographie	17
2.1.4.2. Quantifizierung und GC-Kalibrierung	19
2.1.5. <i>Adsorptionsröhrchen</i>	21
2.1.6. <i>Probenahme</i>	21
2.1.6.1. Entwicklung der Probenahmetechnik.....	21
2.1.6.2. Leistungsfähigkeit der Probenahmetechnik	23
2.2. Pflanzenumschließungssysteme	25
2.2.1. <i>Stationäre Gaswechselkammern</i>	25
2.2.2. <i>Mobile Astküvetten</i>	27
2.2.3. <i>Klima in Kammern und Küvetten</i>	28
2.3. Pflanzenmaterial	29
2.3.1. <i>Topfpflanzen für Messungen im Gewächshaus</i>	29
2.3.2. <i>Bestückung der Kammern</i>	30
2.3.3. <i>Freilandbäume</i>	30
2.4. Bestimmung der Biomassen und Wahl der Bezugsgrößen für den pflanzlichen Gasaustausch.....	31

3. ERGEBNISSE	33
3.1. Verhalten der Meßgrößen im Meßsystem Kammern (“Kammereffekte”).....	33
3.1.1. <i>Kammergradienten</i>	33
3.1.2. <i>Kammerfakte: Kontamination, Monoterpenverluste und Reaktionsträgheit</i>	36
3.2. Allgemeines Verhalten der Versuchsbäume in den Meßsystemen.....	38
3.3. Muster und Mengen der Monoterpen-Emissionen	41
3.3.1. <i>Emissionsspektren</i>	41
3.3.2. <i>Größenordnungen der Emissionsmengen und Intraspecies-Variabilität</i>	45
3.4. Spezielle Untersuchungen zum Einfluß von Temperatur und Licht auf die Monoterpenemission während des Winters im Gewächshaus	46
3.4.1. <i>Untersuchungen unter kontrollierten Bedingungen an Topfpflanzen</i>	47
3.4.1.1. <i>Versuchsbeschreibung</i>	47
3.4.1.2. <i>Temperatur</i>	47
3.4.1.3. <i>Strahlung</i>	50
3.4.1.4. <i>Kontinuierliche Abnahme der Emissionsraten</i>	50
3.4.2. <i>Untersuchungen unter semikontrollierten Bedingungen an den Kammerbäumen</i>	54
3.4.2.1. <i>Versuchsbeschreibung</i>	54
3.4.2.2. <i>Fichte (Kammern FK2 und FK4)</i>	54
3.4.2.3. <i>Pinie (Kammern PK1 und PK3)</i>	57
3.5. Variation der Emissionen im Tagesverlauf	60
3.5.1. <i>Beschreibung der Tagesdynamik von Emissionen, Klimaparameter und Gaswechsel</i>	60
3.5.1.1. <i>Kammermessungen im Gewächshaus</i>	60
3.5.1.2. <i>Küvettenmessungen im Freiland</i>	67
3.5.1.3. <i>Tagesgang der Emissionen von Pinien bei Abdunkelung</i>	77
3.5.2. <i>Prozentualer Verlust assimilierten Kohlenstoffs durch Emission</i>	78
3.5.3. <i>Kovariation der Emissionen mit Temperatur und anderen Faktoren</i>	78
3.5.4. <i>Temperaturbereinigung und temperaturbereinigte Tagesgänge</i>	81
3.6. Variation der Emissionen im Jahresverlauf	86
3.6.1. <i>Jahresgang der Monoterpenemissionen von Fichten und Pinien in den Kammern</i>	86
3.6.2. <i>Jahresgang der Monoterpenemissionen von Freilandpinien in Castelporziano</i>	92
3.6.3. <i>Temperatur-Emissions-Kovariation im Jahresverlauf</i>	92
3.7. Wirkung von Trockenstreß auf die Monoterpenabgabe	94
3.8. Einfluß einer Kronenbenetzung auf die Monoterpenabgabe	103
3.9. Wirkung von mechanischer Belastung auf die Monoterpenabgabe.....	107

4. DISKUSSION.....	113
4.1. Vorbemerkungen.....	113
4.2. Eignung des Meßsystems Kammern zur Studie der Emissionen von Monoterpenen...	114
4.3. Kammerklima und Verhalten der Bäume in den Kammern:.....	117
4.4. Untersuchungen zur Temperatur- und Lichtabhängigkeit	117
4.4.1. <i>Temperatur</i>	117
4.4.2. <i>Strahlung</i>	120
4.4.3. <i>Stomataleitfähigkeit</i>	122
4.5. Wirkung mechanischen Stresses.....	123
4.6. Wirkung der Nadelbenetzung	125
4.7. Wirkung des Trockenstresses	127
4.8. Zeitliche und räumliche (objektbezogene) Variation der Monoterpenabgabe unter normalen Bedingungen	131
4.8.1. <i>Mögliche Ursachen der Emissionsvariabilität</i>	131
4.8.2. <i>Variabilität der Monoterpenemission bei Fichte</i>	134
4.8.3. <i>Variabilität der Monoterpenemission bei Pinie</i>	136
4.9. Kohlenstoffverlust durch die Monoterpenabgabe	139
5. SCHLUßFOLGERUNGEN	141
5.1. Bedeutung der Monoterpensynthese und Emission für die Pflanze	141
5.2. Konsequenzen für die Schätzung der Monoterpenabgabe in Emissionsinventaren.....	143
6. ZUSAMMENFASSUNG.....	147
7. LITERATUR.....	151

1. Einleitung

1.1. Allgemeines

Monoterpene sind flüchtige und starkriechende, häufig farblose, flüssige und wasserunlösliche Naturstoffe, die den wichtigsten Bestandteil von Terpentinölen und ätherischen Ölen (englisch: essential oils) bilden. Sie kommen überwiegend in Pflanzen vor, finden sich aber auch in Tieren und Mikroorganismen. Aus dem Pflanzenreich sind mittlerweile ca. 700 verschiedene Monoterpene bekannt, die in ca. 50 phanerogamen Familien verbreitet sind und besonders häufig bei Koniferen, Lamiaceen, Apiaceen, Rutaceen, Myrtaceen und Asteraceen auftreten (GERSHENZON & CROTEAU 1990). Zu den monoterpennoiden Naturstoffen werden ferner die Iridoide gezählt, die in mindestens 300 chemischen Varianten vorkommen und die charakteristisch für Rubiaceen, Gentianaceen und Scrophulariaceen sind. Ein umfassender Überblick über das Vorkommen und die Zusammensetzung ätherischer Öle im Pflanzenreich gibt das Werk von GUENTHER (1952). Eine Auflistung aller natürlicher Monoterpene mit Angaben über ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften und Bibliographie findet sich in DEV ET AL. (1983).

Pflanzen besonders reich an Monoterpenen wurden wohl in allen Kulturen als teils wertvolle Heil- Nahrungs- oder Kommunikationsmittel verwendet. Auch heute haben Monoterpene einen großen Stellenwert in der Produktion von Nahrungs- und Genußmitteln, Parfümen, Kosmetika und Medikamenten und sind daher von erheblichem kommerziellen Interesse. Hinzu kommen Erzeugnisse der chemischen Industrie wie Firnisse und Lösungsmittel sowie diverse Produkte, die in Forstwirtschaft, Land- und Gartenbau eingesetzt werden (z.B. Insektizide und Baumharze).

Chemisch gehören Monoterpene zu den Isoprenoiden (oder Terpenoiden), deren Kohlenstoffskette gänzlich oder teilweise aus einer oder mehreren charakteristischen C₅-Einheit(en), dem Isopren, aufgebaut sind. Viele Isoprenoide in den Pflanzen haben physiologisch wichtige Funktionen, so z.B. als Membranbausteine, photosynthetisch wirksame Pigmente, Elektronentransportsysteme oder Hormone. Nach der von WALLACH gegründeten und später von RUZICKA erweiterten Isoprenregel werden isoprenoide Substanzen nach ihrer Anzahl von Isopreneinheiten in Isoprenoidklassen unterteilt (WALLACH 1914, RUZICKA ET AL. 1953, zitiert in: MCGARVEY & CROTEAU 1995):

- C₅: Hemiterpene (Bsp.: Isopren, Prenylrest von Cytokinin)
- C₁₀: Monoterpene (Bsp.: Menthol, Campher)
- C₁₅: Sesquiterpene (Bsp.: β -Caryophyllen, Abscisinsäure)
- C₂₀: Diterpene (Bsp.: Gibberelline, Phytol, Tocopherol, Harzsäuren)
- C₃₀: Triterpene (Bsp.: Sterole, Saponine)
- C₄₀: Tetraterpene (Bsp.: Carotenoide)
- > C₄₅: Prenole und Polyterpene (Bsp.: Plastoquinon, Ubiquinon, Kautschuk)

Monoterpene können azyklische, mono-, bi- und trizyklische Strukturen aufweisen, können reine Kohlenwasserstoffe sein oder eine sauerstofftragende Gruppe enthalten (oxygenierte Monoterpene), die Verbindungen mit anderen Gruppen eingehen können (z.B. innere Lactone, Phosphatester, Acetatester oder Glycoside). Abbildung 1 zeigt die Strukturformeln einiger typischer Vertreter in pflanzlichen Emissionen, die auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

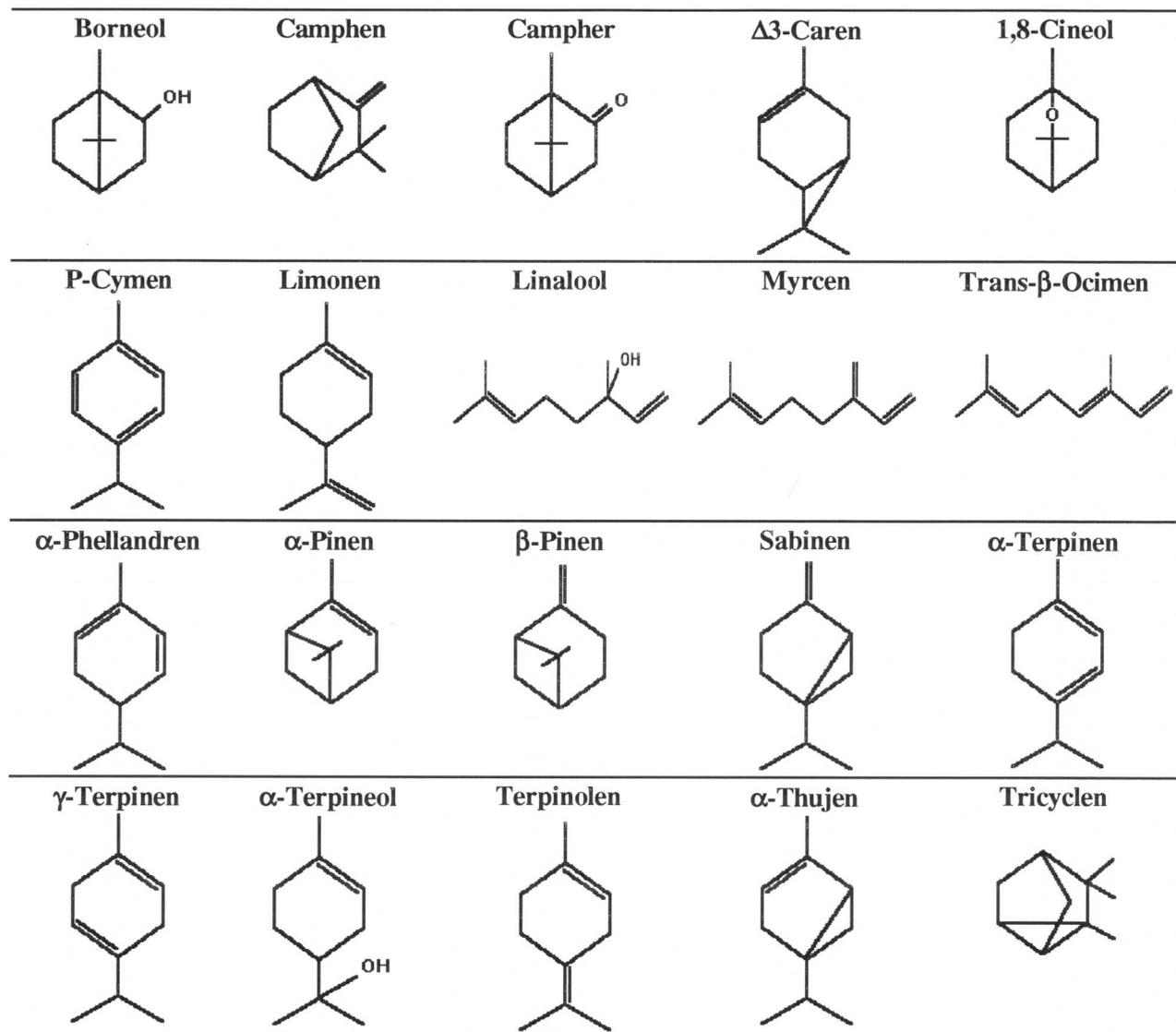


Abb. 1: Strukturformeln einiger typischer Monoterpene (nach DEV ET AL. 1983), die sich in den Emissionen von *Picea abies* und *Pinus pinea* befinden.

1.2. Monoterpen-Biosynthese

Der entscheidende Beitrag zur Aufklärung der Isoprenoidsynthese wurde von Ruzicka und Mitarbeitern geleistet (s.o.). Der vorgeschlagene Syntheseweg hat sich zumindest für eukaryote Organismen weitgehend bestätigt und soll im folgenden kurz vorgestellt werden. Ausführliche Abhandlungen zum Thema Terpenbiosynthese finden sich in den in den letzten Jahren erschienenen Übersichtsarbeiten von CROTEAU (1987), KLEINIG (1989), GERSHENZON & CROTEAU (1990), MCGARVEY & CROTEAU (1995), CHAPPELL (1995) und BACH (1995).

Nach der "biogenetischen Isoprenregel" von RUZICKA werden alle Isoprenoide aus derselben C5-Einheit aufgebaut, dem Isopentenylpyrophosphat (IPP) oder "aktiven Isopren", welches stets nach dem gleichen biochemischen Prinzip synthetisiert wird. Die Synthese erfordert Acetyl-CoA, ATP und Reduktionsäquivalente (NADPH, NADH) und wird nach der charakteristischen C6-Vorläufersubstanz Mevalonsäure als "Mevalonatweg" bezeichnet. Die Synthese be-

ginnt mit der Kondensation von drei Acetyl-CoA-Einheiten in zwei enzymatisch getrennten Schritten zu 3-Hydroxy-Methylglutaryl-CoA (HMG-CoA), welches durch die HMG-CoA-Reduktase in einer irreversiblen Reaktion unter Verbrauch von zwei NADPH zu Mevalonat reduziert wird. Mevalonat wird mittels zweier Einheiten ATP zu Mevalonatpyrophosphat phosphoryliert und in einer ATP-katalysierten Decarboxylierungsreaktion in IPP überführt. IPP kann reversibel zu Dimethylallylpyrophosphat (DMAPP) isomerisiert werden, dem eigentlichen Startmolekül für den weiteren Aufbau der verschiedenen Isoprenoidklassen. Aus einer Additionsreaktion von DMAPP mit einer anderen IPP-Einheit entsteht das erste Monoterpen Geranylpyrophosphat (GPP). Weitere Additionen von IPP führen zu Farnesylpyrophosphat (FPP) und Geranylgeranylpyrophosphat (GGPP), den Vorläufersubstanzen der Sesqui- und Diterpene. Die katalysierenden Enzyme GPP-, FPP- und GGPP-Synthase werden unter dem Namen Prenyltransferasen zusammengefaßt, wobei es deutliche Hinweise gibt, daß die Reaktionen tatsächlich von verschiedenen, substratspezifischen Enzymen katalysiert werden (z.B. ENDO & SUGA 1992).

GPP bildet den Verzweigungspunkt für die nachfolgende spezifische Monoterpensynthese und soll nach CROTEAU (1987) dessen einzig in Pflanzen natürlich vorkommendes Substrat sein. Aus GPP werden dann mittels der Monoterpensynthasen (oder Monoterpenzyklen) in einer einzigen enzymatischen Reaktion die verschiedenen Typen von Monoterpenen synthetisiert. Die Bindung des Substrats erfolgt unter Abspaltung des Pyrophosphatrestes, wobei formal ein enzymgebundenes Carboniumion entsteht. Unter Abgabe eines Protons wird das Endprodukt Monoterpen wieder frei. Die Vielfalt der Produkte ergibt sich durch die Verlagerung der positiven Ladung am C10-Skelett. Dadurch werden vom jeweiligen Enzymsystem abhängige, stereochemisch verschieden günstige Konstellationen für Ringschlüsse gebildet. Nach CROTEAU ET AL. (1988) formt sich zu Beginn der Reaktion der Geranylrest zu einem Intermediär mit Linalylstruktur um.

In jüngster Zeit konnte bei Prokaryoten ein anderer Isoprenoidbiosyntheseweg als der Mevalonatweg nachgewiesen werden (BACH 1995 und Referenzen darin). Der sogenannte "Rohmer-Weg" beginnt mit einer Pyruvatdecarboxylasereaktion, die einen Thiaminpyrophosphat-aktivierten Acetaldehydrest auf ein Dihydroxyacetonderivat überträgt, woraus nach einigen Folgereaktionen, die denen bei der Valinsynthese ähneln sollen, IPP entsteht. Diese alternative IPP-Synthese umgeht damit den Acetyl-CoA-Pool, an dem auch andere Biosynthesen, z.B. die der Fettsäuren, gebunden sind. Ein Nachweis für die Existenz in Höheren Pflanzen wurde bisher aber noch nicht erbracht (HEINTZE ET AL. 1994, MCCASKILL & CROTEAU 1995).

Die pflanzliche Isoprenoidsynthese unterliegt zeitlichen und räumlichen Kontrollmechanismen (Übersicht in GERSHENZON & CROTEAU 1990), da auf dem Mevalonatweg viele verschiedene Substanzen mit teilweise essentiellen Funktionen entstehen (s.o.). Unter den beteiligten Enzymen nimmt die HMG-CoA-Reduktase eine herausragende Stellung in der Syntheseregulation ein (z.B. WEISSENBORN ET AL. 1995). Regulative Eigenschaften werden ferner den Prenyltransferasen und Monoterpensynthasen zugeschrieben, wobei bei letzteren die Aktivitätskontrolle vorwiegend auf der Genebene (Enzym-de-novo-Synthese) und nicht auf der Enzymebene stattfindet (z.B. FUNK ET AL. 1994).

Bezüglich der intrazellulären Kompartimentierung der Synthese herrscht in der Literatur Einklang darüber, daß die eigentliche Bildung der Monoterpene (GPP-Synthase- und Monoterpensynthasereaktion) in den Plastiden, die der Sesquiterpene dagegen im Cytosol stattfindet (CARDE ET AL. 1980, GLEIZES ET AL. 1983, KLEINIG 1989, SOLER ET AL. 1992, TELEPOVA ET AL. 1992, MCCASKILL & CROTEAU 1995). Unklar ist aber noch, ob und zu welchem Zeitpunkt

welches Kompartiment IPP synthetisiert oder IPP über einen in der äußeren Plastidenmembran vorhandenen Translokator importiert. Ergebnisse jüngerer Arbeiten zeigen, daß zumindest während bestimmter Entwicklungs- oder Aktivitätsphasen eine IPP-Synthese auch oder sogar ausschließlich in Plastiden stattfindet, wobei die Regulation der IPP-Synthese in den verschiedenen Zellkompartimenten über spezifische Isoenzyme der HMGC_oA-Reduktase erfolgt (HEINTZE ET AL. 1994, MCCASKILL & CROTEAU 1995, SOLER ET AL. 1992, WEISENBORN ET AL. 1995).

Die Bildung und Speicherung großer Mengen an Monoterpenen findet normalerweise in spezialisierten Zellen und Geweben statt. Es handelt sich hierbei um Drüsenorgane, z.B. epidermale Drüsenhaare (WERKER ET AL. 1993), diverse Blütenteile (PICHESKY ET AL. 1994), oder wie bei Koniferen interne Harzdrüsen mit unterschiedlichem anatomischem Differenzierungsgrad (SANDERMANN 1962, HANOVER 1972, DELL & MCCOMB 1978, LEWINSOHN ET AL. 1991a). Speziell bei der Gattung *Pinus* sind die sekretorischen Zellen hochspezialisiert und bilden ein das Lumen der Harzkanäle auskleidendes Epithel. Der Spezialisierungsgrad sekretorischer Strukturen nimmt in der Reihenfolge *Thuja (Sequoia)*, *Abies*, *Picea (Pseudotsuga, Larix)*, *Pinus* zu und ist nach LEWINSOHN ET AL. (1991b) mit dem Monoterpengehalt und der Aktivität der Monoterpensynthesen positiv korreliert.

Die Harzkanäle werden durch eine Harzkanalscheide mit teils dickwandigen, lignifizierten und suberinisierten Zellen begrenzt, die eine hohe Diffusionsbarriere bilden. Die Barriere verhindert eine schnelle Verflüchtigung der Inhaltsstoffe und bewahrt das umliegende Gewebe vor der phytotoxischen Wirkung der Monoterpene (BERNARD-DAGAN 1988, RHIZOPOULOU & WAGNER 1995). Gehaltsanalysen an verschiedenen Nadelfragmenten von Fichte ergaben, daß sich Monoterpene außerhalb der Harzkanäle kaum nachweisen lassen (JÜTTNER 1988b). Nicht alle Pflanzen jedoch, die Monoterpene produzieren, besitzen Speicherorgane. Eine der bisher bekannten Ausnahmen ist die Steineiche (STAUDT ET AL. 1993, SEUFERT ET AL. 1995, LORETO ET AL. 1996a).

Die Biosynthese der in den Drüsenorganen gespeicherten Monoterpene findet diskontinuierlich statt. Die Untersuchungen zur zeitlichen Entwicklung der Monoterpennadelgehalte von Koniferen zeigen, daß die Hauptmenge während des Blattwachstums und der Blattreifung gebildet wird (HRUTFIORD ET AL. 1974, HALL & LANGENHEIM 1986, BERNARD-DAGAN 1988, JÜTTNER & BUFLER 1988, WAGNER ET AL. 1989, SCHÖNWITZ ET AL. 1990b). Während dieser Zeit kann sich die Terpenzusammensetzung stark ändern, d.h., daß die einzelnen Substanzen nicht gleichzeitig und nicht mit gleichbleibender Rate, sondern nacheinander oder versetzt synthetisiert werden (JÜTTNER & BUFLER 1988, WERKER ET AL. 1993). Auch bei aromatischen Sträuchern erfolgt die Synthese in den epidermalen Öldrüsen überwiegend während der Blattentwicklung (z.B. CALVO & SANCHEZ-GRAS 1993, WERKER ET AL. 1993).

Nach der Nadelreifung sind die Gehaltsänderungen relativ gering, wobei häufiger von einer Zunahme oxygenierter gegenüber nichtoxygenierten Verbindungen berichtet wurde (WAGNER ET AL. 1989, SCHÖNWITZ ET AL. 1990b). Ultrastrukturelle Untersuchungen zur Monoterpensynthese in wachsenden Nadeln von *Pinus pinaster* ergaben, daß die monoterpenbildenden Zellen des Drüsenepithels an den Harzkanälen nur in der Wachstumszone an der Nadelbasis sekretorisch aktiv sind (CARDE ET AL. 1980). Bei weiterer Zelldifferenzierung degenerieren sie und stellen ihre Aktivität ein. Ebenso zeigen die Ergebnisse von Markierungsexperimenten an diversen monoterpenspeichernden Pflanzen, daß der Monoterpenumsatz in ausgereiftem Gewebe nur sehr gering ist (GERSHENZON ET AL. 1993, MIHALIAK ET AL. 1991).

Demgegenüber schließen SCHÖNWITZ ET AL. (1990b) aus ihren Gehaltsanalysen an Fichtennadeln, daß eine Monoterpensynthese in geringerem Umfang auch noch in älteren Nadeln

stattfindet. Weiterhin ist bei Koniferen bekannt, daß eine Monoterpensynthese im Rindenparenchym durch Elicitoren induziert werden kann (z.B. CHENICLET 1987, s.a. 1.3.)

Die Synthese der Monoterpene ist aufgrund des Bedarfs an Assimilaten lichtabhängig (GLEIZES ET AL. 1980, BANTHORPE & NJAR 1984, LEWINSOHN ET AL. 1993). Ferner existieren Belege für eine Lichtinduktion unter Beteiligung des Phytochromsystems (YAMAURA ET AL. 1989, TANAKA ET AL. 1989).

1.3. Ökologische Funktionen der Monoterpene

Gegenüber anderen Isoprenoiden, die essentielle Funktionen im pflanzlichen Stoffwechsel einnehmen, werden den Monoterpenen vor allem wichtige Aufgaben in den Beziehungen der Pflanze zu ihrer belebten Umwelt zuerkannt.

Monoterpene haben eine allelopathische Wirkung. Unter Allelopathie versteht man die durch phytotoxische Pflanzenstoffe hervorgerufenen negativen Wechselwirkungen zwischen Pflanzen gleicher oder verschiedener Arten (FISCHER 1991). Im Übersichtsartikel von FISCHER (1991) werden zahlreiche Fälle beschrieben, wo die von einer Pflanze in Boden oder Luft abgegebenen Monoterpenkonzentrationen die Samenkeimung oder das Wachstum benachbarter Pflanzen behindern. Als Beispiel jüngerer Untersuchungsergebnisse zu diesem Thema sei die Arbeit von TARAYRE ET AL. (1995) über Thymian genannt.

Monoterpene sind ferner bekannt als Abwehrstoffe gegen Pathogene und gegen Herbivore (GERSHENZON & CROTEAU 1991). In einigen Experimenten konnte gezeigt werden, daß der Geruch oder der Geschmack von Monoterpenen einen abschreckenden Effekt auf herbivore Säugetiere hat (FARENTINOS ET AL. 1981, BELL & HARESTAD 1987, ELLIOTT & LOUDON 1987).

Bekannter und besser untersucht ist die Schutzwirkung gegen Besiedlung, Fraß und Eiablage von phytophagen Insekten, die auf eine mehr oder minder toxische Wirkung der Monoterpene zurückgeht (Bsp. WEAVER ET AL. 1994). Für Insekten hochtoxische Monoterpenderivate sind z.B. die in bestimmten Chrysanthemum-Arten vorkommenden Pyrethrine (PICKETT 1991). Viele Monoterpene sind allerdings nur schwach toxisch bzw. werden von den parasitierenden Insekten durch einen Entgiftungsmetabolismus neutralisiert (RHOADES 1985).

Eine besonders vielseitige Rolle haben Monoterpene in den Wechselbeziehungen zwischen Koniferen und Borkenkäfern (Scolitidae). Hier dienen die Terpene teils als Abwehrstoffe, teils aber auch als Lockstoffe, die von bestimmten Borkenkäferarten nach Aufnahme zu anderen Monoterpenen metabolisiert werden können und dann wiederum von den Insekten als Signalfstoffe zur Anlockung von Artgenossen oder zur Abschreckung konkurrierender Parasiten verwendet werden (DELORME & LIEUTIER 1990, GERSHENZON & CROTEAU 1991, RAFFA 1991). Diese ambivalente Wirksamkeit der Monoterpene in komplexen Wirt-Parasit-Beziehungen leitet über zur Blütenbiologie, wo Monoterpene, wie z.B. Linalool, typische Bestandteile der Blütenduftstoffe sind und der Anlockung von artspezifischen Bestäubern dienen (BERGSTRÖM 1991, KNUDSEN & TOLLSTEN 1993).

Weiterhin besitzen Monoterpene antimikrobielle Eigenschaften, gelten jedoch als überwiegend unspezifische Abwehrstoffe. Demgegenüber finden sich bei anderen Isoprenoidklassen, vor allem unter den Sesquiterpenen, hochspezifische, als Phytoalexine bezeichnete antimikrobielle Toxine (THRELFALL & WHITEHEAD 1991). Bei Koniferen sind Monoterpene ein wichtiger Be-

standteil in der allgemeinen Wundreaktion, die das Eindringen und die Verbreitung von Phytopathogenen verhindert (CHENICLET 1987, MARPEAU ET AL. 1989, LEWINSOHN ET AL. 1991a, 1991b, HIMEJIMA ET AL. 1992, GIJZEN ET AL. 1992, FUNK ET AL. 1994).

Die unmittelbare Reaktion nach einer erfolgten Verwundung der Rinde, z.B. durch phytophage Insekten, ist der Austritt von Harz, das ungefähr zu gleichen Bestandteilen aus Monoterpenen und Harzsäuren besteht, wobei letztere vor allem antimikrobiell wirksame Diterpene sind. Den Monoterpenen wird hierbei eine Doppelfunktion unterstellt. Neben ihrer antimikrobiellen Wirkung sollen sie als Lösungsmittel bzw. Transportmedium für die den eigentlichen Wundverschluß bildenden hochviskosen Harzsäuren dienen. Am Verwundungsort verflüchtigen sich dann die Monoterpene und die zurückbleibenden Harzsäuren polymerisieren und kristallisieren unter Einfluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und bilden somit eine physikalische und chemische Barriere. Neben dieser Wundreaktion durch konstitutionelle Abwehrstoffe kommt es nach einigen Tagen im angrenzenden Gewebe zu einer Neubildung von Monoterpenen (ebenso von Diterpenen), die über wenige Wochen anhält. Diese induzierte Monoterpensynthese beruht auf eine Aktivitätszunahme von Monoterpenzyklasen, welche wiederum auf eine Enzym-De-Novo-Synthese zurückgeht und durch verschiedene Elicitoren, vor allem aber durch Pilzsporen bzw. deren Wandfragmente (Chitosan), ausgelöst wird (z.B. MILLER ET AL. 1986).

Aus den Befunden zu Wirkung, Gehalt und Typ von Abwehrstoffen entstanden hypothetische Überlegungen zur Einflußnahme von Ressourcen auf die Art und Menge von Abwehrstoffen in den Pflanzen sowie zu den Gesetzmäßigkeiten des Vorkommens in der Pflanze bzw. im Pflanzenreich. COLEY ET AL. (1985) unterscheiden nach der Rate des metabolischen Umsatzes zwischen "mobilen" und "nicht-mobilen" Abwehrstoffen. Gemäß ihren Überlegungen zur Kosten-Nutzen-Bilanz finden sich in langlebigen, mehrjährigen Blättern nicht-mobile, hingegen in kurzlebigen Blättern Abwehrsubstanzen mit einem hohen, permanenten Stoffumsatz. Neuere Ergebnisse aus Markierungsexperimenten an diversen Pflanzen einschließlich Koniferen zeigten, daß bei monoterpenakkumulierenden Pflanzen kein bedeutender metabolischer Terpenumsatz stattfindet (s. 1.2.).

Die Hypothese des Kohlenstoff-Nährstoff-Gleichgewichts ("carbon/nutrient balance hypothesis") von BRYANT ET AL. (1983) besagt, daß der pflanzliche Organismus unter Nährstoffknappheit, aber guter Lichtversorgung eine Umverteilung der Assimilate zugunsten der Erzeugung von Abwehrsubstanzen wie Monoterpenen vornimmt. Die Hypothese beruht darauf, daß bei begrenzter Verfügbarkeit von Wasser oder Nährstoffen die Wachstumsprozesse stärker eingeschränkt werden als die Photosyntheseprozesse. Treten solche Bedingungen in der Vegetationsperiode auf, dann könnte ein Kohlenhydratüberschuß entstehen, der vermehrt in den Aufbau von auf Kohlenstoff basierenden Abwehrsubstanzen geleitet würde. Einen ähnlichen, aber etwas weiter gefaßten Ansatz verfolgt die sogenannte "Growth-Differentiation Hypothese" (LORIO 1988). Sie beschreibt eine Wirkung der Wuchsbedingungen auf die Ressourcenverteilung zwischen Strukturen bzw. Metabolismen, die einerseits der primären Ressourcengewinnung (= "growth") und andererseits der Erhaltung, der Reproduktion oder dem Schutz (= "differentiation") des Organismus dienen.

In den genannten Arbeiten werden hierzu verschiedene Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen zitiert, die teilweise sehr gegensätzliche Befunde aufweisen. Ein Überblick hierzu sowie zu den verschiedenen Hypothesen findet sich auch in TUOMI ET AL. (1988), GERSHENZON ET AL. (1993), MCCULLOUGH ET AL. (1993) und LERDAU ET AL. (1994b).

Allgemein läßt sich sagen, daß der Gehalt und die Zusammensetzung von Monoterpenen in den Organen von Koniferen einerseits genetisch determiniert sind (SCHÖNWITZ ET AL. 1990a, MUZIKA ET AL. 1989, JÜTTNER 1990, BUFLER ET AL. 1990, NERG ET AL. 1994), andererseits aber durch Wuchsbedingungen wie Nährstoff- und Wasserversorgung (MUZIKA ET AL. 1989, KAINULAINEN ET AL. 1992) sowie Temperatur- und Strahlungsverhältnisse (BERNARD-DAGAN 1988, HALL & LANGENHEIM 1978) modifiziert werden kann. Ferner spielen Jahreszeiten sowie Alter und Position des Organs eine Rolle (BERNARD-DAGAN 1988, MERK ET AL. 1988, SCHÖNWITZ ET AL. 1990b).

1.4. Bedeutung biogener Emission für die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre und für das Klima

Monoterpene gehören wie Isopren oder Methan und Dimethylsulfid zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen biogenen Ursprungs, die ein wichtiger Bestandteil der Troposphärenchemie sind. Monoterpene sind aufgrund ihres ungesättigten Kohlenstoffgerüsts sehr reaktiv. Ihre mittlere Lebensdauer in der Atmosphäre beträgt, je nach Species und Bedingungen, wenige Minuten bis einige Stunden. Zum Vergleich hierzu liegt die mittlere Lebensdauer des reaktionsträgeren Methans bei ca. zehn Jahren (GRAEDEL 1979, BRASSEUR & CHATFIELD 1991, SINGH & ZIMMERMAN 1992). Die Entfernung der Monoterpene aus der Atmosphäre erfolgt, wie bei vielen anderen Gasen, primär unter Sonneneinstrahlung durch die Reaktion mit dem Hydroxylradikal OH· (BRASSEUR & CHATFIELD 1991, EISELE ET AL. 1994). Die komplexen und variablen Abbauewege sind im Detail noch nicht geklärt. Zwischenprodukte sind bestimmte Radikale und Peroxide, ferner Aldehyde und Säuren, die, falls sie nicht durch Deposition der Atmosphäre entzogen werden, letztendlich zu Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) weiteroxidiert werden (GRAEDEL 1979, ALTSHULLER 1983, KOTZIAS ET AL. 1989, ATKINSON 1990, FEHSENFELD ET AL. 1992). Isopren und Monoterpenen und ihren Abbauprodukten werden in der Troposphärenchemie vor allem folgende Rolle beigemessen:

- In Regionen mit hohem Eintrag von Stickoxiden fördern sie die Entstehung von troposphärischem Ozon und organischen Peroxiden (TRAINER ET AL. 1987, CHAMEIDES ET AL. 1988).
- Die photochemischen Abbauprodukte bilden Kondensationskeime, tragen zur Aerosolbildung bei und können somit den Strahlungshaushalt beeinflussen (WENT 1960, ALTSHULLER 1983, YOKOUCHI & AMBE 1985, PANDIS ET AL. 1991).
- Sie beeinflussen die oxidative Kapazität der Atmosphäre (vor allem über den direkten oder indirekten OH-Verbrauch), wodurch die Konzentration anderer wichtiger Spurengase (z.B. CH₄) mitbestimmt wird (MONSON ET AL. 1991, 1995, FEHSENFELD ET AL. 1992).

Aufgrund dieser potentiellen Bedeutung wurden seit den siebziger Jahren die Isoprenoidemissionen verschiedenster Pflanzen intensiv untersucht. Neben einigen mikrometeorologischen Annäherungsverfahren, mit denen die vertikalen Stoffflüsse über Beständen ermittelt werden, erfolgen die Messungen der Spurengasabgabe von Pflanzen bzw. Pflanzenteilen durch Umschließen in speziellen Systemen. Die Umschließungssysteme werden als Kammer, Küvette oder Sack ("bag") bezeichnet und arbeiten in der Regel auf dem Blatt- bis Zweigmaßstab. Es wird zwischen geschlossenen und offenen, bzw. zwischen dynamischen, statischen und halbstatistischen Systemen unterschieden. Diese Begriffe sind allerdings nicht klar definiert und werden teils als Synonyme gebraucht.

Für eine Analyse der Abhängigkeit der Emission von Umweltfaktoren sind klimatisierte Systeme erforderlich. Solche Systeme ermöglichen, ebenfalls meist auf der Blattebene, eine Exposition

unter definierten Bedingungen von Strahlung, Temperatur, Luftfeuchte oder CO₂- und O₂-Konzentration. Eine Übersicht der Methoden findet sich in FEHSENFELD ET AL. (1992).

Die Untersuchungen der Emissionen in Feld- und Labormessungen erfolgen in der Regel unter der allgemeinen Zielsetzung, den Mengeneintrag von der Vegetation in die Atmosphäre besser abschätzen zu können. In den sogenannten Emissionsinventaren wurde die jährliche Monoterpen- und Isoprenabgabe von der Vegetation einer Region oder der gesamten Erde geschätzt (z.B. RASMUSSEN 1972, ZIMMERMAN 1979, LÜBKERT & DE TILLY 1989, ANASTASI ET AL. 1991, LAMB ET AL. 1987, 1993; GRAEDEL ET AL. 1993, GERON ET AL. 1994, GUENTHER ET AL. 1995). Neben Methan wurden Isopren und Monoterpene als die quantitativ bedeutsamsten biogenen Emissionen betrachtet. Die Schätzwerte für den globalen, jährlichen Kohlenstoffeintrag in die Atmosphäre bewegen sich zwischen 127 bis 480 Tg C a⁻¹ für Monoterpene und zwischen 175 und 503 Tg C a⁻¹ für Isopren und sind zusammen ungefähr so groß wie der geschätzte Methaneintrag (ca. 500 Tg C a⁻¹, CRUTZEN 1991) und deutlich höher als der Eintrag von anthropogenen Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen (ca. 100 Tg C a⁻¹, SINGH & ZIMMERMAN 1992).

Die Inventare der Isoprenoidemissionen basieren auf Grundemissionsraten und Emissionsalgorithmen sowie Daten zum Klima, zur Landnutzung bzw. Vegetationsverbreitung und Biomassenverteilung. Die Grundemissionsrate ist die von einer Einheit Blattmasse oder Blattfläche unter Standardtemperatur und Standardstrahlung emittierte Menge pro Zeit. In den Inventaren wird, auf Basis eigener Meßergebnisse und/oder Literaturergebnisse, eine Grundemissionsrate für jeden definierten Vegetationstyp festgelegt. Emissionsalgorithmen sind mathematische Gleichungen, die die Abhängigkeit der Emission von Temperatur und Strahlung beschreiben. Mit Hilfe dieser und anhand von Klimadaten wird die räumliche und zeitliche Variation der Emission eines Vegetationstyps berechnet, wobei manche Modelle die Klimaverhältnisse im Bestand berücksichtigen.

Alle Inventare zur jährlichen Monoterpenabgabe berücksichtigen nur die Temperatur als die die Emissionsvariation bestimmende Variable, wobei das Modell von TINGEY ET AL. (1980) zum kurzzeitigen Einfluß der Temperatur verwendet wird (s.u., Gleichung [1]). Andere klimatisch-edaphische Faktoren sowie saisonale oder phänologische Effekte werden nicht berücksichtigt, da ihre Wirkungen zu wenig bekannt oder umstritten sind (MONSON ET AL. 1995, FEHSENFELD ET AL. 1992).

1.5. Temperatur und Strahlung - die wichtigsten Einflußgrößen der Monoterpen- und Isoprenemission

Die Studien zur Abhängigkeit der Emission von Umweltfaktoren konzentrierten sich auf die kurzfristige Einflußnahme von Klimagrößen. Eine Übersicht über die Geschichte der Emissionsforschung und deren Befunde findet sich in TINGEY ET AL. (1991), SANADZE (1991), SHARKEY ET AL. (1991a), FEHSENFELD ET AL. (1992), GUENTHER ET AL. (1993) und MONSON ET AL. (1995).

Alle Untersuchungen der Isopren- und Monoterpenabgabe von Pflanzen fanden eine starke Temperaturabhängigkeit. Bei der Monoterpenabgabe wurde in der Regel kein kurzfristiger Einfluß des Lichtes festgestellt und die Temperaturabhängigkeitskurve der Emission zeigte, ähnlich wie die des Terpendampfdrucks, einen streng exponentiellen Anstieg mit Temperatur-

zunahme (TYSON ET AL. 1974, DEMENT ET AL. 1975, TINGEY ET AL. 1980, EVANS ET AL. 1985, GUENTHER ET AL. 1991). TINGEY ET AL. (1980) formulierte die exponentielle Temperaturabhängigkeit als logarithmisch-lineare Funktion:

$$\ln F_M(T) = \ln F_M(T_0) + S_M * T \quad [1]$$

wobei $\ln F_M(T)$ den natürlichen Logarithmus der Emission F des Monoterpens M bei der Temperatur T , S_M die Steigung $d \ln F / dT^{-1}$ und $\ln F_M(T_0)$ die Interzeption der Regressionsgeraden bezeichnet. TINGEY ET AL. (1980) untersuchten auch die Emissionen von durch Hitzeexposition abgetötetem Pflanzenmaterial und fanden keine Änderung der Temperaturabhängigkeit.

Diese Befunde wurden dahingehend interpretiert, daß die verflüchtigten Monoterpene aus einem in den Pflanzen vorhandenen großen Terpendepot stammen (z.B. den Harzkanälen) und daß die Abgabemenge überwiegend durch die Depotgröße und den Dampfdruck des Monoterpens bestimmt wird. Die Emission sei lichtunabhängig, weil eine (lichtabhängige) Monoterpensynthese in den ausgereiften Organen nicht stattfindet, bzw. weil sie sich aufgrund der Größe des Depots ("Terpenpool") nicht kurzfristig in der Emission bemerkbar macht (DEMENT ET AL. 1975, TINGEY ET AL. 1980, 1991, LERDAU ET AL. 1994a, MONSON ET AL. 1995). Tatsächlich zeigten Monoterpengehaltsmessungen, daß die mittlere Nadelkonzentration sehr groß im Vergleich zur Emission ist (SCHINDLER & KOTZIAS 1989, JÜTTNER 1991, HANOVER 1972, LERDAU ET AL. 1994a), wobei nach Untersuchungen von JÜTTNER (1988b) an Fichtennadeln mindestens 99% des Terpengehaltes in den Harzkanälen lokalisiert sei.

Da die experimentell ermittelten Steigungen der logarithmisch-linearen Temperaturabhängigkeit meist größer als die der Dampfdruckkurve der betrachteten Monoterpene ist, wurde in einigen Arbeiten die Beteiligung anderer Einflußgrößen wie Luftfeuchte, Wasserlöslichkeit, Transpiration, Rindenquellung, Stomataleitfähigkeit, Permeation, Blattmorphologie und -anatomie diskutiert (DEMENT ET AL. 1975, TINGEY ET AL. 1991, SIMON ET AL. 1994, s.a. HANNOVER 1972 und JÜTTNER 1990).

Die allgemein postulierte Lichtunabhängigkeit der Monoterpenemissionen wurde von einigen, wenigen Befunden in Frage gestellt: YOKOUCHI & AMBE (1984) und YOKOUCHI ET AL. (1984) zeigten, daß die Monoterpenabgabe von *Pinus densiflora* sich auch bei konstanter Temperatur im Tagesverlauf parallel zur Strahlung ändert und daß die Variation im Jahresverlauf nicht ausschließlich auf die kurzfristige Temperaturabhängigkeit der Emission zurückzuführen ist. STEINBRECHER (1989) untersuchte die Emissionen von Fichtenzweigen mittels einer klimatisierten Küvette und konnte bei den α -Pinenemissionen einen unmittelbaren, positiven Lichteinfluß feststellen. Steinbrecher schloß daraus, daß ein Teil der Emissionen aus einem kleinen, lichtabhängigen Terpenpool im Nadelmesophyll stammen müßte. In der Nachfolgearbeit von SCHÜRMAN (1993, s.a. SCHÜRMAN ET AL. 1993) wurde dies durch Markierungsexperimente mit $^{13}\text{CO}_2$ weiter bekräftigt. Schürmann und Mitarbeiter fanden eine Markierung von α -Pinen sowohl bei nulljährigen als auch bei einjährigen Fichtenzweigen, woraus interpretiert wurde, daß eine Monoterpensynthese in den Nadeln auch noch nach Anlage der Harzkanäle stattfindet (s. 1.2.).

Demgegenüber konnte bei den Markierungsexperimenten von JÜTTNER und BUFLER (1988) ein meßbarer Einbau von ^{13}C in Monoterpene nur bei wachsenden, nicht aber bei ausgereiften Fichtennadeln festgestellt werden. JÜTTNER (1990) bestätigte andererseits, daß die Monoterpenabgabe von Fichten im Tagesverlauf teilweise unabhängig von der Temperatur erfolgt. Als Ursachen vermutete er die Quellung der Rinde und Stomatabewegungen.

Ein eindeutig anderes Emissionsverhalten konnte jüngst bei der mediterranen, immergrünen Steineiche (*Quercus ilex*) nachgewiesen werden. Dieser starke Monoterpenemitter enthält keine Monoterpendepots (STAUDT ET AL. 1993, SEUFERT ET AL. 1995, LORETO ET AL. 1996a). Die Emissionen erfolgen nur bei Licht und zeigen eine kurzfristige Temperatur- und Lichtabhängigkeit (STAUDT ET AL. 1993, STAUDT & SEUFERT 1995, LORETO ET AL. 1996a). Gaswechsellstudien und Markierungsexperimente von LORETO ET AL. (1996a, 1996b) belegten weiterhin, daß alle emittierten Monoterpene unmittelbar vorher neusynthetisiert werden und daß die Reaktion der Emission auf Veränderungen der CO₂ - und O₂-Konzentrationen deutliche Parallelen zu denen der Isoprenemission aufweisen. In einer Analyse von Emissionsdaten aus Feldmessungen konnte weiterhin eine gute Übereinstimmung zwischen der beobachteten, kurzfristigen Emissionsvariation und dem gängigen Isoprenmodell der Temperatur- und Lichtabhängigkeit festgestellt werden (BERTIN ET AL. 1997).

Isopren findet sich in den Emissionen vieler Angiospermen, wird aber nie in den Pflanzen deponiert. Die Emission wird stets kurzfristig durch die Strahlung modifiziert und erlischt bei Dunkelheit innerhalb weniger Minuten. Die Reaktionskurve ähnelt der Lichtabhängigkeitskurve der CO₂-Assimilation: Nach einem steilen Anstieg nähert sich die Emissionsrate asymptotisch einem Lichtsättigungswert. Demgegenüber besteht zwischen den Temperaturabhängigkeitskurven der CO₂-Assimilation und der Isoprenabgabe keine Ähnlichkeit. Wie bei der Monoterpenabgabe, erfolgt zunächst ein exponentieller Anstieg der Isoprenabgabe, der dann aber bei höheren Temperaturen (ca. 35 °C) zunehmend abflacht. Jenseits von ca. 40 °C nimmt die Emissionsrate sogar wieder ab (z.B. TINGEY ET AL. 1981, EVANS ET AL. 1985, GUENTHER ET AL. 1991, SHARKEY ET AL. 1991a, MONSON ET AL. 1991).

Verschiedene Untersuchungen widmeten sich speziell der Frage nach der Verknüpfung der Isoprensynthese mit den Photosyntheseprozessen, beides Vorgänge, die lichtabhängig und im Chloroplasten lokalisiert sind (z.B. SANADZE 1991, HEWITT ET AL. 1990, MONSON & FALL 1989, LORETO & SHARKEY 1990, 1993b). Die Ergebnisse ergaben insgesamt, daß keine enge und starre Abhängigkeit sondern nur eine begrenzte Bindung der Isoprensynthese an die Photosynthese besteht, die wahrscheinlich auf einer Substratzulieferung beruht, wobei ATP (Adenosintriphosphat) und PGA (Glycerinsäurephosphat) als die die Isoprensynthese begrenzenden Schlüsselsubstanzen angenommen werden.

In anderen Arbeiten wurde in Zellextrakten die Enzymaktivität der Isoprensynthase untersucht, jenes Enzyms, das die Bildung von Isopren aus DMAPP durch Abspaltung des Pyrophosphats katalysiert (SILVER & FALL 1991, 1995, MONSON ET AL. 1992, KUZMA & FALL 1993). MONSON ET AL. (1992) fanden, daß die Temperaturabhängigkeit der Enzymaktivität (in vitro) identisch zu der der Isoprenemission ist. Die Autoren vermuten daher, daß die Emissionsrate zum Teil durch die Aktivität dieses Enzyms bestimmt wird.

Zur Beschreibung der Temperatur- und Lichtabhängigkeit wurden verschiedene, empirisch erstellte Algorithmen verwendet (Übersicht in GUENTHER ET AL. 1993). GUENTHER ET AL. (1991) entwickelten erstmals ein semi-mechanistisches Modell, welches aus der Literatur zur Photosynthese und Enzymkinetik abgeleitet worden war.

1.6. Fragestellungen

Das Ziel der Arbeit war es, die Monoterpenabgabe der Gesamtkronen junger Fichten (*Picea abies* (L.) Karst.) und Pinien (*Pinus pinea* L.) zu untersuchen, die hierzu in Gaswechselkammern dauerhaft installiert worden waren. Folgende Fragestellungen standen dabei im Vordergrund:

- Welche Monoterpene werden in welchen Mengen von den Gesamtkronen abgegeben und sind die Emissionen vergleichbar mit denen von Zweigen adulter Freilandbäume?
- Existiert eine quantitativ bedeutsame Monoterpendeposition an pflanzlichen Oberflächen?
- Wie ist die Temperaturabhängigkeit der Monoterpenemissionen?
- Wie verlaufen die Tagesgänge und Jahresgänge der Emissionen und inwieweit lassen sie sich durch die Temperaturabhängigkeit erklären?
- Welche Rolle spielen andere Einflußgrößen wie Strahlung, Wasserversorgung, Kronenbenetzung und mechanische Belastung bei der Monoterpenemission?

Die Untersuchungen konzentrierten sich somit teilweise auf Themen, über die bisher keine oder nur lückenhafte Informationen vorliegen, die aber sowohl für die korrekte Emissionsvorausage als auch für das Verständnis der Kontrollmechanismen und der Physiologie der Emission wichtig sind. Hierzu gehören die Langzeitvariation der Monoterpenabgabe von Gesamtkronen, die Wirkungen von Kronenbefeuchtung (Nadelbenetzung), Trockenstreß und mechanische Belastungen sowie die Frage nach einer Monoterpendeposition.

2. Material und Methoden

2.1. Messung der Monoterpenemission

2.1.1. Methodik

In dieser Arbeit wurden zwei Kammersysteme für die Untersuchung der Monoterpenabgabe verwendet. Der überwiegende Teil der Untersuchungen erfolgte mit Hilfe von in einem Gewächshaus aufgestellten Baumkammern, in denen aufgrund ihrer Größe (Vol. 1,2 m³) der Gasaustausch der gesamten Kronen von Jungbäumen verfolgt werden konnte. Daneben wurde eine mobile Anlage mit kleineren Astküvetten von 20 bis 100 Liter Volumen für Messungen an Freilandbäumen, aber auch für spezielle Versuche im Labor oder Gewächshaus eingesetzt. Die Kammern und Küvetten wurden kontinuierlich mit Luft über Ein- und Austrittsöffnungen durchspült und waren in der Regel nicht klimatisiert. Temperatur, Licht, Luftfeuchte und CO₂-Gehalt änderten sich mit den äußeren Witterungsbedingungen. Luftfeuchte und CO₂-Gehalt wurden ferner durch den Gasaustausch der eingeschlossenen Pflanzenteile beeinflusst.

Bei konstantem Luftfluß berechnet sich die Emission oder Deposition F (ng m⁻² s⁻¹) eines Monoterpens M nach:

$$F_M = \Delta C * U * LA^{-1} \quad [2]$$

U (l sec⁻¹) ist der Kammerluftdurchsatz, ΔC (ng l⁻¹) die Monoterpenkonzentration in der Kammer abzüglich der einfließenden Luft und LA (m²) die Blattoberfläche. Anstelle der Blattoberfläche wird als Bezugsgröße auch das Blattrockengewicht verwendet (Einheit: µg g⁻¹ h⁻¹).

Die Messung der Konzentration der Terpene in der Luft erfolgt mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse der Inhaltsstoffe einer Luftprobe. Da die Terpene in nur sehr geringer Konzentration vorliegen, müssen sie vorher an geeigneten Adsorptionsmitteln quantitativ angereichert werden. In dieser Arbeit wurde hierfür Tenax TA verwendet. Das Adsorptionsmittel wird in ein Glasröhrchen eingebettet, durch das während der Probenahme ein definiertes Volumen der Probenluft gesaugt wird. Die im Röhrchen gesammelten Luftinhaltsstoffe werden dann thermisch desorbiert und über einen Zwischenschritt der Kryofokussierung in den Gaschromatographen (GC) überführt. Dies geschieht automatisch in einer speziellen Desorptions-Kryofokussierungs-Einheit, die anstelle eines herkömmlichen Flüssiginjektors an die Trennsäule des GC gekoppelt ist. Die Röhrchen werden darin zunächst langsam erhitzt und die dabei freiwerdenden Substanzen in einer nachgeschalteten Kühlfalle ausgefroren. Die Kryofokussierung ist notwendig, weil die Substanzen nur langsam aus dem Röhrchen desorbiert werden können. Die Kühlfalle besteht aus einem Stück Trennsäule, das mit flüssigem Stickstoff auf die erforderliche Untertemperatur gebracht wird. Nach Desorption des Röhrchens erfolgt dann die sehr schnelle thermische Desorption der Kühlfalle (= Injektion). Die Terpene werden so kompakt auf die Trennsäule aufgetragen. Nach Aufgabe werden die Luftinhaltsstoffe in der GC-Säule aufgetrennt und beim Austritt von einem Detektor registriert.

In dieser Arbeit wurden fast alle Luftproben an GCs mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Die Empfindlichkeit des FIDs ist bei Kohlenwasserstoffen weitgehend stoffunspezifisch (PLEIL ET AL. 1988). Das Detektorsignal ist demnach proportional zur Substanz-

menge und gibt keine Information über die Identität der eluierenden Komponenten. Die Substanzen wurden daher ausschließlich anhand der Retentionszeiten identifiziert. Dies erfolgte durch Vergleichen der Retentionszeiten mit denen von Monoterpenstandards, die unter den gleichen Bedingungen analysiert wurden. Zur Quantifizierung wurden die Flächen identifizierter Peaks mit Eichfaktoren (= FID-response) verrechnet. Die Eichfaktoren wurden in einem geeigneten Kalibrierungsverfahren aus Monoterpenstandards bestimmt. Als Monoterpenstandard bezeichnet man definierte Verdünnungen von käuflichen Monoterpen-Reinsubstanzen (Roth, Fluka, Aldrich; Reinheitsgrad 90-99 %). Bei der Kalibrierung muß eine exakt bekannte und der Meßrealität entsprechende Monoterpenmenge (Nanogrammbereich) in den GC eingebracht werden. Es wurden sowohl flüssige (Eichlösungen) als auch gasförmige Standards (Testatmosphäre) verwendet.

Aufgrund der geringen Konzentrationen in der Luft, der Vielfalt ähnlicher Komponenten und der hohen Flüchtigkeit und Reaktivität der Monoterpene ist die Messung der Monoterpen-Emissionen fehleranfällig und erfordert daher ein hohes Maß an Kontrolle und die Kenntnis des Verhaltens der Substanzen in allen Meßkomponenten. Von den zahlreichen Veröffentlichungen zur Problematik der Spurengasmessung seien die von PETERS ET AL. (1994), LARSEN ET AL. (1997) und STEINBRECHER ET AL. (1994) erwähnt. Die folgende Aufzählung benennt die häufigsten Fehlerquellen:

- 1) Bei der GC-Analyse: Schlechte Wiederfindungsrate und fehlerhafte Quantifizierung mangels einer Gasphasenkalibrierung in realistischen Konzentrationen.
- 2) Bei der Probenahme: Variable Adsorptionskapazität durch Wasserkondensation und Über-temperaturen des Adsorptionsmittels; Terpenzersetzung durch Einwirkung von Strahlung, sowie Ozon und andere Photooxidantien.
- 3) In den Pflanzenexpositions-kammern: Artefakte durch Reaktion und Adsorption sowie Kontamination in Verbindung mit den verwendeten Materialien.

Die zur quantitativen Messung von Monoterpenen notwendige Eichung der Methoden beschränkt sich daher nicht nur auf den Prozeß der gaschromatographischen Analyse, sondern umfaßt auch die Probenahme und das Pflanzenumschließungssystem selbst. Die in diesem Zusammenhang durchgeführte Methodenentwicklung beinhaltete zwei Schwerpunkte:

- 1) Die Schaffung gasförmiger Terpenquellen zur Erzeugung einer Testatmosphäre mit definierten, realistischen Terpenkonzentrationen, die für die Entwicklung der Probenahme und GC-Methoden, der Untersuchung der Kammer- und Küvetteneigenschaften eingesetzt werden können, und ferner als interner Monoterpenstandard in den Expositions-kammern eine Kontrolle der Messungen während der Experimente erlauben.
- 2) Die Entwicklung einer verbesserten Probenahmetechnik und der Aufbau einer eigenständigen Analytik, welche an die experimentellen Gegebenheiten und an die verschiedenen Meßbedingungen adaptiert ist und somit eine optimale Bearbeitung der Fragenstellungen gewährleisten.

2.1.2. Herstellung gasförmiger Terpenstandards mit Diffusionsröhrchen

2.1.2.1. Prinzip und Technik des Verfahrens

Im Labormaßstab erfolgt die Erzeugung von Eichgasen für flüchtige organische Verbindungen in Niedrigkonzentrationen im allgemeinen mit Permeations- oder Diffusionsröhrchen (AXELROD & LODGE 1976). Der Unterschied ist, daß bei der Diffusionstechnik das Gas frei, bei der Permeationstechnik dagegen durch eine Membran diffundiert. Die Entscheidung, welche der beiden Techniken verwendet wird, hängt von der Flüchtigkeit der Substanz und vom Mengenbedarf ab. In dieser Arbeit wurde die Diffusionstechnik bevorzugt, weil sich damit einfacher höhere Quellstärken erzeugen lassen, wie es für die Begasung der Kammern aufgrund der starken Verdünnung durch den hohen Luftumsatz notwendig ist. Bei der Entwicklung der Diffusionsanlage wurden weitgehend die Richtlinien von NELSON (1971), AXELROD & LODGE (1976) und ALTSHULLER & COHEN (1960) berücksichtigt.

Das Prinzip der Technik beruht darauf, daß aus einem Reservoir Monoterpengas durch eine Glaskapillare (Diffusionsröhrchen) diffundiert, deren offenes Ende von einem konstanten Strom reinen Stickstoffs (Trärgas) umspült wird. Das primäre Monoterpen-Stickstoff-Gasgemisch wird in einem zweiten Schritt zur gewünschten Endkonzentration weiter verdünnt. Die Diffusionsrate ist konstant, wenn Temperatur, Druck, Konzentrationsgradient konstant gehalten werden und die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Terpens im Reservoir unverändert bleiben. Die Konzentration berechnet sich aus der Diffusionsrate (Abgabemenge pro Zeit) und dem Verdünnungsfluß. Die Diffusionsrate wird gravimetrisch aus der Gewichtsabnahme des Monoterpenreservoirs bestimmt. Hierzu mißt man mit einer Präzisionswaage das Gewicht des Diffusionsröhrchens vor und nach einer Versuchsperiode, während der alle Diffusionsparameter konstant gehalten werden. Darüberhinaus läßt sich die Diffusionsrate aus den Systemparametern ableiten, vorausgesetzt, daß der Diffusionskoeffizient des Monoterpens bekannt ist. Unterschiedliche Diffusionsraten erhält man durch Verwendung von Diffusionsröhrchen verschiedener Innendurchmesser und durch Änderung der Diffusionstemperatur. Aufbau, Funktionsweise und Leistungsfähigkeit der verwendeten Diffusionstechnik sind in STAUDT ET AL. (1995b) ausführlich beschrieben.

2.1.2.2. Anwendungen der Diffusionstechnik

Für die Arbeit wurden zwei Systeme aufgebaut. Das erste diente zur Bereitstellung einer Labortestatmosphäre und das zweite zur Begasung der Kammern mit Terpenen.

Beim Laborsystem wurden relativ niedrige Diffusionsraten erzeugt ($5-10 \mu\text{g h}^{-1}$), die mit der von einem Reinstluftgenerator erzeugten kohlenwasserstofffreien Luft von maximal 15 l min^{-1} verdünnt wurde. Der Verdünnungsfluß wurde wie der Trärgasfluß von temperaturunabhängigen Massenflußreglern kontrolliert. Das System lieferte auch über lange Zeiträume stabile Diffusionsraten und reproduzierbare Monoterpenkonzentrationen (s. STAUDT ET AL. 1995b) und wurde zur Bearbeitung folgender Fragestellungen verwendet:

- Bestimmung der GC-Eichfaktoren und Linearität des FIDs (Gasphasenkalibrierung);
- Test und Optimierung der Thermodesorption und Kryofokussierung;
- Entwicklung und Test einer neuen Probenahmemethode;
- Versuche zur Lagerfähigkeit von Luftproben.

Das zweite System mit relativ hohen Diffusionsraten ($100-1000 \mu\text{g h}^{-1}$) wurde für die Terpenbegasung der Kammern verwendet. Das primäre Gasgemisch wurde hierzu in das Zuluftsystem

der Kammern eingespeist und dort durch den hohen Luftumsatz zur gewünschten Endkonzentration verdünnt. Gegenüber dem Laborsystem konnte bei den Kammern die exakte Endkonzentration nicht aus Diffusions- und Verdünnungsrate abgeleitet werden, da die Messung des Kammerluftdurchsatzes diskontinuierlich erfolgte und vergleichsweise ungenau war. Darüberhinaus schwankte der Luftdurchsatz geringfügig im Tagesverlauf und die Luft war auch nicht vollkommen terpenfrei (s. 2.2.1.). Aus diesem Grund wurde die Terpenbegasung an den Kammern nur als relative Kalibrierungsmethode verwendet, d.h. alle aus der Wiederfindungsrate der Begasung dienenden Terpene abgeleiteten Aussagen erfolgte stets aus dem Vergleich von zwei oder mehreren zeitgleich genommenen Luftproben. Die Terpenbegasung wurde für folgende Zwecke eingesetzt:

- Zur Einführung eines internen Monoterpenstandards (IS), mit dessen Hilfe sich Fehler bei der Probenahme oder Analyse erkennen und abschätzen lassen, und ferner eine leichtere Identifizierung der Terpene anhand des auftretenden "Leitpeaks" ermöglicht.
- Zum Erproben der Leistungsfähigkeit der entwickelten Probenahmetechnik unter den realen Meßbedingungen.
- Zur Untersuchung des Verhaltens der Monoterpene im Meßsystem Kammer unter normalen und unter speziellen experimentellen Bedingungen wie bei den Versuchen zur Kronenbenetzung.

Die Untersuchungen konnten an der Leerkammer mit den wichtigsten, natürlich emittierten Monoterpenen α -Pinen, β -Pinen, Limonen, Myrcen und 3-Caren durchgeführt werden. An den Kammern mit Bäumen bzw. am gesamten Kammersystem mußten dagegen Terpene eingesetzt werden, die nicht von den Versuchsbäumen emittiert werden und die bei der analytischen Trennung frei eluieren. Von den verschiedenen getesteten Substanzen erwies sich das nicht-oxygenierte, azyklische β -Citronellen als am geeignetsten. β -Citronellen leitet sich von β -Citronellal ab, ist aber als ein natürlich vorkommendes Monoterpene nicht registriert (DEV ET AL. 1983).

2.1.3. Monoterpenstandards in Lösungen

2.1.3.1. Herstellung des Flüssigstandards

Die Herstellung der Flüssigstandards erfolgte durch Verdünnungsreihen mit hochreinem Methanol (Merck). Methanol hat für diesen Zweck günstige Eigenschaften, da alle Monoterpene darin löslich sind und es von Tenax schlecht adsorbiert wird und daher leicht verflüchtigt werden kann. Die Reinheit jeder verwendeten Methanolcharge wurde wiederholt durch GC-Analysen untersucht. Zur Herstellung wurde eine kleine Menge eines möglichst reinen Monoterpens mit einer Mikroliterspritze oder einen Laborspatel in einen halb mit Methanol gefüllten Meßkolben eingebracht und sofort verschlossen. Die eingebrachte Menge wird durch Gegenwägung des Dosiergerätes auf einer Feinwaage bestimmt (Mettler AT261 Deltarange). Nach Lösen des Terpens wird der Meßkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt. Diese Stammlösung wird dann mittels geeichter Pipetten weiter verdünnt, wobei auch Terpenmischungen hergestellt wurden, die vor allem zur Peakidentifizierung dienten (s. 2.1.4.1. u. Abb. 2). Bei der Berechnung der Endkonzentration wurde der Reinheitsgrad berücksichtigt, der vorher bestimmt wurde. Zur Ermittlung des Reinheitsgrades wurden die Analysen von Terpen-Stammlösungen mit denen von Tenax- und Methanolblindproben verglichen. Der ermittelte Reinheitsgrad stimmte in den meisten Fällen mit den Produktangaben überein.

2.1.3.2. Anwendung

Die Analyse des Flüssigstandards erfolgte nach folgendem Verfahren (ROBERTS ET AL. 1984, KNÖPPEL ET AL. 1980): Wenige Mikroliter der Lösung wurden mit einer Spritze auf die Innenseite des Adsorptionsröhrchen aufgetragen und sofort mit einem Helium- oder Stickstoffstrom auf die Tenaxkolonne gespült (ca. 2 min bei 20 ml min^{-1}). Während des Spülens wird der Großteil des Methanols entfernt, die Terpene hingegen von Tenax zurückgehalten. Das so präparierte Probenröhrchen wurde dann wie üblich analysiert.

Flüssigstandards wurden vor allem bei der Optimierung der Trennung und bei der Identifizierung allgemein eingesetzt, da sich die Eichlösungen schnell und in beliebiger Kombination herstellen lassen und die Analysen davon unproblematisch und jederzeit durchführbar sind. Das Verfahren wurde ferner bei der Bestimmung der Eichfaktoren verwendet (s. 1.1.4.2.). Da die Monoterpene in Lösung vorliegen, beschränkte sich die Anwendung des Flüssigstandards auf die GC-Methodik.

2.1.4. Analytik

2.1.4.1. Gaschromatographie

Der überwiegende Teil der Luftproben in den Emissionsstudien wurde mit einem Chrompack Gaschromatographen CP 9001 analysiert, der mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem Chrompack Desorptions- und Kryofokussierungsautomaten TCT/PTI CP4001 ausgerüstet war. Ein digitaler Signalausgang gestattete eine EDV-gestützte Aufzeichnung und Bearbeitung der Analysen mittels einer Chromatographie-Software (Chrompack MOSAIC) am Laborrechner. Das System löste den bis Ende 1991 benutzten Hewlett Packard Gaschromatographen HP 5890 ab, der mit einem HP Integrator, FID und einem älteren Chrompack Desorptionsautomaten TCT ausgestattet war.

Die Vorzüge des neuen Gerätes lagen neben der vorteilhaften EDV-Auswertung vor allem bei dem verbesserten Desorptionsautomaten, der einen Probensplitt und eine programmierbare Vor- und Rückspülung aufwies. Die Rückspülung ermöglichte eine automatische Konditionierung des Probenröhrchens während der Analyse (s. 2.1.5.). Ferner verkürzte sich dadurch die Analysenzeit, weil das Röhrchen nach Desorption vom Trägergaskreislauf zur Säule ausgeschlossen wird und daher schwere, spät desorbierende Verbindungen nicht mehr in die Säule gelangen können. Die Vorspülung wurde nicht verwendet, weil die flüchtigen Terpene bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) teilweise desorbieren. Ein Einsatz des Probensplitters war aufgrund der allgemein niedrigen Terpenmengen nicht angezeigt.

Die thermische Desorption, Vorkonzentrierung und Injektion der Proben erfolgte nach folgenden Parametern:

Temperatur: Kühlfalle: $-100 \text{ }^\circ\text{C}$, Desorption: $200 \text{ }^\circ\text{C}$, Injektion: $220 \text{ }^\circ\text{C}$, Transferblock: $240 \text{ }^\circ\text{C}$;
Zeitprogramm: 3 min Vorkühlung; 10 min Desorption, 1 min Injektion;

Desorptionsfluß: ca. 10 ml min^{-1} bei Raumtemperatur.

Alle Parameter waren vorher mit Hilfe gasförmiger Monoterpenstandards hinsichtlich einer vollständigen, aber möglichst schonenden und schnellen Desorption abgestimmt worden. So liegt z.B. die untere Grenze der Desorptionstemperatur für Limonen bei ca. $140 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Durchbruchtemperatur der Kühlfalle für α -Pinen bei ca. $-70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Spezifikationen der gaschromatographischen Analyse waren:

Trägergas: Helium (Air Liquide, Typ N55), Vordruck: 84 kPa (ca. 3,5 ml min⁻¹ bei 30 °C); Säule: 25 m, ID: 0.32 mm, df: 0.4 µm CP-Sil 8, Chrompack (95% dimethyl/5% phenyl silicone, entspricht: 007-2, BP-5, DB-5, HP-5, NB-54, OV-73, RSL-200, Rtx-5, SE-52, SE-54, SPB-5, Ultra-2);

Temperaturprogramm des Säulenofens: 65 °C, 4 min isotherm, 2.5 °C min⁻¹ bis 80 °C, 2 °C min⁻¹ bis 100 °C; 15 °C min⁻¹ bis 250°C, 20-30 min isotherm;

FID-Temperatur: 270 °C; FID-Gase (Air Liquide, Typ C): Wasserstoff: 31 ml min⁻¹; Luft: 280 ml min⁻¹; Stickstoff ("Make-up-Gas"): 33 ml min⁻¹.

Die Optimierung der analytischen Trennung erfolgte mittels Flüssigstandards aus komplexen Gemischen von Monoterpenen und interferierenden Luftinhaltsstoffen. Die Wahl der Trennsäule, die Einstellungen des Temperaturprogramms und der Gasflüsse wurden so aufeinander abgestimmt, daß bei vertretbarer Analysenzeit (ca. 1 Stunde) die höchste Trennzahl im Elutionsbereich der Monoterpene erreicht wurde und möglichst wenig Peaküberlagerungen auftraten. Mit den oben genannten Spezifikationen konnte ein insgesamt gutes Ergebnis erzielt werden. In Abbildung 2 ist ein Chromatogramm eines gemischten Monoterpenflüssigstandards abgebildet.

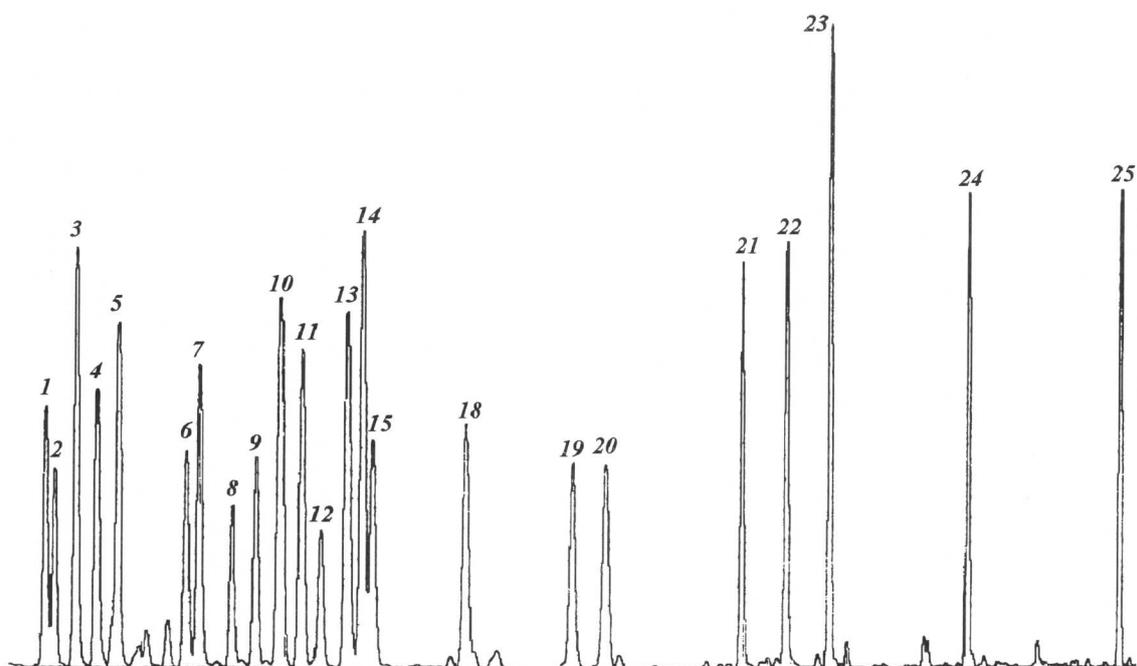


Abb. 2: Chromatogramm eines gemischten Monoterpenflüssigstandards: *1* Tricyclen, *2* α -Thujen, *3* α -Pinen, *4* β -Citronellen (IS), *5* Camphen, *6* Sabinen, *7* β -Pinen, *8* Myrcen, *9* 6-Met-5hept-2ol, *10* α -Phellandren, *11* 3-Caren, *12* α -Terpinen, *13* p-Cymen, *14* Limonen, *15* 1,8-Cineol, *18* γ -Terpinen, *19* Terpinolen, *20* Linalool, *21* Campher, *22* Borneol, *23* α -Terpineol, *24* Bornylacetat, *25* β -Caryophyllen. Im Chromatogramm fehlen die Peaks von cis- und trans- β -Ocimen (*16*, *17*), deren Standard erst Ende 1994 erworben werden konnte (vgl. a. Chromatogramme von Abb. 11). Ferner fehlt β -Phellandren, das zusammen mit oder kurz vor Limonen eluiert.

Zur Identifizierung der Monoterpenpeaks einer Luftprobe wurde das Chromatogramm mittels der Chromatographie-Software mit denen von Monoterpenstandards überlagert und verglichen. Gelegentlich erschwerte sich die Peakzuordnung durch Schwankungen der Retentionszeiten. Mit Hilfe der Leitpeaks aus der IS-Begasung (s. 2.1.2.2.) konnten die Probenchromato-

gramme dennoch ausgewertet werden. Neben der Identifizierung anhand der Retentionszeiten wurden fallweise massenspektrometrische Analysen (GC/MS) von Parallelproben erstellt. Die GC/MS-Analysen wurden von anderen Arbeitsgruppen durchgeführt und dienten als Identifizierungshilfe unbekannter Peaks sowie als zusätzliche Kontrolle bereits identifizierter Peaks. Der Umfang identifizierter Peaks im Emissionsspektrum der Versuchsbäume erweiterte sich so ständig im Verlaufe der Arbeit.

2.1.4.2. Quantifizierung und GC-Kalibrierung

Zur Quantifizierung der Peaks wurden die Peakflächen verwendet, die mit den Monoterpen-Eichfaktoren (Peakfläche pro ng Terpen) verrechnet wurden. Die Eichfaktoren wurden sowohl mit Hilfe der Flüssigstandards als auch mit der Labortestatmosphäre bestimmt (Gasphasen-Kalibrierung), um die Richtigkeit der Ergebnisse bzw. die Eignung der Eichmethode für die Anwendung abzusichern. Bei der Bestimmung der Eichfaktoren wurden ferner deren qualitative und quantitative Grenzen überprüft, nämlich die Gültigkeit der ermittelten Eichfaktoren über den gesamten quantitativen Meßbereich (Linearität des FIDs) und das Auftreten einer Diskriminierung bestimmter Monoterpene am FID oder im Meßprozeß allgemein (terpenspezifische Korrekturfaktoren).

Die Gasphasenkalibrierung konnte nur mit wenigen Hauptkomponenten durchgeführt werden, da die Diffusionsröhrchen im Laborsystem wegen der langen Wägeperiode und erforderlichen Wiederholungen über viele Monate nicht ausgetauscht werden konnten. Die Bestimmung terpenspezifischer Eichfaktoren erfolgte daher primär mit den Flüssigstandards, die sich von den zahlreichen verschiedenen Komponenten relativ einfach herstellen ließen. Hierzu wurde in einer Eichkampagne der Eichfaktor jedes einzelnen Monoterpens aus mindestens drei Analysen einer frisch hergestellten Stammlösung unter Berücksichtigung des Reinheitsgrades ermittelt. Der relative Variationskoeffizient (CVr) der Wiederholungen lag zwischen 1 und 3 % (Fehler der Aufspritz- und Analysengenauigkeit). Die terpenspezifischen Eichfaktoren variierten gegeneinander mit einem CVr von 2-4 % (bei 15 bis 18 Terpenen). Gemäß des 95%-Vertrauensbereiches der Mittelwerte (t-Verteilung) zeigten die Terpene Borneol, Campher, Bornylacetat, 1,8-Cineol, Myrcen und Sabinen signifikant geringere und α -Phellandren, β -Pinen, und Limonen signifikant höhere Werte. Bei Myrcen und auch bei Sabinen nahm die Diskriminierung mit dem Alter der Lösung zu. Die Eichfaktoren aus der Gasphaseneichung, die insgesamt gut mit denen der Flüssigstandards übereinstimmten, bestätigten allerdings die terpenspezifischen Unterschiede bei den untersuchten Monoterpenen nicht (mit Einschränkung von β -Pinen). Tabelle 1 zeigt hierfür ein Beispiel. Es wurde deshalb für alle Monoterpen-Kohlenwasserstoffe ein mittlerer Eichfaktor verwendet. Hingegen wurde für alle oxygenierten Verbindungen ein 10 % niedrigerer Eichfaktor angesetzt. Aufgrund der Anwesenheit des Sauerstoffs in der chemischen Struktur dieser Verbindungen ist eine geringfügige Diskriminierung am FID zu erwarten.

Tab. 1: Vergleich der Monoterpen-Eichfaktoren, die mittels Flüssigstandards (= Lösung) und Labortestatmosphäre (= Gas) bestimmt wurden. F = mittlerer Eichfaktor (Peakfläche pro ng Terpen) von n Messungen; S_{n-1} = Standardfehler; CVr = Variationskoeffizient in Prozent

	α -Pinen			β -Pinen			Myrcen			3-Caren			Limonen		
	F	S_{n-1}	CVr	F	S_{n-1}	CVr	F	S_{n-1}	CVr	F	S_{n-1}	CVr	F	S_{n-1}	CVr
Lösung (n=5)	21622	614	1,3	22815	737	1,4	19574	854	1,9	20899	578	1,2	23181	675	1,3
Gas (n=7)	20860	932	1,7	23074	1157	1,9	22026	1285	2,2	21445	844	1,5	21869	1043	1,8

Die Eichfaktoren wurden solange verwendet bis eine erneute Gesamtkalibrierung des GC-Systems angezeigt war, die mindestens einmal pro Jahr stattfand. Die Kontrolle erfolgte mit Flüssigstandards, die mehrmals in der Woche analysiert wurden. Die Empfindlichkeit des FIDs veränderte sich während einer Betriebsdauer von zweieinhalb Jahren nur um ca. 9 %.

Die Linearität des FIDs wurde mit Flüssigstandards und Laboratmosphäre beispielhaft an wenigen Monoterpenen getestet. Ergebnisse davon sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Eichfaktoren sind bis zu einer Obergrenze von ca. 250 ng konstant, was deutlich über der normalen Probenmenge liegt. Die Untergrenze der Linearität liegt für α -Pinen bei ca. 0.8 ng Terpen. Bei geringeren Mengen wird die Quantifizierung durch die fehlerhafte Integrierung der Peakflächen zunehmend ungenau.

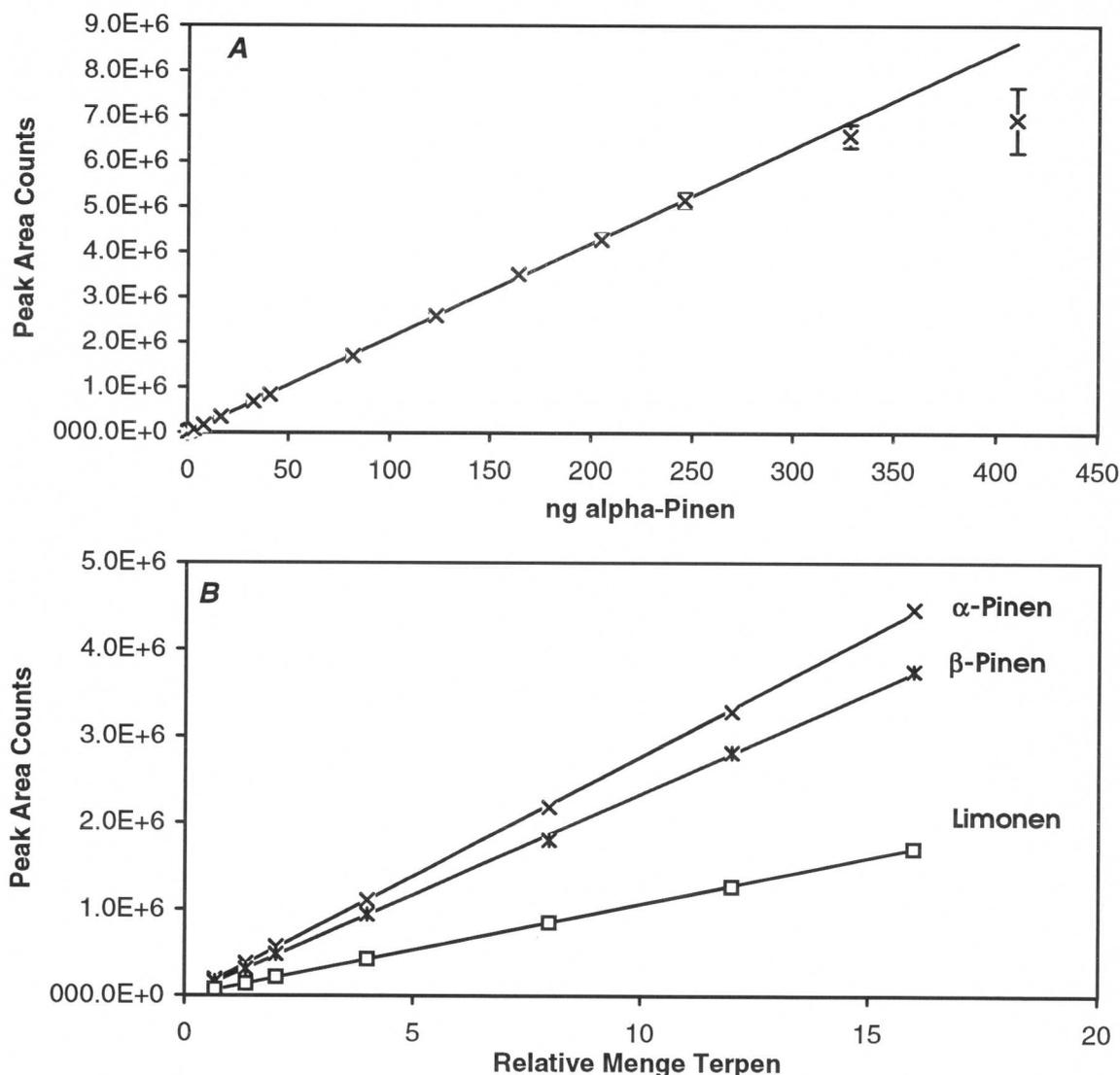


Abb. 3: Bestimmung der Linearität des FIDs mittels A: Flüssigstandardmethode und B: Gasphasenmethode (Terpen-Testatmosphäre). Die unterschiedlichen Mengen wurden durch Herstellung von Verdünnungsreihen der Terpenlösung und Variation der Aufspritzmenge, bzw. durch Änderung des Verdünnungsflusses der Terpenatmosphäre und Variation des Probenvolumens erreicht. Bei der unteren Graphik sind relative Mengen angegeben, da die Terpene gemäß ihren Diffusionsraten unterschiedliche Konzentrationen in der Testatmosphäre hatten. Die untersuchten Mengenbereiche sind in A: 0,2 - 410 ng α -Pinen und in B: 8 - 211 ng α -Pinen, 7 - 179 ng β -Pinen, 3 - 80 ng Limonen. Fehlerbalken in A sind die Standardabweichungen aus drei Wiederholungsmessungen.

2.1.5. Adsorptionsröhrchen

Als Adsorptionsmittel wurde Tenax TA 20-35 (Chrompack, Aldrich, 20-35 mesh) verwendet, ein poröses Polymer aus 2.6-diphenyl-p-phenylenoxid-Gruppen. Tenax hat ein hohes Adsorptionsvermögen für apolare, flüchtige Kohlenwasserstoffe mittleren und höheren Molekulargewichts, hingegen werden polare und niedermolekulare Verbindungen (Bsp. Wasser, Methanol, Schwefelkohlenstoff, Äther) kaum zurückgehalten. Da die Adsorptionskapazität stark temperaturabhängig ist und Tenax selbst eine hohe thermische Stabilität besitzt, lassen sich die adsorbierten Luftinhaltsstoffe leicht und störungsfrei thermisch desorbieren (ROBERTS ET AL. 1984, ROTHWEILER ET AL. 1991, STEINBRECHER ET AL. 1994). Das Material läßt sich wiederholt verwenden.

Als Trägerröhrchen wurden speziell zum Desorptionsofen passende Duranglasröhrchen (Chrompack, Adsorption Traps) verwendet, die zur Desaktivierung der Glasoberflächen mit einem Silanisierungsreagenz (Aldrich, Glass Treat) nach Herstellerangaben vorbehandelt wurden. Die Röhrchen wurden dann mit ca. 125 mg Tenax bepackt und an beiden Enden mit etwas silanisierter Glaswolle (Aldrich) gesichert.

Die Adsorptionsröhrchen müssen vor Gebrauch in einem Reinigungsvorgang, dem sogenannten Konditionieren, aktiviert werden. Die Röhrchen werden hierzu erhitzt und gleichzeitig mit einem reinen, inerten Gas durchspült (Helium, Stickstoff, $\geq 20 \text{ ml min}^{-1}$). Bei neu hergestellten Röhrchen wurde eine Erstkonditionierung von 24 h bei 300 °C durchgeführt. Bei wiederholter Benutzung führten bereits 30 min bei 240 °C zu einem befriedigenden Ergebnis. Beim Desorptionsautomaten CP4001 wurde das Röhrchen gleich nach der Desorption durch einen programmierbaren Rückspülmodus konditioniert (s. 2.1.4.1.), so daß man es nach der Analyse sofort wieder verwenden konnte. Die Qualität der konditionierten Röhrchen wurde regelmäßig durch Analyse überprüft (Tenax-Blindproben).

Die Röhrchen wurden durch mit Teflon-Dichtringen versehene Swagelok Endkappen gasdicht verschlossen und an einem lichtgeschützten Ort bei Raumtemperatur gelagert. Falls längere Lagerzeiten notwendig waren wie bei den Meßkampagnen im Freiland, wurden sie zusätzlich in handelsüblichen Einmachgläsern aufbewahrt, in denen zuvor etwas Aktivkohle und Silikagel eingestreut wurde. Die beladenen Röhrchen (Proben) wurden in gleicher Weise behandelt, allerdings mit dem Unterschied, daß sie bei Kühlschranktemperatur gelagert wurden, um chemische Veränderungen zu unterdrücken. Versuche zur Lagerfähigkeit zeigten, daß Luftproben auch über mehrere Wochen haltbar sind, vorausgesetzt, daß die Meßluft kein Ozon oder entsprechende Oxidantien enthält.

2.1.6. Probenahme

2.1.6.1. Entwicklung der Probenahmetechnik

Bei der Probenahme wird mittels einer geeigneten Technik ein bestimmtes Volumen Luft von der Probenstelle durch ein Adsorptionsröhrchen gesaugt. Die Probenahmetechnik bestimmt ebenso wie die Analytik die Nachweisgrenzen, aber auch die Qualität und damit Aussagekraft der Meßergebnisse, da gerade beim Anreichern oder Sammeln der reaktiven Spurengase zahlreiche Artefakte auftreten können. Fehler bei der Probenahme lassen sich in zwei Gruppen untergliedern:

- 1) Chemische Zersetzung oder Verluste von Terpenen durch zu lange Sammelleitungen oder Einwirkung von Strahlung, Ozon, NO₂ und andere Oxidantien bzw. deren Umsetzungsprodukte, die aus Reaktionen mit anderen Substanzen, wie dem Adsorptionsmittel selbst, hervorgehen.
- 2) Unvollständige Adsorption von Terpenen (Terpen-Durchbruch) durch hohe Temperaturen des Adsorptionsmittels (verringerte Adsorptionskapazität), Wasserdampfkondensation (Kontaktbehinderung), starke Kontamination (Überschreiten der Adsorptionskapazität), zu hohes Probenvolumen (Überschreiten der Adsorptionskapazität) oder zu hohe Probenahmegeschwindigkeit (mangelnde Kontaktzeit).
Zusätzlich verschafft im Röhrchen kondensiertes Wasser Probleme bei der Analyse, da es die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten vermindert oder gar die Desorption durch Zufrieren der Kühlfalle blockiert.

Während chemische Zersetzungen vor allem bei Messungen in der freien Troposphäre relevant sind (LARSEN ET AL. 1997), war für die Messungen an den Kammern das Problem der unzureichenden Adsorptionskapazität von erheblicher Bedeutung. Die Erfahrungen vorangegangener Studien hatten gezeigt, daß das maximale Sammelvolumen (Terpendurchbruchvolumen) der oben beschriebenen Adsorptionsröhrchen bei einer Probenahme unter Umgebungstemperatur und bei einer Probenahmegeschwindigkeit von 0,3 bis 1 l min⁻¹ zwischen 3 und 8 Liter liegt (STAUDT 1991). Bei Temperaturen deutlich über 30 °C und bei Wasserkondensation im Röhrchen sind noch geringere Werte zu erwarten. Nach Literaturangaben sollte das Probenvolumen bei 30 °C nicht mehr als 2 Liter pro 100 mg Tenax betragen (FIGGE ET AL. 1987). Die in den Kammern häufig auftretenden niedrigen Terpenkonzentrationen erforderten jedoch wesentlich höhere Probenvolumen, um die analytische Nachweisgrenze zu überschreiten. Eine Aufkonzentrierung der Terpene in der Kammer durch drastische Reduzierung des Luftdurchsatzes wurde vorab ausgeschlossen, weil dies zu unnatürlichen klimatischen Bedingungen und veränderten Emissionen führen kann (STAUDT 1991). Die Verbesserung der Probenahmetechnik war somit eine Grundvoraussetzung für die Bearbeitung der gestellten Arbeitsthemen.

Die notwendige Erhöhung des Durchbruchvolumens bei unveränderter Menge an Tenax konnte vor allem durch Kühlen des Adsorptionsröhrchens erreicht werden. Abbildung 4 skizziert schematisch den Aufbau und die Funktionsweise einer Probenahmeapparatur, mit der die Probenahmefeffizienz wesentlich verbessert werden konnte. Zur Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen in ein wärme- und strahlungsgeschütztes Gefäß eingebaut, worin sich ein Eisbad befindet. Die Meßluft wird in der Apparatur zur Vermeidung der Wasserkondensation vortrocknet, in dem sie mit einer Glasspirale durch das Eisbad geleitet wird. Bereits vor der Probenahme werden die Luftwege über einen zweiten Sammelweg mit Meßluft gespült. Dadurch entfällt das Totvolumen von Kühlschlange und Sammelleitung und das System befindet sich zur Probenahme in einem dynamischen Gleichgewicht. Die eigentliche Probenahme erfolgt dann automatisch mittels Zeitschaltuhr und einem Magnetventil, welches die Meßluft für die eingegebene Zeit durch das Adsorptionsröhrchen leitet. Während der ganzen Zeit wird die Probenahmegeschwindigkeit von einem Massenflußregler konstant gehalten. Wichtig am Aufbau ist ferner, daß alle kontaminösen Teile sich stromabwärts vom Röhrchen befinden, so daß die Meßluft nur mit Glas und Teflon in Kontakt kommt.

Die Kühlschlange wurde nach jeder Probenahme herausgenommen und mit normaler Luft getrocknet. Nach mehrmaligem Gebrauch wurde sie zusätzlich mit Alkohol gespült. Eine Kontamination oder irgendwelche Rückstände konnten allerdings nie festgestellt werden. Das

Prinzip der Eiskühlung und Wasserdampfabscheidung wurde bereits von JÜTTNER (1988a) verwendet.

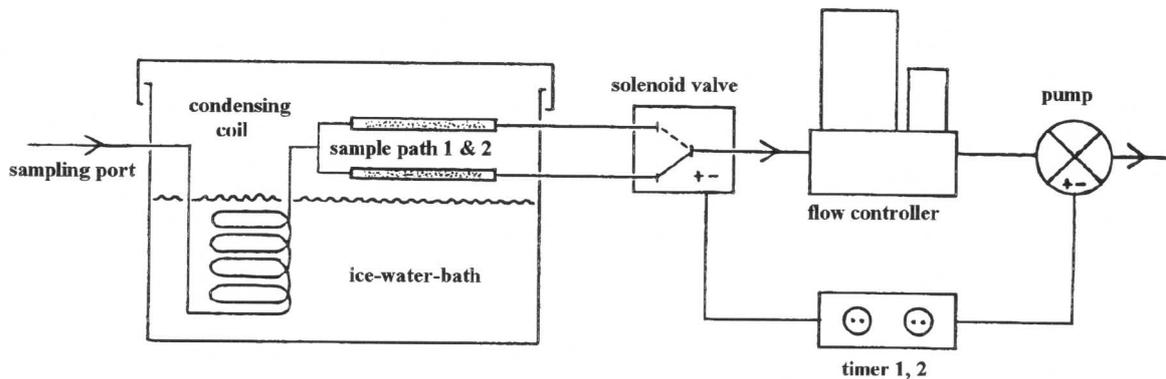
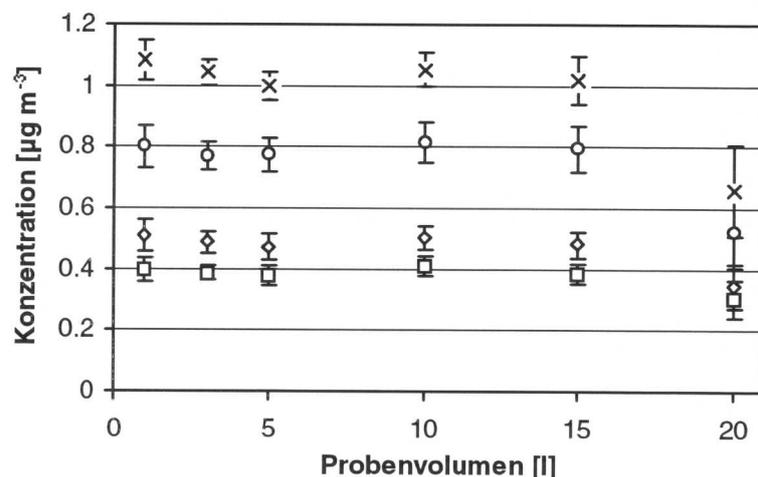


Abb. 4: Skizze der Probenahmeapparatur

2.1.6.2. Leistungsfähigkeit der Probenahmetechnik

Die Leistungsgrenzen der hier verwendeten Technik wurde mittels der Testatmosphäre im Labor oder der Terpenbegasung in den Kammern untersucht. Die Tests überprüften die Wiederfindungsrate der wichtigsten Terpene hinsichtlich Probenvolumen, Probenahmegeschwindigkeit, Terpenkonzentration und Feuchtebedingungen. Abbildung 5 veranschaulicht die Ergebnisse aus einem Versuch an einer terpenbegasteten Leerkammer zur Bestimmung des Durchbruchvolumens. Die gemessenen Konzentrationen sind bis zu einem Probenvolumen von 15 Liter weitgehend konstant. Erst bei 20 Liter nimmt die Wiederfindungsrate bei gleichzeitig höherer Meßwertstreuung ab. Die Verluste nehmen mit Flüchtigkeit der Terpene zu.

Abb. 5: Einfluß des Probenvolumens auf die Probenahmeeffizienz. Werte zeigen die mittleren Konzentrationen plus Standardabweichungen von je drei Luftproben an einer Testatmosphäre mit α -Pinen (Kreuze), β -Pinen (Kreise), Myrcen (Rauten) und Limonen (Quadrate) in konstanten Konzentrationen.



Eine Wirkung der Terpenkonzentration auf die Probenahmeeffizienz konnte nicht festgestellt werden. Auch die Ziehgeschwindigkeit scheint zumindest im untersuchten Bereich von 50 bis 500 ml min⁻¹ nur einen geringen Einfluß zu haben (Tabelle 2). Bei 500 ml min⁻¹ waren die Werte jedoch um ca. 20 % geringer als bei den Proben von 100 bis 333 ml min⁻¹. Im normalen Meßbetrieb wurden die Proben mit einer konstanten Geschwindigkeit zwischen 100 und 250 ml min⁻¹ (meistens 150 ml min⁻¹) gezogen. Höhere Probenahmegeschwindigkeiten wurden auch

wegen des erhöhten Risikos von Undichtigkeiten vermieden, da die Röhrchen einen erheblichen Widerstand haben.

Tab. 2: Einfluß der Probenahmegeschwindigkeit (Sammelfluß) auf das Terpenadsorptionsvermögen von Tenax TA. Die Werte zeigen die prozentuale Wiederfindungsrate, gemessen am Mittelwert (= 100 %). Der Versuch wurde an einer Testatmosphäre durchgeführt, die vier Monoterpene in einer Gesamterpenkonzentration von $153 \mu\text{g m}^{-3}$ enthielt.

Sammelfluß	50 ml min ⁻¹	100 ml min ⁻¹	200 ml min ⁻¹	333 ml min ⁻¹	500 ml min ⁻¹
α -Pinen	102	104	106	104	84
β -Pinen	97	105	108	107	83
3-Caren	100	105	105	104	87
Limonen	99	104	104	106	87

In einem weiteren Test wurde untersucht, ob mit einer Kontamination der Adsorptionsröhrchen durch das zum Meßort hin offene Röhrchenende zu rechnen ist ("passive sampling"). Eine Kontamination wurde jedoch auch nach einer 24stündigen Exposition in der Probenahmeapparatur nicht gefunden. Dadurch ergab sich die Möglichkeit einer Vorinstallation der Röhrchen in die Apparatur, so z.B. für eine automatische Probenahme in der Nacht.

Ferner wurde geprüft, ob die Vortrocknung der Meßluft das Meßergebnis beeinflusst, d.h. ob gegebenenfalls Terpene bereits in der Kühlschlange zurückgehalten werden und nicht mehr in das Adsorptionsröhrchen gelangen. Hierzu wurden zahlreiche Doppelproben (mit und ohne Eiskühlung) von den Kammern und der Laboratmosphäre unter den verschiedensten Bedingungen genommen. Bei der feuchtwarmen Kammerluft war die Probenahmeeffizienz und Reproduzierbarkeit bei der Probenahme mit Eiskühlung stets besser (s.a. Tab. 4). Hingegen fanden sich keine Unterschiede in der Wiederfindungsrate, wenn Doppelproben von geringem Sammelvolumen aus einer trockenen Terpenatmosphäre im Labor genommen wurden. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse eines solchen Tests.

Tab. 3: Einfluß der Vortrocknung der Meßluft auf die Wiederfindungsrate von vier Monoterpenen in einer Testatmosphäre. Konzentrationsmittelwerte C und Standardabweichungen S_{n-1} stammen von fünf 1Liter-Doppelproben mit und ohne Eiskühlung (+, - Kühlung). Die Gleichheit der Varianzen wurden mit dem F-Test überprüft. Der nachfolgende t-Test zeigt, daß die Mittel sich nicht unterscheiden (n.s. = nicht signifikant, Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$).

	α -Pinen ($\mu\text{g m}^{-3}$)		β -Pinen ($\mu\text{g m}^{-3}$)		3-Caren ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Limonen ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	C	S_{n-1}	C	S_{n-1}	C	S_{n-1}	C	S_{n-1}
+ Kühlung	20.25	0.35	18.91	0.35	40.36	0.30	32.49	0.36
- Kühlung	20.30	0.48	18.94	0.49	40.06	0.74	32.51	0.52
t-test, $\alpha=0,05$	n.s.		n.s.		n.s.		n.s.	

Mit der verbesserten Probenahmetechnik konnten erhebliche Fortschritte bei der Untersuchung der Terpenemissionen erzielt werden. Durch das Kühlen des Adsorptionsröhrchen, das Vortrocknen der Meßluft und das Sammeln mit konstant niedrigem Fluß über einen Nebenweg erhöhte sich deutlich die Reproduzierbarkeit der Terpenmessungen. Dies bestätigte sich nicht nur in den speziellen Untersuchungen zur Probenahmeeffizienz, sondern insgesamt auch im normalen Meßbetrieb an den Kammern durch eine hohe Wiederfindungsrate des internen Monoterpenstandards. Die Reproduzierbarkeit der Probenahme, gemessen an den Ergebnissen von Parallelproben an Kammer- oder Testatmosphäre, lag in der Regel gleichauf mit der analytischen Reproduzierbarkeit (gemessen an Wiederholungsanalysen von Flüssigstandards). Ferner verbesserte die Methode erheblich die Nachweisgrenze. Bei einem maximalen Probenahmevo-

lumen von 15 Litern ließen sich auch noch Monoterpenkonzentrationen von wenigen ppt gut quantitativ messen. Damit konnten die geringen Emissionen im Winterhalbjahr zum größten Teil erfaßt werden. Die Technik erlaubte auch unter extrem feuchten Bedingungen zu messen, wodurch die Untersuchungen zum Effekt der Kronenbenetzung ermöglicht wurden.

Die Leistungsfähigkeit der Technik wurde auch in Vergleichsmessungen zu anderen Probenahmemethoden bestätigt (vgl. LARSEN ET AL. 1997). Tabelle 4 zeigt ein Beispiel, bei dem an einem heißen Julitag von einer Fichtenkammer drei Parallelmessungen jeweils mit neuer und herkömmlicher Probenahmemethode durchgeführt wurden. Die Werte veranschaulichen gut die Abhängigkeit der Probenahmefeffizienz von Temperatur und Probenvolumen bei der herkömmlichen Methode.

Tab. 4: Vergleich der neuen Probenahmetechnik gegenüber dem herkömmlichen Verfahren mit einem Desagagasprobennehmer (s. STAUDT 1991). Die drei Parallelproben von jeweils 3, 4 und 6 Liter Probenvolumen wurden orts- und zeitgleich aus einer Fichtenkammer während eines heißen Julitags genommen. Die Werte zeigen die gemessenen Konzentrationen ($\mu\text{g m}^{-3}$) und die prozentuale Abweichung (Diff.) der alten Methode (alt) zur neuen (neu = 100%); die Berechnung der Konzentrationen erfolgte bei beiden Methoden mit temperaturnormalisierten Probenvolumina. Die Temperatur der Meßluft ist in Klammer hinter der Angabe zum Probenvolumen aufgeführt.

Probenvolumen	3 Liter (30,8 °C)			4 Liter (35,7 °C)			6 Liter (32,1 °C)		
	neu	alt	Diff.	neu	alt	Diff.	neu	alt	Diff.
α -Pinen	0.69	0.64	-7	1.51	0.90	-40	0.70	0.42	-40
β -Pinen	1.10	1.00	-9	1.52	1.10	-28	0.77	0.58	-25
Myrcen	0.54	0.47	-13	1.51	1.11	-26	0.91	0.70	-23
Limonen	1.55	1.42	-8	3.82	3.34	-13	2.40	2.02	-16

2.2. Pflanzenumschließungssysteme

2.2.1. Stationäre Gaswechselkammern

Das Kammersystem, das 1989 im JRC-Ispra aufgebaut wurde, besteht aus sechs 1,5 m hohen, zylinderförmigen Kammern mit einem Durchmesser von 1 m und einem Volumen von ca. 1,2 m³. Jede Kammer ist auf einem 0,5 m hohen Podest montiert, damit der Topf mit dem Wurzelballen der Bäume außerhalb der Kammer untergestellt werden kann. Die Kammern stehen in einem klimatisierten Gewächshausabschnitt in Anordnung eines rechtwinkligen Us, dessen Basis nach Süden zeigt. Die Kammern sind im Uhrzeigersinn mit 1 bis 6 numeriert. Ein exakter Lageplan findet sich in STAUDT (1991).

Jede Kammer besteht aus einem mit Epoxidharz beschichteten und verzinkten Stahlkäfig, um den eine 50 μm starke Teflonfolie gespannt wird. Das Kammerinnere kann durch ein abschraubbares Fenster erreicht werden. Ein oben eingehängter Ventilator (Impeller) verwirbelt die eintretende Luft, was durch die nach innen zu verbreiterten Längsstreben unterstützt wird. Das erste Kapitel im Ergebnisteil befaßt sich speziell mit der Homogenität der Kammeratmosphäre und der Wirkung des Impellers. Die Kammern sind nach dem Prinzip sogenannter "Continuous Stirred Tank Reactors" konstruiert, welches in SEUFERT ET. AL (1990) ausführlich beschrieben ist. Für die Benetzung des Kammerinnenraumes wurden in jeder Kammer drei Nebelungsdüsen (Lechler Typ 212.084.11) mit Teflon-Zuleitungen eingebaut.

Der Gewächshausabschnitt kann gekühlt und beheizt werden und jede Kammer ist mit einer Natrium-Hochdruckdampfampe (Sunlux-ace NHT940 LX, EYE) zur zusätzlichen Beleuch-

tung der Bäume ausgestattet. Die Lampen erzeugen innerhalb der Kammern eine Photonenflußdichte (PFD) von ca. $350 \mu\text{mol m}^{-2} \text{sec}^{-1}$ PAR (Photosynthetisch Aktive Strahlung).

Für die Kammerbelüftung wird mittels eines Gebläses von der Klimaanlage vortemperierte Gewächshausluft in eine Filtereinheit gepumpt, die sich aus zwei Arten von Aktivkohle und einem Oxidationsmittel (Porafil) zusammensetzt. Die Filter entfernen Ozon und andere reaktive Luftbestandteile sowie einen Teil der Kohlenwasserstoffe. Speziell Ozon muß entfernt werden, da es bereits in normalen troposphärischen Konzentrationen erhebliche Artefakte bei der Luftprobenahme bewirken kann. Diesbezügliche Untersuchungen ergaben, daß, je nach Probenahmeverfahren und Monoterpen, Verluste bis zu 80 % und mehr auftreten können (STAUDT 1991, unveröffentlichte Ergebnisse, LARSEN ET AL. 1997).

Hinter den Filtern wird die Luft über PVC-Rohre in die einzelnen Kammern geleitet. Dort tritt die Luft oben in Höhe des Impellers ein und raumdiagonal versetzt an der Bodenplatte wieder aus. Die Abluft der Kammern vereinigt sich wieder zu einem zentralen Abluftrohr, welches, nach Passieren eines zweiten Gebläses die Luft außerhalb des Gewächshauses ins Freie befördert. Die durch das System geförderte Gesamtluftmenge wird mit den beiden regelbaren Gebläsen eingestellt. Der individuelle Kammerluftdurchsatz und Kammerdruck lassen sich ferner mit zwei Schraubventilen angleichen, die sich am Lufteingang und Luftausgang jeder Kammer befinden.

Der eingestellte Kammerluftdurchsatz variierte ungefähr zwischen 300 l min^{-1} im Winter und 600 l min^{-1} im Sommer, was einer Kammerluftverweildauer von ca. 4 bzw. 2 Minuten entspricht. Die Kammern wurden stets mit einem leichten Überdruck von 5 bis 15 Pa gefahren, um eine Kontamination der Kammeratmosphäre durch Undichtigkeiten an der Stammdurchführung in der Bodenfolie auszuschließen. Die Messung des Kammerluftdurchsatzes erfolgte durch Messen der Windgeschwindigkeiten in den einzelnen Zuluftleitungen mittels eines eingeführten Hitzdrahtanemometers (Lambrecht). Die Methode löste das zuvor verwendete Verfahren mit Prandtlstaurohren ab, weil sie sich als genauer und weniger störanfällig erwies. Der Kammerluftdurchsatz wurde wegen des Kammerüberdrucks stets an den Zuluftrohren gemessen.

Die Messung der Klima- und Gaswechselgrößen erfolgte automatisch von einem in SEUFERT ET AL. (1990) beschriebenen zentralen Meßsystem. Von allen Kammerzuluft- und Abluftrohren wurde über beheizte Teflonleitungen kontinuierlich Luft zu einem Meßgasverteiler (Sitek) gezogen. Der Meßgasverteiler besteht aus Magnetventilen mit einer Steuereinheit, welche Meßluft aus einer Leitung nach der anderen in wählbarer Reihenfolge und Zeittakt an die vorhandenen Gasmeßgeräte weiterleitet. Der Meßgasverteiler wird von einem angeschlossenen Datenlogger (AT Delta-T Devices) getaktet, der auch die Meßwerte der Gas- und Klimameßgeräte aufzeichnet.

Als Gasmeßgeräte für Wasserdampf und CO_2 wurden in erster Linie ein Taupunktspiegel (MTS-2, Waltz) und ein IRGA (Infra Red Gas Analyser: Absolute BINOS 100 LH, Leyboldt) verwendet. In Ausnahmefällen wurde auch ein $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Differenz-BINOS eingesetzt. Die Meßzeit pro Meßgaskanal betrug mindestens 5 Minuten und höchstens 10 Minuten. Eine Mindestmeßzeit von 5 Minuten mußte wegen der Trägheit der Meßgeräte und des Totvolumens des Luftverteilers eingehalten werden. Bei zwei Meßstellen pro Kammer und sechs Kammern ergab sich demnach eine zeitliche Auflösung von einer Stunde.

Der Vorteil des Systems ist, daß man mit einem einzigen Gerätesatz fast beliebig viele Meßstellen bemessen kann. Der Nachteil ist, daß die zeitliche Auflösung entsprechend begrenzt wird und daher die Gaswechselwerte der einzelnen Kammern nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Ferner werden die für die Bilanzierung herangezogenen Zu- und Abluftwerte einer Kam-

mer nicht wirklich zeitgleich gemessen. Dies ist insbesondere für die CO₂-Messung ein Problem, da in den Kammern kurzfristige CO₂-Schwankungen, z.B. durch die Atemluft des Versuchspersonals, auftreten können. Die Assimilationswerte mußten um solche Einflüsse bereinigt werden.

Die relative Luftfeuchtigkeit wurde nicht gesondert gemessen. Sie wurde aus der gemessenen absoluten Feuchte und der zur Lufttemperatur gegebenen Sättigungsfeuchte nach den üblichen Formeln errechnet (NOBEL 1994).

Zur Messung der Strahlung standen drei PAR Quantum-Sensoren (LI-COR LI-190SB) zur Verfügung. Ein Sensor wurde auf dem Gewächshausgiebel installiert. Die beiden restlichen wurden in Kammer 1 und Kammer 5 auf Kronenhöhe angebracht.

Zwei Sensortypen wurden zu Temperaturmessungen verwendet. Die Messung der Lufttemperatur erfolgte durch permanent im Abluftrohr jeder Kammer installierte Platin-Widerstandsthermometer (Typ PT 1000). Die Sensoren gelten als hochpräzise, sind aber aufgrund der starken Ummantelung relativ träge und ungeeignet für punktuelle Messungen. Speziell zur Messung der Nadeltemperatur wurden daher noch extrem massenarme Thermoelemente (Typ NiCr-Ni, Durchmesser 0,05-0,1 mm) eingesetzt. Zur Befestigung an der Nadel wurde der winzige Meßkopf direkt in die Nadelunterseite eingestochen und verankert. Das Messen in der Nadel hat den Vorteil, daß tatsächlich die Nadeltemperatur und nicht ein Gemisch aus Oberflächen- und Lufttemperatur gemessen wird. Ein möglicher Nachteil ist, daß der Wärmeaustausch der Nadel (Transpiration) und damit die Nadeltemperatur aufgrund der Verletzung verfälscht wird. Häufig bildete sich einige Wochen nach Installation nekrotisches Gewebe um die Einstichöffnung, was im weiteren Verlaufe dazu führen konnte, daß das distale Nadelende abstarb. In diesem Fall wurde der Fühler entfernt und an einer benachbarten Nadel angebracht. In der Regel waren in jeder Baumkammer sechs Nadeltemperatur- und drei Lufttemperaturfühler installiert, die auf drei Ebenen verteilt wurden. Mit Ausnahme der PT1000-Lufttemperaturfühler standen alle anderen Klima- und Gasmeßgeräte den Kammermessungen nicht immer zur Verfügung. Zu den einzelnen Experimente liegen daher unterschiedlich vollständige Begleitinformationen zu Klima und Gaswechsel vor.

Aus den genannten Messungen wurden gemäß dem Gaswechselmodell von VON CAEMMERER und FARQUAR (1981) folgende Gaswechselgrößen abgeleitet: CO₂-Assimilation (A), Transpiration (E), Blatt-Luft-Wasserdampfsättigungsdefizit (VPD) und Wasserdampf-Blatteleitfähigkeit (gH₂O).

2.2.2. Mobile Astküvetten

Neben den Kammern wurden Terpenemissionen mit Hilfe sogenannter Astküvetten untersucht. Dies sind kleinere, ebenfalls zylinderförmige Kammern von 20, 40 oder 100 Liter Volumen. Sie wurden für die Freilandmessungen und für wenige, spezielle Experimente im Gewächshaus verwendet.

Das Funktionsprinzip des Küvettensystems entspricht dem der Gewächshauskammern. Die prinzipielle Konstruktion, Meßtechnik und Instrumentenausstattung sind in beiden Systemen weitgehend identisch, sodaß nachfolgend nur auf die wichtigsten Unterschiede eingegangen wird:

Die Teflonfolie befindet sich bei den Küvetten innerhalb des zylinderförmigen Rahmengestells. Das Gestell besteht aus durchsichtigem Kunststoff (Plexiglas), wobei das Oberteil mit dem Impeller abnehmbar ist. Die Küvettenbelüftung wird mit Massenflußreglern (Brooks, MKS) gesteuert. Diese Geräte messen und regeln sehr präzise einen temperaturunabhängigen Standardvolumenstrom (Luftmassenfluß). Dadurch konnte auch kurzfristig die Luftverweildauer den jeweiligen Meßbedingungen angepaßt werden. Bei Freilandmessungen variierte die eingestellte Luftverweildauer zwischen 1 und 3 Minuten.

Bei Küvettenmessungen im Gewächshaus wurde die Zuluft mit einem Reinstluftgenerator (AADCO) gefiltert. Der Generator lieferte kohlenwasserstofffreie Luft bis zu einer Menge von 15 l min^{-1} . Damit entfiel die laufende Überwachung der Zuluft bis auf wenige Kontrollproben, wodurch das Probenaufkommen sich erheblich verringerte.

2.2.3. Klima in Kammern und Küvetten

Direkte Sonneneinstrahlung erreichte die Gaswechsellammern im Gewächshaus nur in den Monaten März bis Oktober. Für den Rest des Jahres lagen sie im Schatten eines südlich angrenzenden Wäldchens. Die Kammern wurden deshalb während dieser Zeit beleuchtet. Die Beleuchtungsperiode erstreckte sich ungefähr auf die Tageszeit von einer Stunde nach Sonnenaufgang bis eine Stunde vor Sonnenuntergang. Im Sommer blieben die Lampen in der Regel aus, da sie zur Überhitzung des Gewächshauses führten und der zusätzliche Lichtgewinn vergleichsweise gering war.

Die maximalen PFD-Werte in den Kammern lagen je nach Jahreszeit zwischen 300 und 700 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. An einzelnen Tagen wurden auch höhere Werte in den Kammern gemessen. Dennoch entspricht dies ungefähr der Hälfte bis einem Drittel der dort an Sonnentagen auftretenden Freilandwerte. Zu besonderen Versuchen wurden mehrere Lampen auf eine Kammer vereinigt, so daß Werte über 1000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ erreicht wurden.

Die Klimatisierung des Gewächshauses wurde so eingestellt, daß die Kammertemperaturen im Sommer maximal 35 °C und im Winter minimal 5 °C betragen. Je nach Lage der einzelnen Kammern traten Unterschiede im Kammerklima auf. Die beiden nördlich versetzt gelegenen Kammern 1 und 6 waren im Mittel häufiger besonnt und 1 bis 2 °C wärmer als die restlichen vier. Ferner konnten tageszeitliche Unterschiede zwischen den östlich gelegenen Kammern 1 und 2 und den westlichen Kammern 5 und 6 festgestellt werden.

Der CO_2 -Gehalt, die relative Feuchte und die Terpenkonzentration der Kammeratmosphäre wird, wie bei allen nicht vollklimatisierten Umschließungssystemen, auch von der Aktivität der Pflanzen beeinflusst. Umgekehrt, reagiert auch der pflanzliche Gasaustausch auf die Umgebungsbedingungen, sodaß es in den Kammern zu Rückkopplungserscheinungen kommen kann. Dies kann durch einen entsprechend hohen Luftaustausch vermieden werden, erschwert aber den Nachweis von Spurengasemissionen (s. 2.1.6.). Als Leitwert für das saisonale Angleichen der Luftdurchflußrate wurde die in den Kammern auftretende CO_2 -Verarmung verwendet. Die Einstellung erfolgte so, daß die CO_2 -Werte auch bei hoher Assimilationsrate die 300-ppm-Marke kaum unterschritten. Allerdings fanden sich häufiger überhöhte CO_2 -Werte. Insbesondere in den frühen Morgenstunden während des Winters wurden 450 ppm CO_2 und mehr beobachtet. Die Gründe hierfür sind nicht geklärt. Als eine der möglichen Ursachen ist der bereits oben erwähnte Einfluß des Versuchspersonals im Gewächshaus zu nennen. Ferner kann die im Winterhalbjahr regelmäßig am Morgen herrschende Inversionswetterlage in Verbindung mit erhöhtem CO_2 -Ausstoß durch ein naheliegendes Heizkraftwerk und dem Straßenverkehr dazu beigetragen haben.

Die relative Luftfeuchtigkeit lag in den Kammern zwischen 50 und 100 Prozent. Sie dürfte ähnlich der der Außenluft sein, da die Klimatisierung des Gewächshauses sowohl im Sommer als auch im Winter ein Vortrocknen der Kammerzuluft bewirkte und somit ein gewisser Ausgleich zur Befeuchtung durch die Transpiration geschaffen wurde. Im Winter sank die relative Luftfeuchte aufgrund der Erwärmung der Außenluft im Gewächshaus und Kammersystem. Im Sommer wurde die für das regionale Klima typische feucht-heiße Außenluft regelmäßig unter den Taupunkt gekühlt, so daß aus der Klimaanlage reichlich Kondenswasser abfloß. Die vorgekühlte und teilentwässerte Luft erwärmte und befeuchtete sich danach wieder in den Kammern.

Die Terpenkonzentrationen, die in den Kammern auftraten, sind als normal bis niedrig einzustufen. Sie bewegen sich im Bereich von wenigen ppt bis zu wenigen ppb¹. Nur bei wenigen Experimenten traten höhere Konzentrationen auf (s. 3.9.). Die Konzentrationen in oder über Waldbeständen liegen bei Zehntel ppb bis wenige ppb (z.B. SINGH & ZIMMERMAN 1992).

Das Küvettenklima unterschied sich nicht grundsätzlich von dem der Gewächshauskammern. Bei den Freilandmessungen konnten allerdings höhere Strahlungswerte bis zu 1500 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, höhere Terpenkonzentrationen bis zu 50 ppb und höhere Maximaltemperaturen bis zu 40 °C beobachtet werden.

2.3. Pflanzenmaterial

2.3.1. Topfpflanzen für Messungen im Gewächshaus

Bei allen Fichten (*Picea abies* (L.) Karst.), die für die Kammermessungen verwendet wurden, handelte es sich um 11 bzw. 12jährige Klonfichten gleicher Herkunft. Sie waren 1989 von der staatlichen Samenklänge in Lauffen/Oberbayern bezogen worden, nach deren Angaben es sich um eine spätaustreibende Rasse handelt. Einige Wochen vor der Kammerinstallation wurden sie in handelsübliche Plastikcontainer (ca. 70 l) mit Einheitserde gepflanzt.

Neben dem Fichtenklon aus Lauffen wurde für wenige Küvettenversuche ein zweiter Klon unbekannter Herkunft verwendet. Diese ebenfalls 11 bis 12 Jahre alten Topfpflanzen befanden sich seit Jahren auf dem Freigelände der Forschungseinrichtung und waren ursprünglich von kleinem und kümmerlichem Wuchs. Durch Umpflanzen und regelmäßige Versorgung erholten sich die Pflanzen schnell und zeigten in den darauffolgenden Jahren erheblichen Zuwachs.

Die Versuchsbäume der Pinie (*Pinus pinea* L.) umfaßten zwei Altersklassen von 9 und 8 Jahren und stammten aus der SAF Grossetto/Toskana, wo sie aus einheimischem Saatgut gezogen worden waren. Sie wurden im Oktober 1991 nach Ispra transportiert. Die Pflanzen wurden nach Anraten des SAF-Personals in ihrem ursprünglichen Substrat belassen.

Im Rahmen des BEMA-Projektes wurden noch Küvettenmessungen an Topfpflanzen anderer Gehölzarten durchgeführt. Die in dieser Arbeit präsentierten Meßergebnisse stammen von folgendem Pflanzenmaterial:

Waldkiefer (*Pinus sylvestris* L.), 5jährig, SAF Mantova / Emilia-Romana;
Aleppokiefer (*Pinus halepensis* Mill.), 10jährig, SAF Grossetto / Toscana;
Sternkiefer (*Pinus pinaster* Ait.), 6jährig, SAF Grossetto / Toscana.

¹ 1 ppb eines nicht-oxygenierten Monoterpens (MG 136) entspricht 6,078 $\mu\text{g m}^{-3}$ bei 0 °C und 101,3 kPa. Bei 25 °C und 99 kPa beträgt der Umrechnungsfaktor 5,44.

In Ispra wurden alle Bäume im Freiland an einem halbschattigen Ort in der Nähe des Gewächshauses gehalten. Während der warmen Jahreszeit wurden die Pflanzen 2mal pro Woche bewässert und gelegentlich mit handelsüblichen Koniferendünger (Compo) gedüngt. Im Winter stand ein Teil der mediterranen Gehölze im Kalthaus, um sie vor Kälte und übermäßiger Feuchte zu schützen. Alle für Experimente ausgewählte Versuchsbäume wurden mindestens zwei Wochen vor Versuchsbeginn an das Gewächshausklima adaptiert.

2.3.2. Bestückung der Kammern

Die Messungen in den Kammern erfolgten in zwei Versuchsperioden, in denen die Versuchsbäume ausgetauscht wurden. In beiden Perioden blieb die sechste Versuchskammer als Kontrolle leer (Kontrollkammer KK6). Während der ersten Versuchsperiode (Frühjahr 92 bis Frühjahr 93) waren die restlichen Kammern 1 bis 5 mit je einer Fichte bestückt (Fichtenkammer FK1 bis FK5). Die Bäume waren bereits 1991 in die Kammern vorinstalliert worden. In der zweiten Versuchsperiode (Frühjahr 93 bis Sommer 94) wurden zwei Kammern wiederum mit einer Fichte (Fichtenkammer FK2 und FK4) und drei Kammern mit jeweils drei Pinien bestückt (Pinienkammer PK1, PK3 und PK5). Es wurde jeweils eine 9jährige Pinie mit zwei 8jährigen Pinien kombiniert.

Die Wasserversorgung erfolgte mittels am Topfballen installierter Tropfkörper (Gardena), die von einer Zeitschaltuhr gesteuert wurden. Bewässerungsdauer und Frequenz wurden dem jahreszeitlich unterschiedlichem Bedarf angepaßt. Die Bodenfeuchtigkeit jedes Topfes wurde mit eingebauten Tensiometern gemessen und als Stundenmittel vom Datenlogger aufgezeichnet. Die Sensoren arbeiteten allerdings nur bis zu einer maximalen Saugspannung von ca. 70 kPa (700 mbar). Das Bodenwasserpotential konnte bei weiterem Austrocknen des Topfballens nicht mehr erfaßt werden.

2.3.3. Freilandbäume

Die Freilandstudien an Pinie erfolgten in Castelporziano bei Rom an zwei Bäumen einer ca. 30jährigen Steineichen-Pinien-Pflanzung. Ein 8 Meter hohes Gerüst verschaffte Zugang zum oberen Kronenraum. Bei allen Meßkampagnen wurden in die Küvetten Zweigenden vom Kronendach eingebaut. Die Benadelung der Meßzweige sowie auch des gesamten Bestandes entfiel zu 90 bis 100 Prozent auf die beiden jüngsten Jahrgänge. Bei einer Messung befand sich ein 2jähriger Zapfen in der Küvette. Während einer anderen Messung stand der Zweig in Blüte, so daß große Mengen an Pollen in der Küvette frei wurden.

Die Messungen an einer Freilandfichte fand im Gelände der Forschungseinrichtung Ispra statt (ca. 1 km östlich vom Lago Maggiore in der Provinz Varese). Bei dem Baum handelte es sich um ein ca. 10 Meter hohes, auf einer Wiese alleinstehendes Exemplar, das vor ungefähr 25 Jahren gepflanzt wurde. An der Südflanke wurde ein Gerüstturm von ca. 4,5 Meter Höhe aufgebaut. Für die Küvettenmessungen wurden zwei, in 5 Meter Höhe nach Süden ausgerichtete Zweigenden ausgewählt, die aus zwei Nadeljahrgängen bestanden.

2.4. Bestimmung der Biomassen und Wahl der Bezugsgrößen für den pflanzlichen Gasaustausch

Die Trockengewichte und Oberflächen der Bäume oder Meßzweige wurden am Ende einer Versuchsperiode bestimmt. Der in die Kammer oder Küvette ragende Pflanzenteil wurde geerntet und nach Zerlegen in die einzelnen Jahrgänge entnadelt. Dabei wurde die projizierte Oberfläche der frischen Nadeln bzw. einer Nadelprobe mit einem optischen Blattoberflächenmeßgerät (Planimeter DELTA-T Image-System) bestimmt. Danach wurden die Nadeln in Papiertüten verpackt und bei 80 °C in einem belüfteten Ofen getrocknet. Das Trockengewicht wurde erstmals nach 48 Stunden und dann an den darauffolgenden Tagen bis zur Gewichtskonstanz gemessen. Oberfläche und Trockengewicht der Achsenorgane wurden nach dem gleichen Verfahren ermittelt.

Zur Umrechnung der projizierten Nadeloberflächen auf die Gesamtnadeloberflächen wurden die Korrekturfaktoren 2,56 (Fichte) und 2,74 (Pinie) verwendet. Der Faktor für Piniennadeln wurde aus der Nadelgeometrie abgeleitet, der für Fichtennadeln wurde von den Ergebnissen vorangegangener Untersuchungen übernommen (STAUDT 1991).

Bei den Küvettenzweigen wurde die gesamte umschlossene Nadelmasse für die Oberflächenbestimmung verwendet. Bei den Kammerbäumen wurde die Nadeloberfläche aus dem Trockengewicht und dem durchschnittlichen spezifischen Blattgewicht (Verhältnis Trockengewicht zu projizierte Oberfläche) pro Jahrgang und Kammer geschätzt. Das spezifische Blattgewicht eines Jahrgangs und Baumes wurde aus einer repräsentativen Probe von entweder 150 Nadeln (Pinie) oder 15 Zweigen (Fichte) bestimmt. Zur Beurteilung des Schätzfehlers wurde von einer Pinienkammer (PK5) die Oberfläche der gesamten Nadelmasse gemessen. Die aus den Stichproben geschätzte Oberfläche lag 8,2 Prozent höher als die gemessene. Von den Fichten der Versuchsperiode 1 (92-93) wurden keine Oberflächen ermittelt.

Da die Experimente an den Bäumen in den Kammern über zwei Vegetationsperioden erfolgten, mußte für die abschließende Umlegung der Gaswechsel- und Emissionsdaten auf Biomasse angenommen werden, daß zwischen den Austriebsphasen die Nadelmasse unter Berücksichtigung der Nadelstreu konstant ist. Demnach war die mittlere Gesamtnadeloberfläche pro Kammer 1993 ca. 9 m² (einschließlich 93er) und erreichte ein Jahr später fast 12 m² (einschl. 94er), wobei die Kammerunterschiede (Standardabweichung) 0,25 und 0,5 m² betragen.

Die anfallende Nadelstreu wurde gelegentlich abgesammelt, getrocknet und zur Gesamtnadelmasse des jeweiligen Zeitraumes addiert. Bei den Fichten fiel wenig Nadelstreu an, ihr Anteil an der Gesamtnadelmasse betrug insgesamt weniger als 4 Prozent. Die Pinien besaßen in der Regel nur vier Nadeljahrgänge. Während des Neuaustriebs starben die Nadeln des ältesten Jahrgangs zunehmend ab, blieben aber am Ast haften. Abgestorbene Nadeln wurden nicht vom Stamm entfernt, da entsprechende Versuche zeigten, daß dies zu Verwundung und nachfolgendem Harzaustritt führt. Der maximale Anteil an gelben oder trockenen Nadeln betrug 11 Prozent.

In der Versuchsperiode 2 (93/94) wurden die Messungen auch während der beiden Austriebsphasen durchgeführt. Im allgemeinen zeigt der Blattmassenzuwachs von Bäumen während der Austriebszeit einen sigmoiden Verlauf, wobei der Abschnitt nach Knospenbrechen bis Blattreifung (Härtung) nahezu linear ist (GRUBER 1987, MONTENEGRO 1987, FUENTES ET AL. 1995). Es wurde daher ein lineares Zuwachsmo-
dell für die zeitliche Interpolation der Biomassenwerte während des Austriebs verwendet. Der potentielle Fehler dürfte gering sein und steht in Relation zur Zuwachsrate pro Austrieb. Der mittlere prozentuale Zuwachs für die Aus-

triebe 1993 und 1994 betrug bei den Fichten 22 % und 19 % und bei den Pinien 49 % und 22 %.

Als Bezugsgrößen für die Monoterpenemissionen wurden sowohl das Nadelrockengewicht als auch die Nadeloberfläche verwendet. Der Meßfehler der Bestimmung des Nadelrockengewichtes dürfte geringer sein, als der der Oberflächenbestimmung. Andererseits wurde angenommen, daß die Biomasse zwischen den Austriebsphasen konstant ist, was eher auf die Nadeloberfläche zutrifft, da das Nadelrockengewicht sich im Laufe einer Vegetationsperiode durch zunehmende Mineralstoffeinlagerungen und saisonale Schwankungen im Assimilatexport und Stärkeakkumulation ändert (SCHULZE ET AL. 1977a, HANSEN & BECK 1994). Die Achsenorgane wurden nicht berücksichtigt, da sich ihre Masse auch noch nach dem Austrieb durch das sekundäre Dickenwachstum stark verändert. Ferner kann ihr Beitrag am pflanzlichen Gasaustausch und an der Terpenabgabe als vergleichsweise gering eingeschätzt werden (RHOADES 1990, GABRIEL 1991). Bei den Kammerbäumen betrug der mittlere Anteil der Achsenorgane an der projizierten Gesamtoberfläche 6 Prozent (Pinien) und 10 Prozent (Fichten).

3. Ergebnisse

3.1. Verhalten der Meßgrößen im Meßsystem Kammern (“Kammereffekte”)

Der Begriff “Kammereffekte” umschreibt Eigenschaften des Meßsystems Kammern, die das Verhalten aller Meßgrößen, insbesondere aber der Monoterpene beeinflussen und bedeutend sind für die Plausibilität der Meßergebnisse und deren Interpretation und Weiterverarbeitung. Wichtig sind:

- Homogenität der Kammeratmosphäre (Kammergradienten);
- Reaktionsvermögen des Meßsystems auf Veränderungen (Systemträgheit, Verzögerungseffekte);
- Monoterpenquellen und -verluste im Kammerstrom (Kontamination, reversible Adsorption, Deposition oder chemischer Abbau);
- Deposition von Terpenen an Pflanzenoberflächen (“Baumeffekte”).

Alle Untersuchungen zu “Kammereffekten” wurden mit Ausnahme derjenigen zum Problem des Gradienten mittels einer Terpenbegasung durchgeführt. Für das gesamte Kammerstrom wurden β -Citronellen und für die Leerkammer die wichtigsten emittierten Monoterpene α -Pinen, β -Pinen, Limonen und Myrcen verwendet.

“Baumeffekte” sind streng genommen kein Kammerphänomen sondern gehören zum pflanzlichen Gasaustausch. Sie werden dennoch in diesem Kapitel behandelt, da sie sich von den Ergebnissen zu “Kammereffekten” ableiten: Die für β -Citronellen gefundenen Effekte der Leerkammer wurden hierbei auf regelmäßige Unterschiede gegenüber einer “Baumkammer” überprüft.

3.1.1. Kammergradienten

Die Vermeidung von Gradienten in der Kammeratmosphäre ist wichtig für die Funktion des Meßsystems, da alle Meßgrößen nur punktuell bestimmt wurden. Eine Homogenisierung der Kammeratmosphäre wurde durch die von dem Impeller und den Kammerlängsstreben erzeugten Turbulenzen erreicht. Im Normalbetrieb des Impellers (ca. 120 U min^{-1}) fanden sich vertikale und horizontale Windgeschwindigkeiten von durchschnittlich $2,0$ bis $0,5 \text{ m s}^{-1}$, wobei die Werte nach unten zu abnahmen.

Die Untersuchungen zu Gradienten wurden an einer Kammer mit Fichte (FK5) durchgeführt, in der neun Luftprobenahmeschläuche in drei horizontalen (oben, Mitte, unten) und in drei vertikalen Ebenen (ost, Mitte, west) zusätzlich zu denen im Zu- und Abluftstutzen montiert wurden. In gleicher Anordnung waren Nadeltemperaturfühler mit dazwischen liegenden Lufttemperaturfühlern angebracht (insgesamt neun Thermolemente für Nadeltemperatur und sechs für Lufttemperatur). Die Kammer wurde mit drei Lampen beleuchtet, die im oberen Kammerdrittel 1050 bis $1100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ PFD erzeugten. Von den Meßstellen wurden die Konzentrationen an Monoterpenen, CO_2 und H_2O unmittelbar vor und nach Anschalten des Impellers gemessen. In Tabelle 5 sind Mittelwerte, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten der Gaskonzentrationen, Nadeltemperaturen und Luft-Nadel-Temperaturdifferenzen aufgelistet.

Tab. 5: Wirkung des Impellers auf die Homogenität der Kammeratmosphäre. An neun Meßstellen innerhalb einer "Fichtenkammer" wurden zeitgleich die Konzentrationen an Monoterpenen, CO₂ und H₂O sowie Luft- und Nadeltemperaturen unmittelbar vor und nach Anschalten des Impellers gemessen. Dargestellt sind Mittelwerte (μ), Standardabweichungen (Sn-1) und relative Variationskoeffizienten (rCV) bei aus- und angeschaltetem Impeller. " $T_{\text{Blatt}} - T_{\text{Luft}}$ " bezeichnet den Temperaturunterschied zwischen Nadel und Luft.

	Terpen ($\mu\text{g m}^{-3}$)			H ₂ O (ppm)			CO ₂ (ppm)			Nadeltemp. (°C)			T _{Blatt} - T _{Luft} (°C)		
	μ	Sn-1	rCV	μ	Sn-1	rCV	μ	Sn-1	rCV	μ	Sn-1	rCV	μ	Sn-1	rCV
Aus	18.9	4.1	7.2	15471	5266	11.3	340.1	108.7	10.7	28.9	2.5	2.9	1.9	0.8	21.6
An	12.6	0.8	2.0	16665	315.5	0.6	343.1	4.4	0.4	25.2	0.9	1.2	0.3	0.1	21.6

Das Einschalten des Impellers bewirkte eine deutliche Homogenisierung der Kammeratmosphäre. Die Streuung der Gaskonzentrationen innerhalb der Kammer reduzierte sich erheblich, wobei die Werte vom Abluftkanal stets in der Mitte lagen. Die Wirkung auf die Temperaturverteilung war geringer (rCV der Temp. 2,9 % zu 1,2 %), jedoch fand eine deutliche Reduktion der Nadelübertemperaturen von durchschnittlich 1,9 auf 0,3 °C statt (s.a. 3.2.). Der Temperaturwert des PT1000 im Abluftkanal lag ca. 1 °C unter dem Mittel der Thermoelemente.

Die Ergebnisse wurden auf das Vorhandensein von Gradienten überprüft, indem die Werte einer horizontalen Ebene gegen die vertikale Position und umgekehrt aufgetragen wurden. Abbildung 6 zeigt dies am Beispiel der Monoterpenkonzentration und der Nadeltemperatur. Wie bereits aus der Tabelle ersichtlich war, nahm die Variabilität bei eingeschaltetem Impeller ab: Die Punkte streuen weniger und die Linien verlaufen stärker parallel zur Abszisse. In vertikaler Richtung deutet sich bei der Monoterpenkonzentration eine Zunahme von oben nach unten, hingegen bei der Temperatur eine Abnahme an. In der horizontalen Verteilung verhalten sich beide Meßgrößen gleich. Der westliche Kammerteil hatte etwas geringere Konzentrationen und Temperaturen als der östliche, was durch die schräg oben liegende Lufteinführung verursacht wurde. Sie bläst die gekühlte und gefilterte Zuluft in südwestlicher Richtung in die Kammer ein.

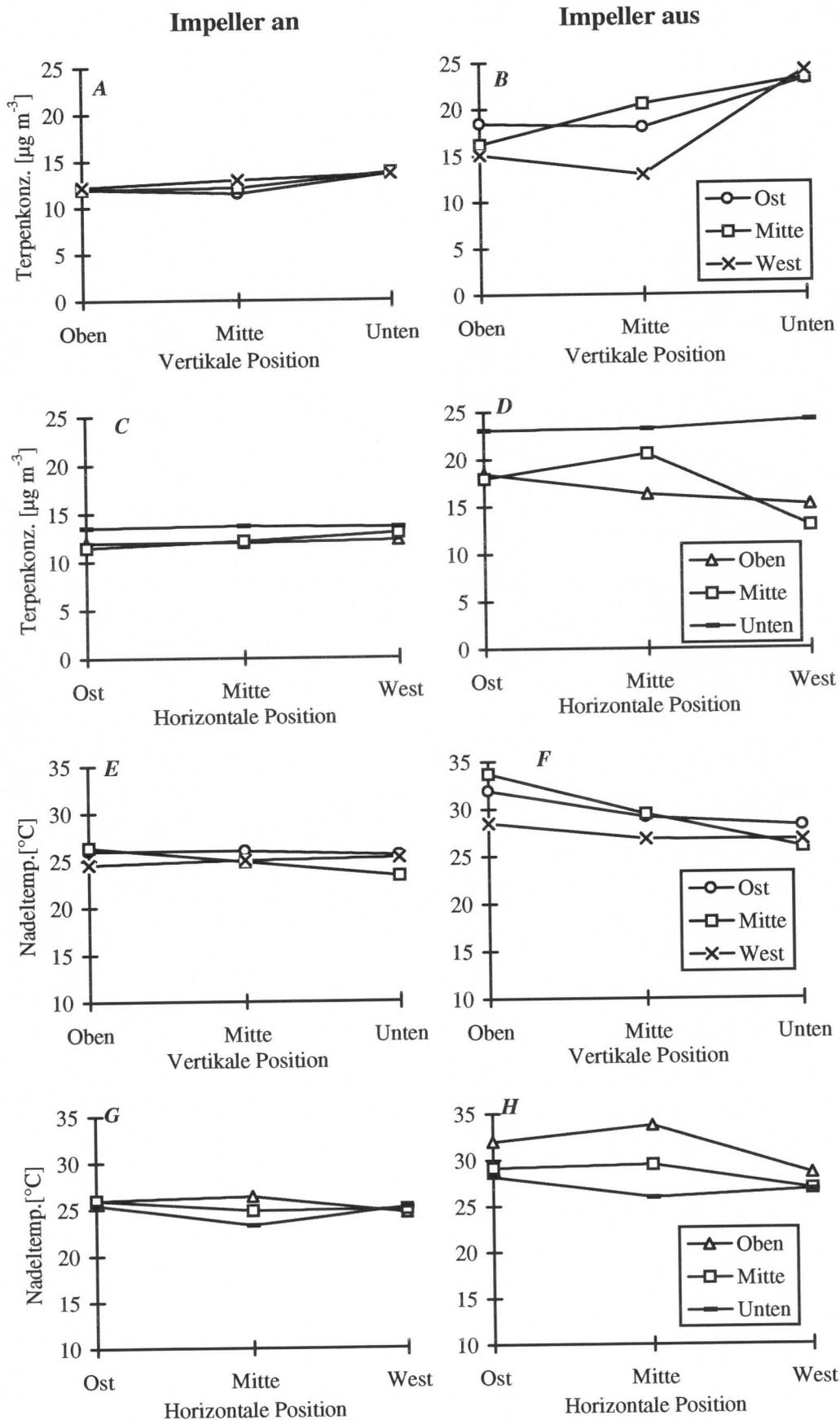


Abb. 6: Wirkung des Impellers auf die Homogenität der Kammeratmosphäre. Die Graphiken zeigen die vertikale (A, B, E, F) und horizontale (C, D, G, H) Verteilung der Monoterpenkonzentration (A, B, C, D) und Nadeltemperatur (E, F, G, H) in einer Fichtenkammer bei eingeschaltetem (linke Reihe) und ausgeschaltetem Impeller (rechte Reihe).

3.1.2. Kammerartefakte: Kontamination, Monoterpenverluste und Reaktionsträgheit

Abbildung 7 zeigt das Aufsättigungsverhalten der Kammeratmosphären nach Einspeisen einer Terpenquelle in die Zuluftverteiler zweier Kammern (KK6 leer, FK5 bestückt). In den Graphiken ist der Verlauf der Konzentrationen in Zu- und Abluft dargestellt.

Alle Terpene verteilten sich gleichermaßen schnell im Kammersystem. Die Konzentrationen erreichten in der Zuluft nach ca. 10 min und in der Abluft nach ca. 15 min ihr Maximum. Die 5minütige Verzögerung in der Abluft entspricht ungefähr der theoretischen Luftverweildauer in der Kammer (ca. 4 min).

Aus der Bilanz der Zu- und Abluftkonzentrationen zugesetzter Terpene lassen sich Rückschlüsse auf "Kammereffekte" ziehen. Unterschiede in der Terpenbilanz zwischen Leer- und "Baumkammer" weisen auf einen "Baumeffekt" hin. Beide Aspekte wurden in mehreren Experimenten mit verschiedenen Konzentrationen und unter verschiedenen klimatischen Bedingungen untersucht. Neben Abbildung 7 gibt die Abbildung 8 eine Auswahl an Ergebnissen solcher Messungen wieder. Bei den Darstellungen handelt es sich um Tagesverläufe, wobei die ursprünglichen Konzentrationsdifferenzen (Kammerbilanzen) zu Kammer-Depositionen bzw. Emissionen verrechnet wurden. Bei Abbildung 8C wurde die β -Citronellen-Deposition der Leerkammer von der der "Baumkammern" abgezogen (= Netto- β -Citronellen-Deposition). Unter der Voraussetzung, daß der "abiotische Kammereffekt" bei allen Kammern gleich ist, präsentieren diese Werte den reinen "Baumeffekt".

Im Versuch von Abbildung 7 waren die Konzentrationen der Zuluft nach Aufsättigung weitgehend stabil. Die Abluftwerte variierten stärker, regelmäßige Terpenverluste in der Leerkammer waren allerdings nicht erkennbar (s.a. Abb. 8A, B). Vielmehr ergab sich häufig eine positive Bilanz ("Emission"), die auf die Kontamination der Luft durch ausgasende Kammerbestandteile zurückzuführen ist. Dieses erhöhte "Hintergrundrauschen" beeinträchtigte allgemein die Reproduzierbarkeit der Peakquantifizierung. Insbesondere bei β -Pinen kam es zu einer Peaküberlagerung mit einer nicht identifizierten Substanz, die in den Kammern auftrat und die β -Pinen-Messung störte (Abb. 8A, B). Die Menge war jedoch in der Regel gering und in allen Kammern gleich. Nur bei Nebelung kam es zu hohen und unregelmäßigen Mengen, so daß die β -Pinen-Daten von diesen Experimenten verworfen werden mußten.

Insgesamt ging aus allen Messungen hervor, daß die Unterschiede zwischen den Kammern weit geringer waren als die zwischen Zu- und Abluft einer Kammer (Bsp. Abb. 7B). Es wurden daher die Emissionsraten anhand der Abluftwerte der Leerkammer und nicht anhand der Zuluftwerte berechnet.

Die Biomasse in den "Baumkammern" K1 bis K5 hatte keinen oder nur einen geringen Einfluß auf die Stabilität der Monoterpene in den Kammern. Im Mittel war die β -Citronellen-Bilanz in den "Baumkammern" etwas geringer als in der Leerkammer, was auf eine leichte Deposition dieses Fremdterpens an den Baumoberflächen hindeutet (vgl. β -Citronellen "Baumkammer" mit Leerkammer KK6 in Abb. 7, 8A und 8B, ferner Abb. 8C). Wurde die Netto- β -Citronellen-Deposition der "Baumkammern" auf die darin enthaltenen Biomassen umgelegt, ergaben sich Depositionsraten, die ca. um einen Faktor 1000 niedriger lagen als die Emissionsraten. Die ange deutete Deposition wies kaum Gesetzmäßigkeiten auf: Die Bilanzen zeigten weder einen jahreszeitlichen oder tageszeitlichen Rhythmus, noch eine Reaktion auf bestimmte Behandlungen der Bäume wie z.B. Nebelung oder Trockenstreß (Bsp. Abb. 8C). Eine Erhöhung der β -Citronellenbegasung führte zu keinem klareren Bild. In einer Versuchsreihe wurde ein Baum tagesweise mit bis zu 1,3 ppm begast, das ist mehr als das 1000fache der normalen Konzentration. Auch der CO_2 - und H_2O -Gasautausch des Baumes blieben bei dieser extrem hohen Konzentration unverändert.

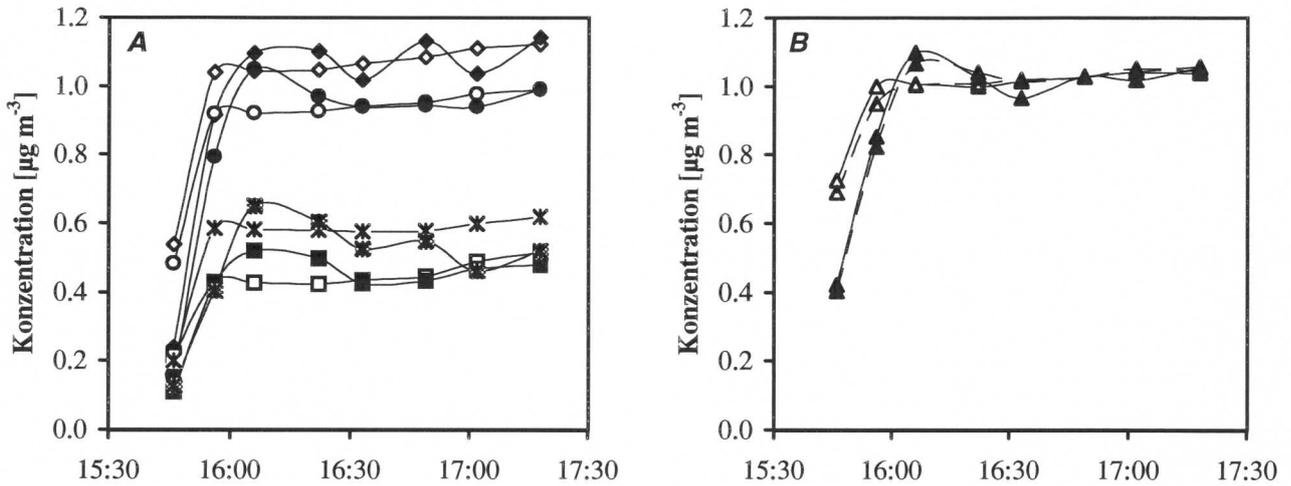
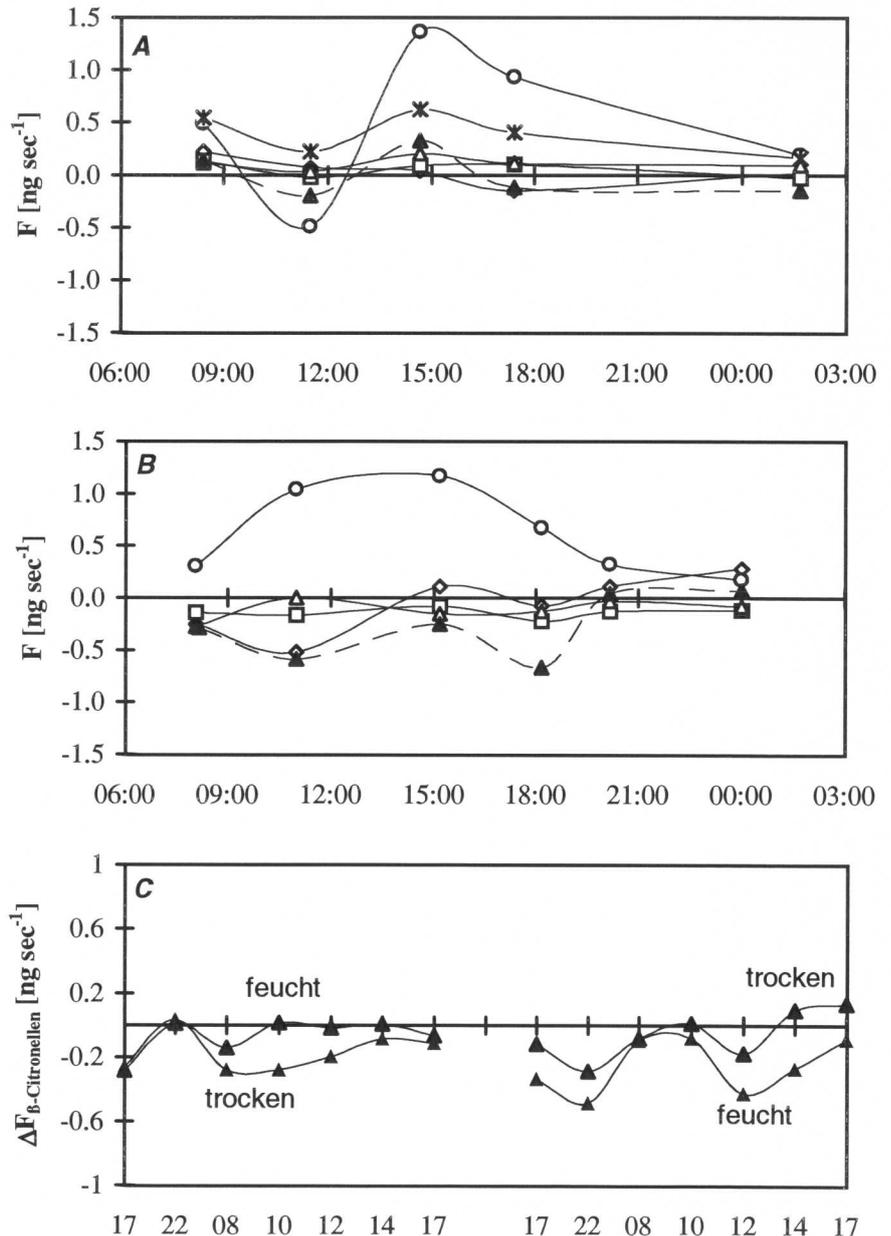


Abb. 7: Verlauf der Monoterpenkonzentrationen in Zuluft (helle Symbole) und Abluft (dunkle Symbole) in den Kammern nach Zuschalten der Terpenbegasung um 15:45 Uhr. Graphik A zeigt den Verlauf von α -Pinen (Rauten), β -Pinen (Kreise), Myrcen (Sternchen) und Limonen (Quadrate) in der Leerkammer KK6. In Graphik B ist der Verlauf von β -Citronellen (Dreiecke) in der Leerkammer KK6 (durchgezogene Linie) und in der Baumkammer PK5 (gestrichelte Linie) dargestellt.

Abb. 8: Kammerbilanzen der begasteten Monoterpene α -Pinen (Rauten), β -Pinen (Kreise), Myrcen (Sternchen), Limonen (Quadrate) und β -Citronellen (Dreiecke) im Tagesverlauf. In A und B sind jeweils die Depositions-Emissions-Effekte F der Leerkammer KK6 (durchgezogene Linien) und einer Fichtenkammer FK1, FK3 (gestrichelte Linien und dunkle Symbole) dargestellt. C zeigt die β -Citronellen-Deposition zweier Baumkammern abzüglich der der Leerkammer ΔF (große Dreiecke: $F_{FK3-KK6}$, kleine Dreiecke: $F_{FK4-KK6}$) unter feuchten (benebelt) und trockenen (unbenebelt) Bedingungen.



3.2. Allgemeines Verhalten der Versuchsbäume in den Meßsystemen

Die Versuchsbäume waren über einen Zeitraum von mindestens 15 Monaten in den Kammern permanent eingebaut. Im Frühjahr 1993 begann der Neuaustrieb (Knospenschieben) bei den Pinien 1 bis 2 Wochen und bei den Fichten 3 bis 4 Wochen nach Einbau in die Kammern Anfang April. Der Austrieb war bei den Fichten Anfang Juni und bei den Pinien Mitte Juli abgeschlossen. Im folgenden Jahr (1994) begann der Austrieb ca. 2 Wochen früher und endete ungefähr 1 Woche früher als im Vorjahr. Bei den Pinien war das Wachstum der Nadeln gegenüber dem Längenwachstum der Achsen um ca. 3 Wochen verzögert. Die Austriebe zeigten keine Anomalitäten in Zweig- oder Nadelmorphologie. Proleptische Austriebe, die im Jugendalter von Fichten vorkommen können (GRUBER 1987), wurden nicht beobachtet. Gegenüber den untersuchten Freilandbäumen in Ispra und Rom begann der Austrieb in den Kammern 2-4 Wochen früher und war früher abgeschlossen. Speziell bei den Freilandpinien in Castelporziano verzögerte sich das Nadelwachstum während des trockenen Sommers. Die Nadelreifung und Sproßverholzung fanden hier erst im Spätsommer statt (BEMA 1995).

Die Bäume in den Kammern zeigten über alle Jahreszeiten eine ausgeprägte Tagesaktivität im CO₂- und H₂O-Gasaustausch. Die im Tagesverlauf erreichten Maxima für CO₂-Assimilation (A) und Transpiration (E) waren im Frühsommer am höchsten und betragen um 2 µmol CO₂ m⁻² s⁻¹ und 0,35 mmol H₂O m⁻² s⁻¹. Im Winter war der Gasaustausch aufgrund der künstlichen Beleuchtung und frostfreien Bedingungen nur auf rund die Hälfte reduziert. Die Tagesspitzen lagen hier bei ca. 1,3 µmol CO₂ m⁻² s⁻¹ und ca. 0,15 mmol H₂O m⁻² s⁻¹. Die entsprechenden Werte für die Wasserdampfleitfähigkeit (gH₂O) bewegten sich zwischen 25 und 50 mmol m⁻² s⁻¹ im Sommer und zwischen 10 und 20 mmol m⁻² s⁻¹ im Winter. Die Nachtwerte schwankten im allgemeinen zwischen 0 und 8 mmol m⁻² s⁻¹. Die Tagesspitzen der Assimilations- und Transpirationsraten waren bei den Pinien etwas höher als bei den Fichten, jedoch erreichten die 24Stunden-Tagessummen durchschnittlich nur 75 Prozent der der Fichten. Unter günstigen Bedingungen assimilierten die Kammerfichten täglich netto ca. ein halbes Millimol CO₂ pro g Nadel Trockengewicht bei einem Wasserverlust von ca. 100 bis 200 mmol H₂O g⁻¹ d⁻¹ (s.a. Tab. 7 in 3.5.2.).

Die Ergebnisse der Freilandmessungen im August an Fichtenzweigen ergaben hinsichtlich der CO₂-Tagesbilanz ca. 2-3fach höhere Tagessummen (1,2 - 1,4 mmol CO₂ g⁻¹ d⁻¹). Dagegen war die tägliche Wasserabgabe von 120 bis 250 mmol H₂O g⁻¹ d⁻¹ nur wenig höher als die sommerliche Transpirationsmenge aus den Gesamtkronen der Kammerfichten. Die zu verschiedenen Jahreszeiten durchgeführten Gaswechselfmessungen an Pinienzweigen in Castelporziano zeigten ähnliche Tagessummen in CO₂ und H₂O wie die Pinien in den Kammern. Die Werte waren in den Monaten Mai und Oktober höher als im Juni und August (s.a. Tab. 7 in 3.5.2.). Im Vergleich zu den Kammern waren die gemessenen Tageshöchstwerte im Freiland bei den Pinienzweigen kaum, hingegen bei den Fichtenzweigen deutlich höher. Die Tagesspitzen lagen um 2,0 - 3,5 µmol m⁻² s⁻¹ (A), 0,3 - 0,4 mmol m⁻² s⁻¹ (E) und 20 - 80 mmol m⁻² s⁻¹ (gH₂O) bei Pinie und um 3,5 - 5,0 µmol m⁻² s⁻¹ (A), 0,4 - 0,9 mmol m⁻² s⁻¹ (E) und 30 - 60 mmol m⁻² s⁻¹ (gH₂O) bei Fichte (s.a. Abb. 23, 25, 28, 30, 32, 34).

Der typische Tagesverlauf des Gasaustausches in den Kammern ist in Abbildung 9 am Beispiel des 4.7.93 dargestellt. Ähnliche Verläufe fanden sich auch bei den Küvettenmessungen im Freiland. Beispiele hierzu sowie weitere Kammermessungen sind im Kapitel 3.5. aufgeführt.

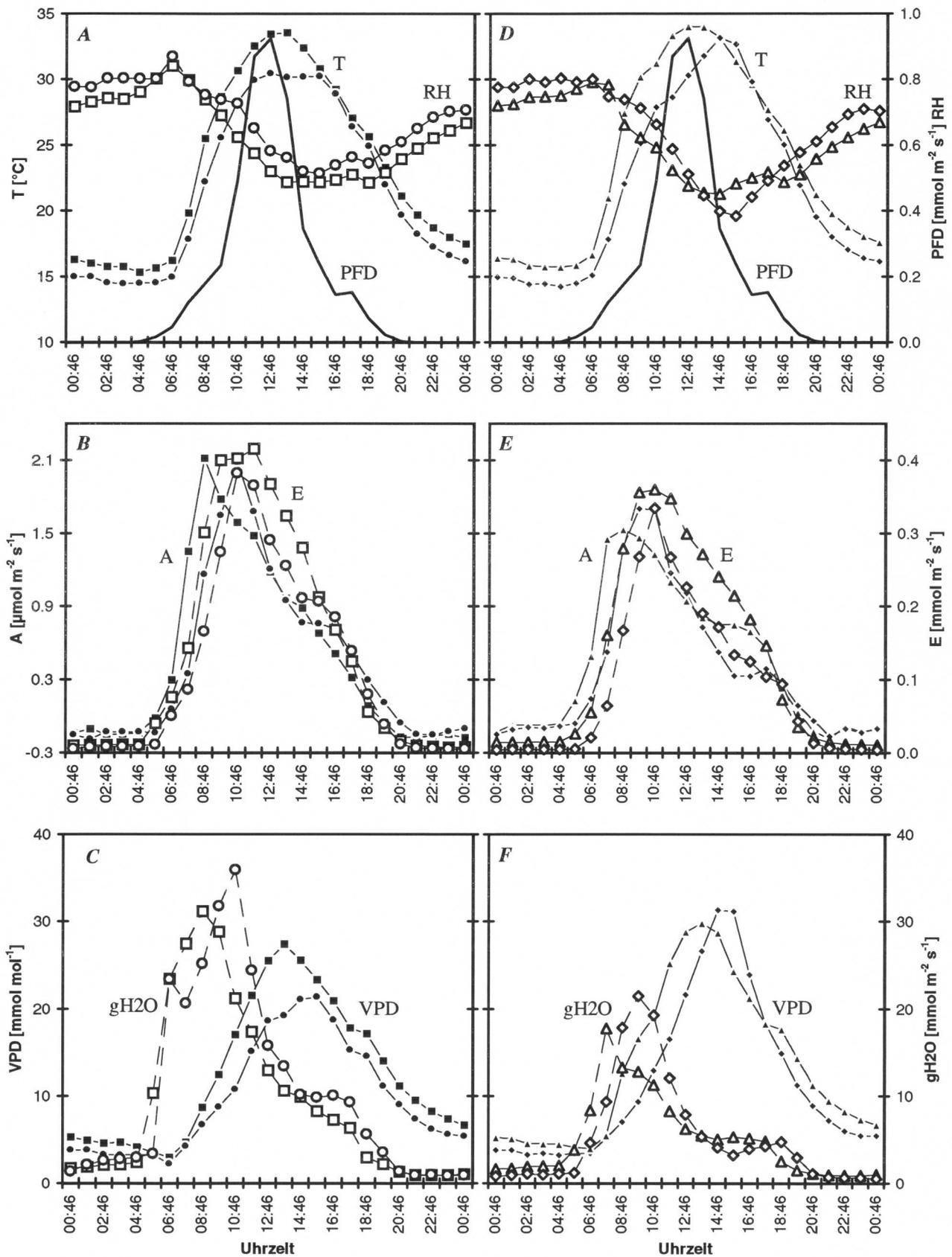


Abb. 9: Tagesverlauf von Klima und Gaswechsel in vier Kammern am 4.7.93.

Linke Reihe (A, B, C): Pinienkammer PK1 (Quadrate) und PK3 (Kreise); rechte Reihe (D, E, F): Fichtenkammer FK2 (Rauten) und FK4 (Dreiecke). A, D: Lufttemperatur (T), relative Feuchte (RH), Kammermittel der Strahlung (PFD); B, E: Netto-CO₂-Assimilation (A), Transpiration (E); C, F: Wasserdampfsättigungsdefizit (VPD), Wasserdampfleitfähigkeit (gH₂O)

Der 4.7.93 war ein wolken- und dunstfreier Sommertag, an dem die Strahlungswerte im Freien bis zu 1,6 und in den Kammern bis zu 0,9 $\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ PFD erreichten. Der Gasaustausch ist charakterisiert durch einen steilen Anstieg am Morgen mit einem kurzfristigen Maximum noch vor Mittag, gefolgt von einem weniger steilen Abfall mit einer undeutlichen Schulter am späten Nachmittag. Beide Baumarten drosselten die Transpiration bei höheren Wasserdampf-sättigungsdefiziten auch bei guter Wasserversorgung. Eine Erholung am Nachmittag, wie sie bei einer kurzfristigen Mittagsdepression zu erwarten wäre, ließ sich kaum beobachten. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß die Eigentranspiration der Bäume die Luftfeuchte der Kammeratmosphäre stark beeinflusst. Beim Schließen oder Öffnen der Stomata in Folge eines gegebenen Wasserdampf-sättigungsdefizites kommt es möglicherweise zu einem Verstärker- oder positiven Rückkopplungseffekt. In der Abbildung läßt sich ferner deutlich erkennen, daß sich die Klimaunterschiede zwischen den Kammern deutlich in Verlauf und Intensität der Gaswechseldaten widerspiegeln. Diese Temperatur- und Beleuchtungsunterschiede ergaben sich aus den unterschiedlichen Kammerpositionen (s. 2.2.3.).

Im Zusammenhang mit dem pflanzlichen Gaswechsel waren die Messungen der Blattemperatur aufschlußreich. Wie mit entsprechenden Versuchen gezeigt werden konnte, war die Temperaturdifferenz zwischen Nadel und Luft unter den durch die Impeller erzeugten Turbulenzen gering ($\leq 0,5$ °C, s.a. Tab. 5). Diese verbleibenden Temperaturunterschiede zeigten nun im Tagesverlauf eine erstaunlich gute negative Korrelation zur Transpiration, was sich durch den Kühlungseffekt bei der Wasserverdunstung erklären läßt. Abbildung 10 zeigt hierzu ein Beispiel.

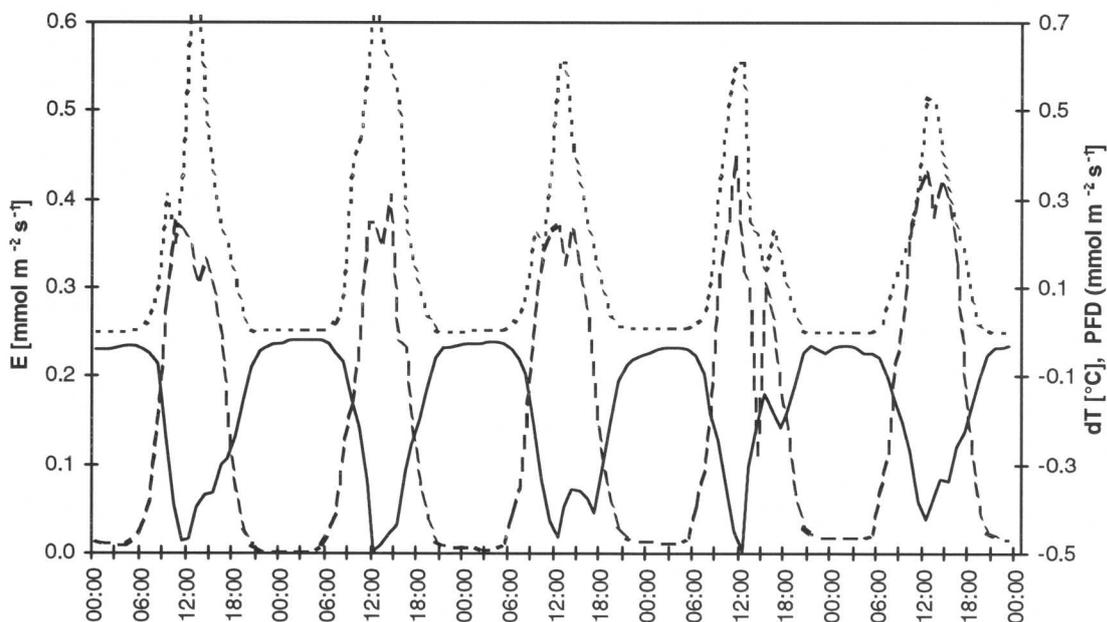


Abb. 10: Wirkung der Transpiration auf die Nadeltemperatur von Pinien in der Kammer PK3. Die Graphik zeigt die Verläufe der Transpiration E (gestrichelte Linie), kammerinterne Strahlung PFD (punktierte Linie) und mittlere Temperaturdifferenz zwischen Nadeln und Luft dT (durchgezogene Linie) über vier Tage vom 11. bis 15.8.93. Unter turbulenten Bedingungen sind die Nadeln im Vergleich zur Luft tagsüber unter Sonneneinstrahlung kühler als nachts.

3.3. Muster und Mengen der Monoterpen-Emissionen

3.3.1. Emissionsspektren

In diesem Kapitel sollen die gesamten Emissionsspektren der untersuchten Baumarten vorgestellt und anhand ausgewählter Chromatogramme veranschaulicht werden. Die Chromatogramme verschaffen nur beispielhaft einen Überblick über die qualitative Zusammensetzung der Emissionen, da diese teils starken zeitlichen Schwankungen unterlagen (Pinie) oder innerhalb der Meßobjekte variierten (Fichte).

Das Emissionsspektrum der Pinien veränderte sich sowohl im Jahresverlauf, als auch im Tagesverlauf während des Sommerhalbjahrs (Hell- und Dunkelemissionen). Abbildung 11 zeigt das Tagesspektrum eines Kammerbaumes (PK5) einmal im Winter (oben) und einmal im Sommer (unten). Das nächtliche Emissionsmuster im Sommer ähnelte dem Tagesspektrum im Winter. Einzige Hauptkomponente der Winteremissionen bzw. Dunkelemissionen im Sommer war Limonen, gefolgt von α -Pinen und Myrcen in deutlich geringeren Mengen. In den sommerlichen Tagesemissionen dominierten neben Limonen noch trans- β -Ocimen und Linalool. Hinzu traten als zusätzliche Nebenkomponten 1,8-Cineol und Sabinen auf. Spurenemissionen wurden ferner von α -Terpineol, cis- β -Ocimen, β -Pinen, α -Thujen, Camphen, α -Phellandren, p-Cymen, γ -Terpinen und Terpinolen registriert. Im Vergleich zu den zeitlichen Änderungen im Emissionsmuster waren die Unterschiede zwischen den Bäumen bzw. Zweigen gering. Die Pinien in Kammer 5 emittierten regelmäßig mehr Linalool und die in Kammer 1 mehr trans- β -Ocimen als jeweils die Bäume der beiden anderen Kammern.

Im Emissionsspektrum der Fichten (Abb. 12) fanden sich als Hauptkomponenten α -Pinen, β -Pinen und Limonen, die zusammen 70 bis 85 Prozent der Gesamtemission ausmachten. In mittleren Mengen wurden 3-Caren, Myrcen und Camphen, teilweise auch 1,8-Cineol, Campher und Bornylacetat emittiert. Als Spurenkomponenten waren Tricyclen, Sabinen, α -Phellandren, α -Terpinen, γ -Terpinen und p-Cymen nachweisbar. Unter bestimmten Bedingungen (s. 3.9.) wurden auch Spuren von Terpinolen, Borneol, Linalool, α -Thujen und α -Terpineol abgegeben. β -Phellandren wurde ebenfalls von den Fichten emittiert, dessen quantitative Bedeutung ließ sich aber aufgrund der schlechten Trennung von Limonen nur schwer einschätzen.

Die Anteile der einzelnen Komponenten variierten nur geringfügig zwischen den "Fichtenkammern". Die aufgeführte Rangordnung blieb grundsätzlich erhalten, extreme jahres- und tageszeitliche Veränderungen des Emissionsmusters, wie bei der Pinie, konnten nicht festgestellt werden. So wurden die drei Hauptkomponenten fast immer in ähnlichen Mengen emittiert. Eine Ausnahme hierzu bilden die Ergebnisse der Freilandmessungen, bei denen hohe α -Pinen- und niedrige β -Pinenanteile gefunden wurden. Insbesondere bei einem Ast der Freilandfichte stellte α -Pinen die alleinige Hauptkomponente dar; der Limonenanteil ist hier wesentlich kleiner und β -Pinen findet sich nur in Spuren (s.a. Abb. 29C). Bemerkenswert ist ferner der auffällig höhere Anteil an oxygenierten und derivatisierten Verbindungen wie Campher und Bornylacetat bei den Kammerbäumen.

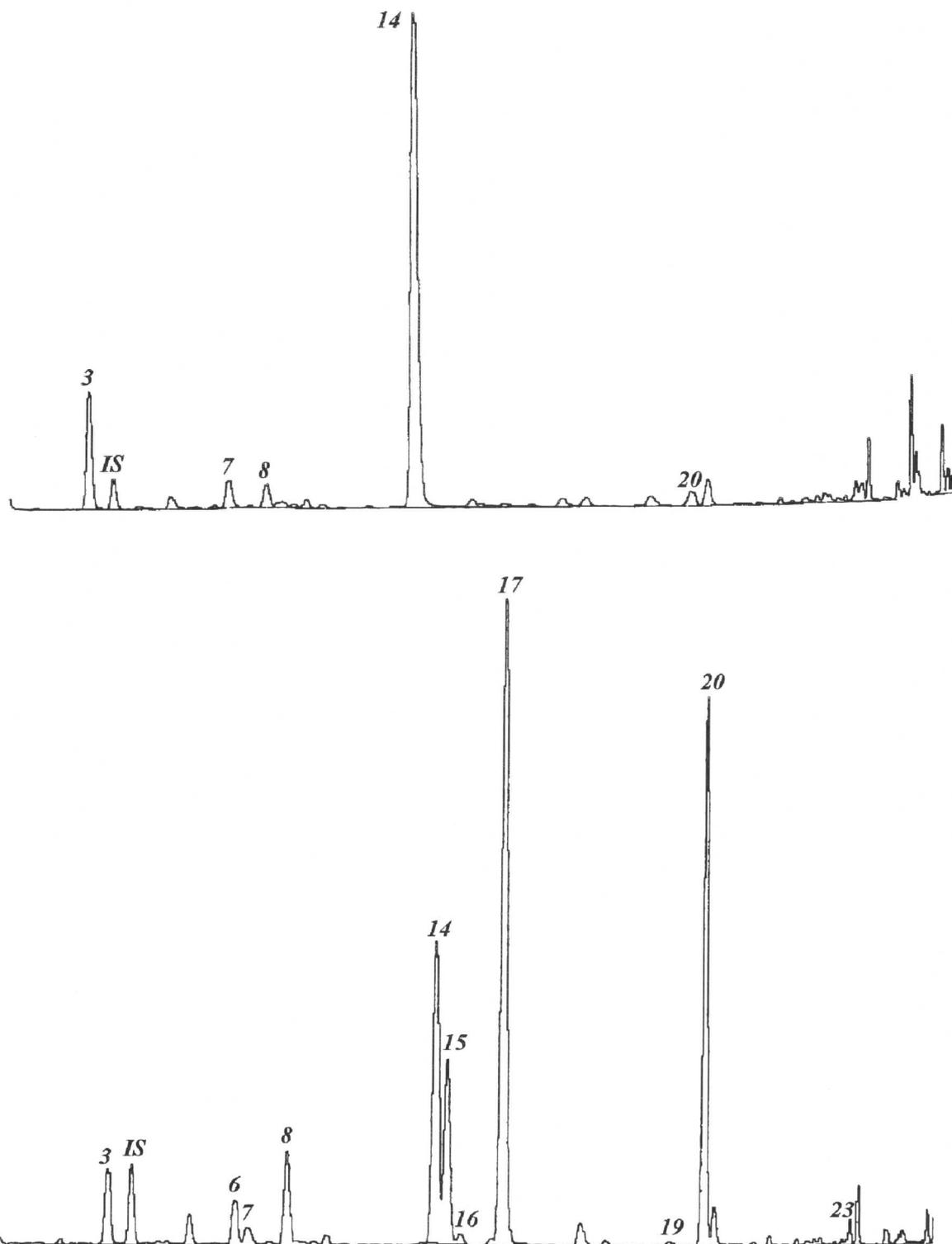


Abb. 11: Das Emissionsspektrum einer Kammerpinie zu verschiedenen Jahreszeiten: Die beiden Chromatogramme zeigen das vom selben Baum und zur selben Tageszeit emittierte Terpenmuster einmal im Winter (oberes Chromatogramm) und einmal im Sommer (unteres Chromatogramm) (Kammer PK5: 29.5.93 um 14:30 Uhr und 7.12.93 um 13:30 Uhr). Die Peaks der emittierten Monoterpene sind wie folgt nummeriert: 3 α -Pinen, 5 Camphen, 6 Sabinen, 7 β -Pinen, 8 Myrcen, 14 Limonen, 15 1,8-Cineol, 16 cis- β -Ocimen, 17 trans- β -Ocimen, 18 γ -Terpinen, 19 Terpinolen, 20 Linalool, 23 α -Terpineol, IS β -Citronellen (interner Standard)

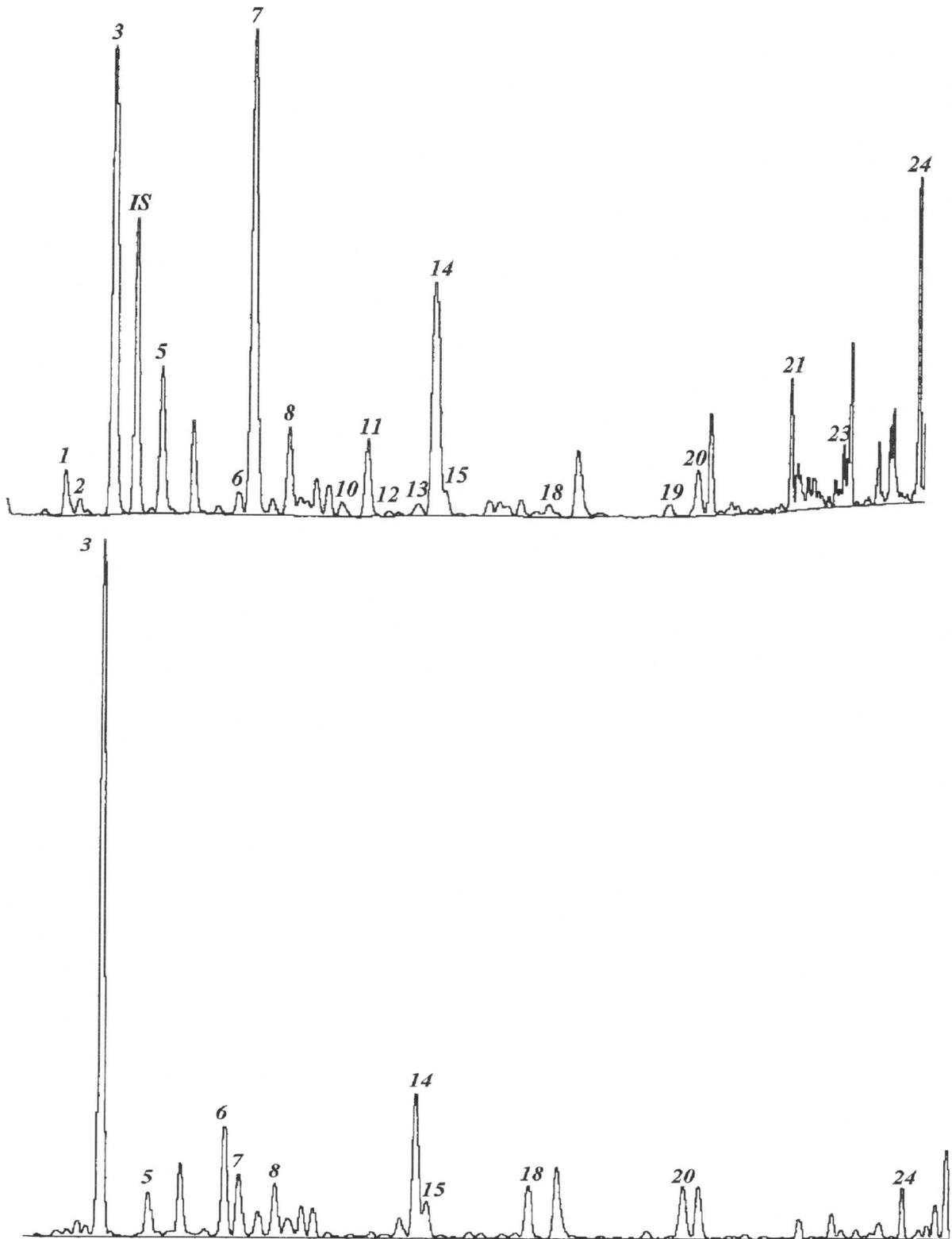


Abb. 12: Das Emissionsspektrum der Gesamtkrone einer 10jährigen Klonfichte (oben) und eines Fichtenastes einer adulten Freilandfichte (unten). Das obere Chromatogramm entstammt einer Luftprobe von Kammer FK4 am 29.5.93 um 14:30 Uhr, das untere zeigt eine Probe aus einer Astküvette an einer adulten Fichte im Freiland am 13.7.94 um 14:30 Uhr. Die Peaks der emittierten Monoterpene sind wie folgt numeriert: 1 Tricyclen, 2 α -Thujen, 3 α -Pinen, 5 Camphen, 6 Sabinen, 7 β -Pinen, 8 Myrcen, 10 α -Phellandren, 13 p-Cymen, 14 Limonen+ β -Phellandren, 15 1,8-Cineol, 18 γ -Terpinen, 19 Terpinolen, 20 Linalool, 21 Campher, 23 α -Terpineol, 24 Bornylacetat, IS β -Citronellen (interner Standard)

Bei den Untersuchungen zum Einfluß der Installation von Ästen in Küvetten auf die Monoterpenabgabe (s. 3.9.) wurden noch die Emissionen von Steineiche (*Quercus ilex*) und drei anderen Kiefernarten (*Pinus halepensis*, *Pinus pinaster*, *Pinus sylvestris*) untersucht. In Abbildung 13 sind die Emissionsspektren der drei Kiefern dargestellt. Ein Chromatogramm der Monoterpenemissionen von *Quercus ilex* findet sich in STAUDT ET AL. (1993). Die Chromatogramme in Abbildung 13 stammen von Messungen, die jeweils an einem Sämling über zwei Tage durchgeführt wurden. Bei allen drei Arten stellte α -Pinen eine Hauptkomponente dar. Quantitativ wichtig waren noch Limonen, β -Pinen, Myrcen und 3-Caren.

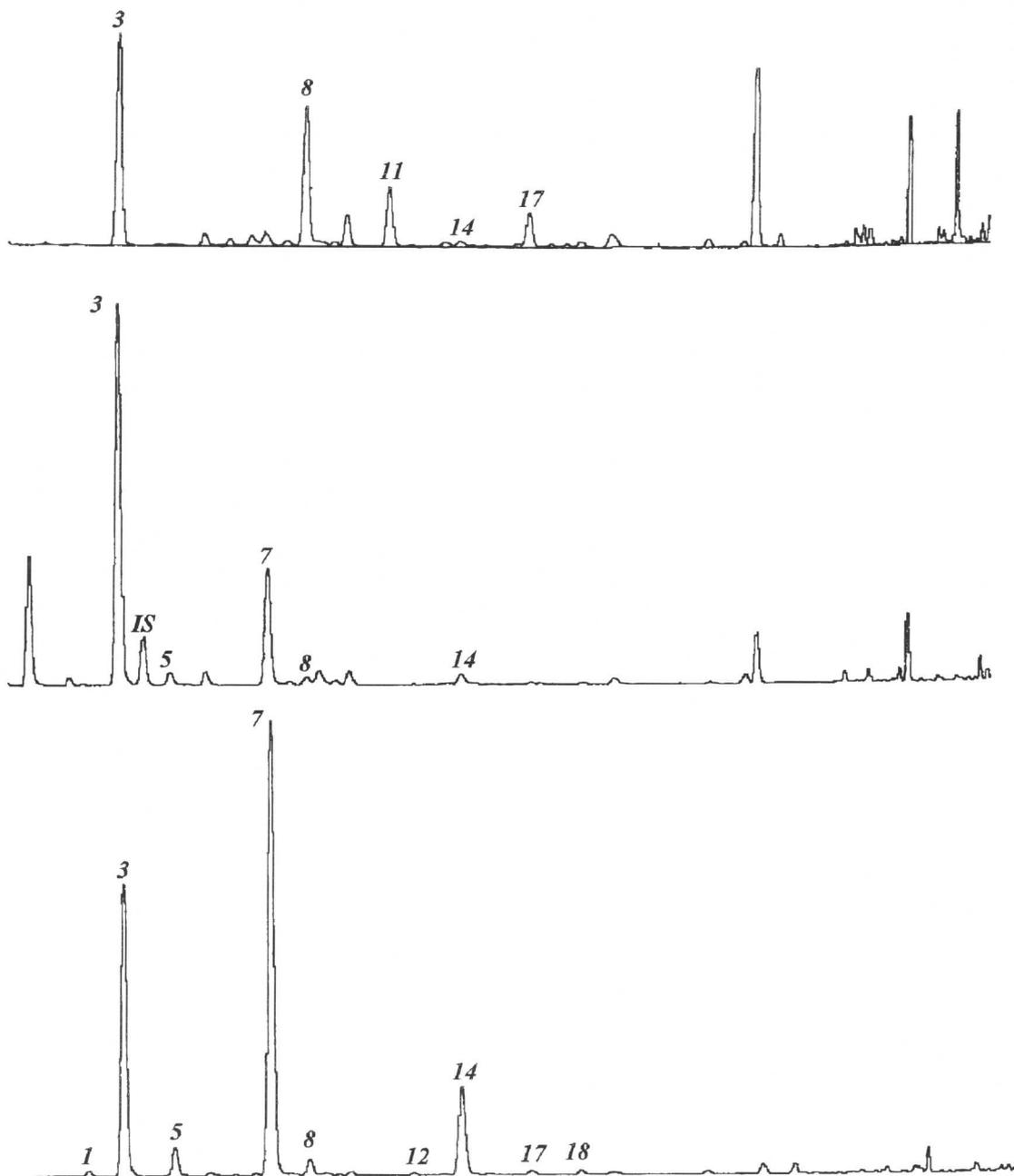


Abb. 13: Die Emissionsspektren von Jungbäumen dreier verschiedener Kiefernarten: *Pinus halepensis* (oben), gemessen am 24.7. um 9:30 Uhr; *Pinus pinaster* (Mitte), gemessen am 16.8. um 15:00 Uhr; *Pinus sylvestris* (unten), gemessen am 12.12. um 14:00 Uhr. Die Peaks der emittierten Monoterpene sind wie folgt nummeriert: 1 Tricyclen, 3 α -Pinen, 5 Camphen, 7 β -Pinen, 8 Myrcen, 11 3-Caren, 12 α -Terpinen, 14 Limonen, 17 trans- β -Ocimen, 18 γ -Terpinen, IS β -Citronellen (interner Standard)

3.3.2. Größenordnungen der Emissionsmengen und Intraspecies-Variabilität

Die folgenden Angaben geben einen Überblick über die beobachteten Abgabemengen und beziehen sich weitgehend auf die in den Kapiteln 3.5., 3.6. sowie 3.4. beschriebenen Emissionsdaten. Bezüglich des Verfahrens der Temperaturbereinigung der Emissionen (= Bezug auf eine Standardtemperatur von 30 °C) sei auf das Kapitel 3.5.4. verwiesen.

Bei den Kammerbäumen lagen die maximalen Abgabemengen, die unter normalen ungestörten Bedingungen beobachtet wurden, bei den Pinien zwischen 1,5 und 2,0 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (40 - 60 $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$) und bei den Fichten zwischen 0,6 und 0,9 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (10 - 15 $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Die auf 30 °C temperaturbereinigten Tageshöchstmissionen im Sommerhalbjahr schwankten zwischen 1,0 und 1,5 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Pinien) und zwischen 0,15 und 0,5 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Fichten). Im Winter lagen die Werte niedriger (s. 3.6.).

Küvettenmessungen im Gewächshaus an anderen Topfpflanzen der selben Baumarten ergaben ähnliche Größenordnungen (s. 3.4.). Im Rahmen der Freilandmessungen an Fichte wurde auch eine aus der Kammer demontierte Klonfichte (FK4) im Freiland aufgestellt und deren Emissionen im Tagesverlauf mit einer Astküvette untersucht. Die 30°C-Tagesemissionen lagen zwischen 0,2 - 0,3 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ und waren damit ähnlich den zuvor in der Kammer gemessenen Emissionsraten der Gesamtkrone. Sehr viel höhere Emissionsraten fanden sich hingegen an adulten Freilandbäumen. Die beiden Äste der Freilandfichte emittierten Tagesspitzen von 2,0 bis 7,5 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (50 - 200 $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Die 30°C-Emissionsraten variierten hierbei zwischen 0,6 und 3,0 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$. Noch größere Mengen emittierten die Äste der Pinien in Castelporziano: Bei Temperaturen um 40 °C wurden im Juni und August Extremwerte von bis zu 30 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (900 $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$) gemessen. Die Tagesmaxima in Mai und Oktober lagen mit 1,4 - 3,0 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (40 - 80 $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$) deutlich niedriger. Die 30°C-Emissionsraten von Tagesmessungen schwankten zwischen 2,0 und 3,5 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ in Mai und Oktober und zwischen 7 und 15 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ in Juni und August. Die quantitativen Unterschiede der Sommeremissionen von Kammer- und Freilandbäumen sind nochmals in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tab. 6: Tageshöchstmissionen F_{max} und 30°C-temperaturbereinigte Emissionsraten F_{30} im Sommer unter günstigen Wetterbedingungen.

	<i>Pinus pinea</i>		<i>Picea abies</i>	
	Kammern	Freiland	Kammern	Freiland
F_{max} ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	1,5 - 2,0	8-30	0,6 - 0,9	2,0 - 7,5
F_{30} ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	1,0 - 1,5	7 - 15	0,15 - 0,5	0,6 - 3,0

Die Unterschiede zwischen den Kammerparallelen einer Baumart waren im Mittel gering, wiesen aber starke periodische und teilweise asynchrone Schwankungen auf. Zum Beispiel waren die 30°C-Emissionsraten der Fichte FK4 von Januar bis März ungefähr doppelt, aber in den darauffolgenden Monaten nur ca. halb so hoch wie die der Fichte FK2 (vgl.a. Abb. 40 und 41). Ähnliche Beobachtungen konnten auch bei den "Pinienkammern" gemacht werden. Über einzelne Meßperioden differierten die Parallelen sogar bis zu einem Faktor 4 (vgl.a. Abb. 42 und 43). Im Jahresdurchschnitt jedoch variierten die 30°C-Tages-Emissionsraten zwischen den Fichten bzw. den Pinien nur um 20 und 30 Prozent.

Bei den Freilandpinien wurden einige Vergleichsmessungen zwischen zwei ähnlich exponierten Ästen eines Baumes oder zweier benachbarter, gleichaltriger Bäume durchgeführt. Die Unterschiede in den temperaturbereinigten Emissionsraten waren zwischen zwei benachbarten Ästen desselben Baumes nicht geringer als zwischen Ästen zweier Bäume. In beiden Fällen variierten die Parallelen im Mittel um den Faktor 2, wobei die Spannweiten zwischen 1 und 4,5 lagen. Bei den Messungen an der Freilandfichte wurden in einem Tagesgang zwei unmittelbar benachbarte Äste parallel gemessen. Die Emissionsraten differierten ca. um einen Faktor 3 (s.a. Abb. 28 u. 29).

In Castelporziano wurden die Emissionen eines stark blühenden Pinienzweiges, der beachtliche Mengen an Pollen während der Umschließung freigab, parallel zu einem nichtblühenden Zweig gemessen. Es fanden sich keine auffälligen quantitativen oder qualitativen Unterschiede. Im Frühjahr 93 und 94 blühten auch einige Pinien in den Kammern. Zusammenhänge zu Veränderungen in den Emissionen wurden dabei nicht erkennbar. Die Fichten kamen in den Kammern nicht zur Blüte.

Abschließend seien noch die Abgabemengen der Jungpflanzen von *Pinus halepensis*, *Pinus pinaster* und *Pinus sylvestris* erwähnt. Von den Emissionen dieser drei Kiefernarten, die jeweils nur an einem Exemplar über 48 Stunden gemessen wurden, fanden sich während des zweiten Meßtages 30°C-Emissionsraten von ungefähr $1 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ für Aleppo- und Strandkiefer und mehr als $6 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ für den Sämling der Waldkiefer (s.a. Abb. 58).

3.4. Spezielle Untersuchungen zum Einfluß von Temperatur und Licht auf die Monoterpenemission während des Winters im Gewächshaus

Während des Winters konnten im Gewächshaus wegen der ständigen Beschattung und den allgemein tiefen Temperaturen begrenzt Messungen unter definierten Bedingungen durchgeführt werden. Die Untersuchungen erfolgten mit Astküvetten an Topfpflanzen und mit den Kammern selbst, die mit den jeweiligen Versuchsbäumen bestückt waren. Die Einstellung der Temperatur- und Strahlungswerte wurde durch externes Beheizen, Kühlen (Ventilieren) und künstliche Beleuchtung der Küvetten bzw. Kammern erreicht. Das Klima in den Küvetten war aufgrund der geringeren Dimensionen wesentlich besser kontrollierbar als in den Kammern. Die Untersuchungen in Küvetten umfaßten daher auch einen größeren Licht- und Temperaturbereich. Ferner ließ sich die Luftfeuchte in den Küvetten durch den Einbau einer regelbaren Luftbefeuchtung in den Zuluftweg (Bypass mit Waschflasche) beeinflussen. Sie wurde während aller Messungen in einem Bereich von 65 bis 85 Prozent gehalten.

Zielsetzung der kontrollierten Messungen an den Küvetten war die Überprüfung, ob und in welcher Weise die Monoterpenabgabe temperaturabhängig ist. Zusätzlich wurde untersucht, ob die Strahlung eine kurzfristige Änderung der Emission bewirken kann. Die semi-kontrollierten Messungen an den Kammern dienten dazu, die Übertragbarkeit der Küvettenergebnisse auf die eigentlichen Versuchsbäume zu prüfen.

3.4.1. Untersuchungen unter kontrollierten Bedingungen an Topfpflanzen

3.4.1.1. Versuchsbeschreibung

Die Untersuchungen erfolgten an Fichte im Februar und an Pinie im Januar und im März. Der eingebaute Kronenteil blieb während der jeweiligen Meßperiode stets in den Küvetten und wurde mit ca. $450 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ PFD für 6 bzw. 7 Stunden pro Tag beleuchtet.

Bei beiden Baumarten sanken die Emissionen im Verlauf der Meßperioden langsam ab, wodurch sich eine größere Streuung der Meßdaten pro Behandlung ergab. Insbesondere bei der Pinie war diese Langzeitveränderung so ausgeprägt, daß Teile des Untersuchungsprogrammes in einer zweiten Versuchsreihe (März) wiederholt werden mußten. Hierbei wurde auch die Langzeitveränderung untersucht.

Von jeder Behandlung wurden mindestens drei Wiederholungen gemacht. Die Temperaturabhängigkeit wurde in 5°C-Schritten zwischen 10 und 35 °C (Fichte) bzw. zwischen 15 und 40 °C (Pinie) bei einer PFD von ca. $450 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ gemessen. Der Lichteinfluß wurde durch Zuschalten von drei Lampen untersucht, wodurch vier unterschiedliche Strahlungsstärken (PFD ca. 0, 90, 450, $750 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bei einer konstanten Temperatur (20 °C bei Fichte und 25 °C bei Pinie) erzeugt werden konnten.

Zusätzlich wurde die Reaktion einer dunkeladaptierten Pflanze auf eine zweistündige Lichtexposition bei einer konstanten Temperatur von 20 °C verfolgt. In den folgenden Ausführungen werden nur die Ergebnisse der drei wichtigsten Monoterpene dargestellt, die ca. 80 % der jeweiligen Gesamtemissionen ausmachten.

3.4.1.2. Temperatur

Die Abbildungen 14 und 15 zeigen die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit. Die Emissionen stiegen bei beiden Arten exponentiell mit Zunahme der Temperatur an (Abb. 14A, C). Transpiration und CO_2 -Assimilation stagnierten bzw. sanken jenseits von 25 °C (Abb. 14B, D). In Abbildung 15 ist der natürliche Logarithmus der Emissionsraten gegen die Temperatur aufgetragen. Der logarithmisch-lineare Zusammenhang wurde insbesondere bei der Fichte mit hohen Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,99$ deutlich (Abb. 15B). Die Meßpunkte bei Pinie streuen etwas stärker um die Regressionsgerade ($R^2 = 0,92$ bis $0,94$), wobei sich ein Rückgang der Emissionszunahme bei hohen Temperaturen andeutete (Abb. 15B).

Die gefundenen Steigungen ($s = \text{dln}F \text{ d}T^{-1}$, s. Gleichung [1] in 1.5.) waren bei allen Terpenen gleich (ca. 0,1). Nur bei den α -Pinenemissionen der Pinie fiel die Steigung mit einem Wert von $s = 0,12$ etwas höher aus, unterschied sich aber nicht signifikant von den beiden anderen (95%-Niveau).

Ergänzende Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit in Dunkelheit ergaben keine gegensätzlichen Ergebnisse.

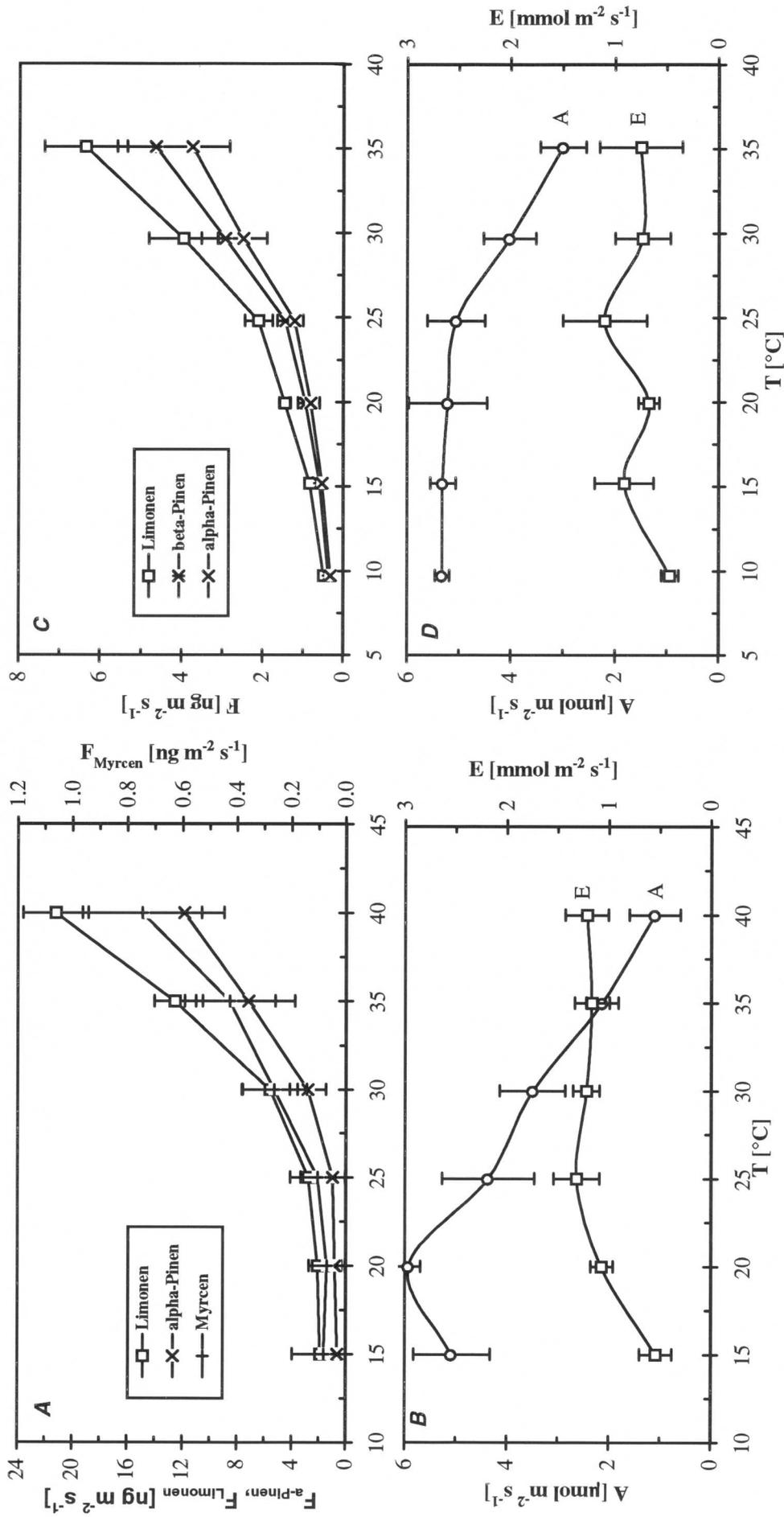


Abb. 14: Einfluß der Temperatur auf Monoterpenemissionen F (A, C), Transpiration E und Photosynthese A (B, D) von Pinie (A, B) und Fichte (C, D) bei konstantem Licht (PPFD: $450 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Fehlerbalken sind die Standardabweichungen des Mittelwertes aus 3-4 Wiederholungen.

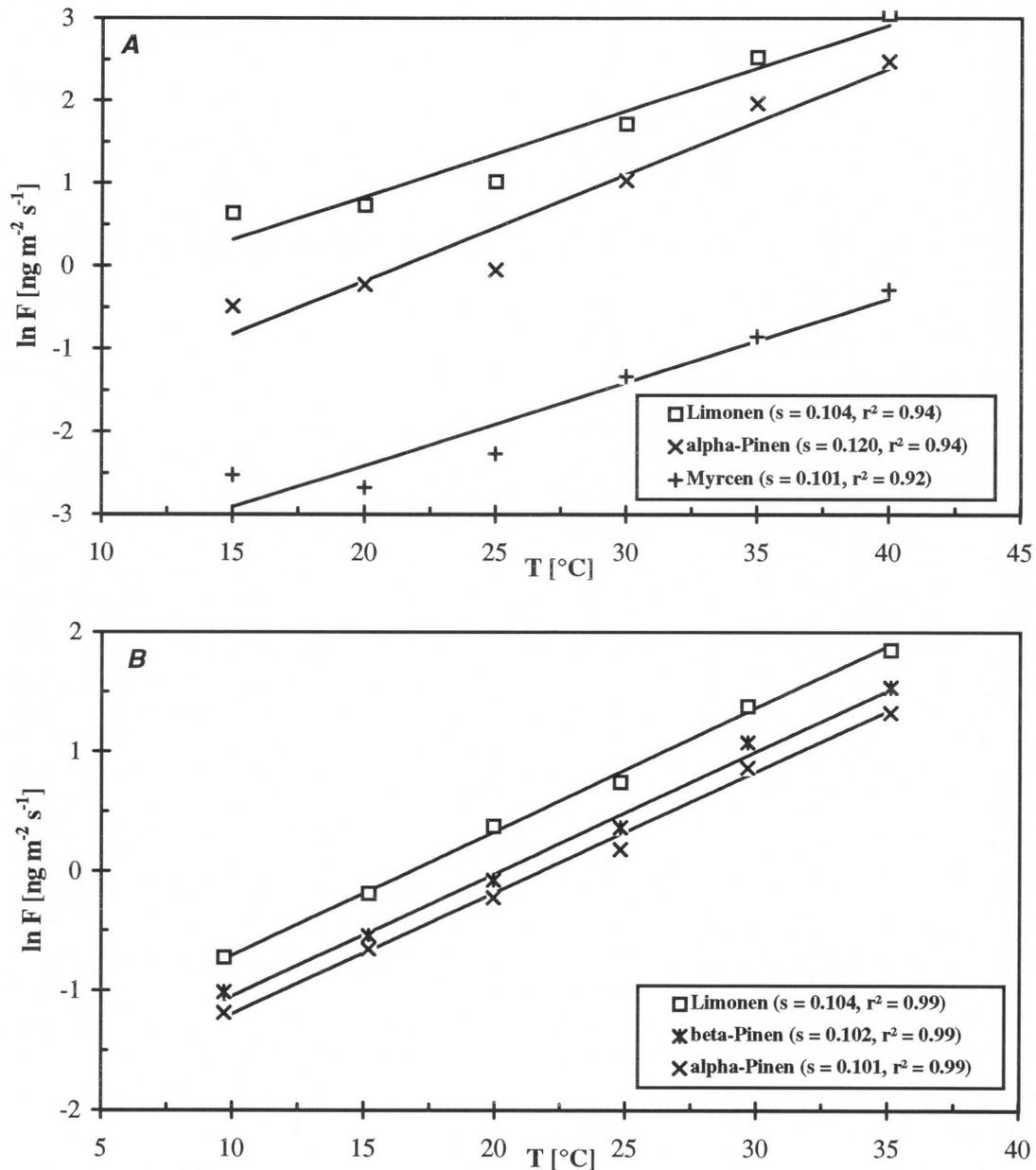


Abb. 15: Temperaturabhängigkeit der Monoterpenemissionen von Pinie (A) und Fichte (B). Die Symbole zeigen den natürlichen Logarithmus der Mittelwerte ($n = 3-4$) aus Emissionsmessungen bei definierten Temperaturen unter kontrollierten Licht- und Feuchtebedingungen (PFD: $450 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, RH: 65-85 %). Die Linien sind die Regressionsgeraden, deren Steigungen s und Korrelationskoeffizienten r^2 in der Legende in Klammern aufgeführt sind.

3.4.1.3. Strahlung

Ein deutlicher Einfluß der Strahlung auf die Emission konnte anhand der Messungen bei vier verschiedenen Beleuchtungsstärken nicht festgestellt werden (Abb. 16). Während die Assimilationsraten erwartungsgemäß mit Zunahme der Strahlung anstiegen, blieben die Emissionsraten weitgehend konstant. Die Emissionsraten streuten wiederum stärker bei Pinie als bei Fichte.

Die Ergebnisse aus dem Versuch zur Dunkel-Hell-Dunkel-Dynamik bestätigten dies (Abb. 17): Die Emissionen der verdunkelten Bäume zeigten keine oder nur sehr schwache Reaktionen auf eine abrupte Strahlungsänderung. Die Photosyntheseraten wiederum folgten der zweistündigen Belichtungsphase deutlich und mit nur geringer Verzögerung. Die Blattleitfähigkeit (nicht abgebildet) reagierte ebenfalls stark auf die Beleuchtungsverhältnisse.

Bezüglich der Transpiration und Blattleitfähigkeit ging aus allen Versuchen hervor, daß die Wasserabgabe der Pinie stärker auf die verschiedenen Behandlungen reagierte als die Fichte.

3.4.1.4. Kontinuierliche Abnahme der Emissionsraten

Zur Beobachtung der Langzeitveränderung wurde die Monoterpenabgabe einer Pinie über vier Wochen verfolgt (Abb. 18). Die Küvette blieb nach Einbau des Bäumchens am 1. März zunächst für fünf Tage unbeleuchtet und unbeheizt, um die durch die mechanische Belastung auftretenden überhöhten Emissionen abklingen zu lassen (s. 3.9.). Am sechsten Tag nach Installation (7.3.) wurde künstliches Tageslicht wie gewöhnlich appliziert und die Emissionen alle zwei bis drei Tage während der Mittagszeit bei konstanter Temperatur (25 °C) gemessen.

Die Monoterpenabgabe erreichte am zweiten Tag nach Zuschalten der Beleuchtung ein Maximum von ca. $40 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Abb. 18B). Danach fielen die Werte asymptotisch ab und näherten sich zunehmend einem Minimum von ca. $5 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Assimilation und Transpiration zeigten keinen entsprechenden Verlauf (Abb. 18C). Die einzelnen Terpene verhielten sich unterschiedlich. Die kontinuierliche Abnahme wurde vor allem durch einen Rückgang der Limonenabgabe verursacht. Die α -Pinen-Emission verringerte sich dagegen nur wenig. Ihr relativer Anteil erhöhte sich im Verlauf der Meßperiode von weniger als 10 % auf über 25 %, während der Anteil von Limonen im gleichem Maße zurückging.

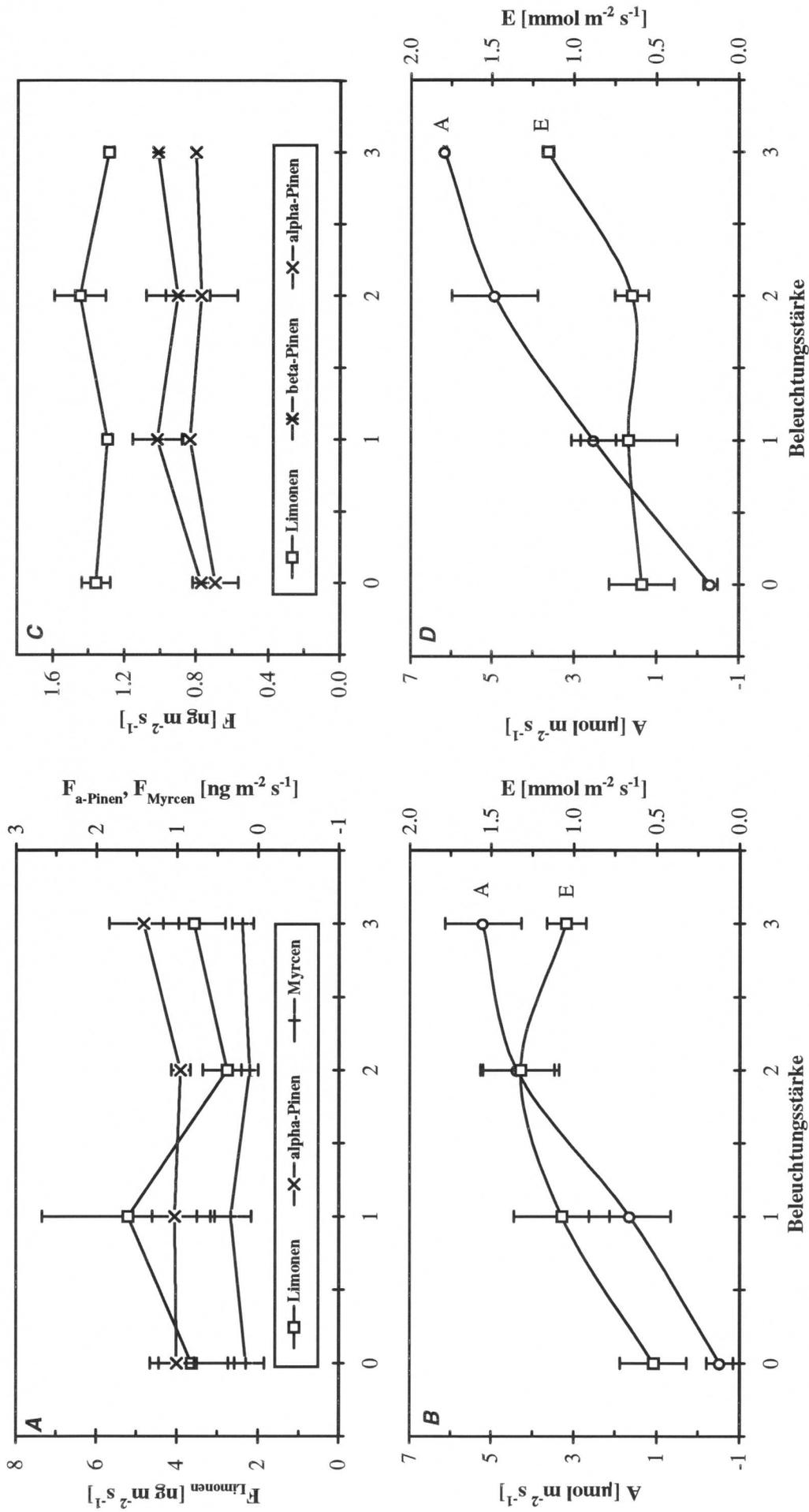


Abb. 16: Einfluß der Beleuchtungsstärke (ca. 0, 90, 450 und 750 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ PFD) auf Monoterpenemissionen F (A, C), Transpiration E und Photosynthese A (B, D) von Pinie (A, B) und Fichte (C, D) bei konstanter Temperatur (20 °C und 25°C). Fehlerbalken sind die Standardabweichungen des Mittelwertes aus 3-4 Wiederholungen.

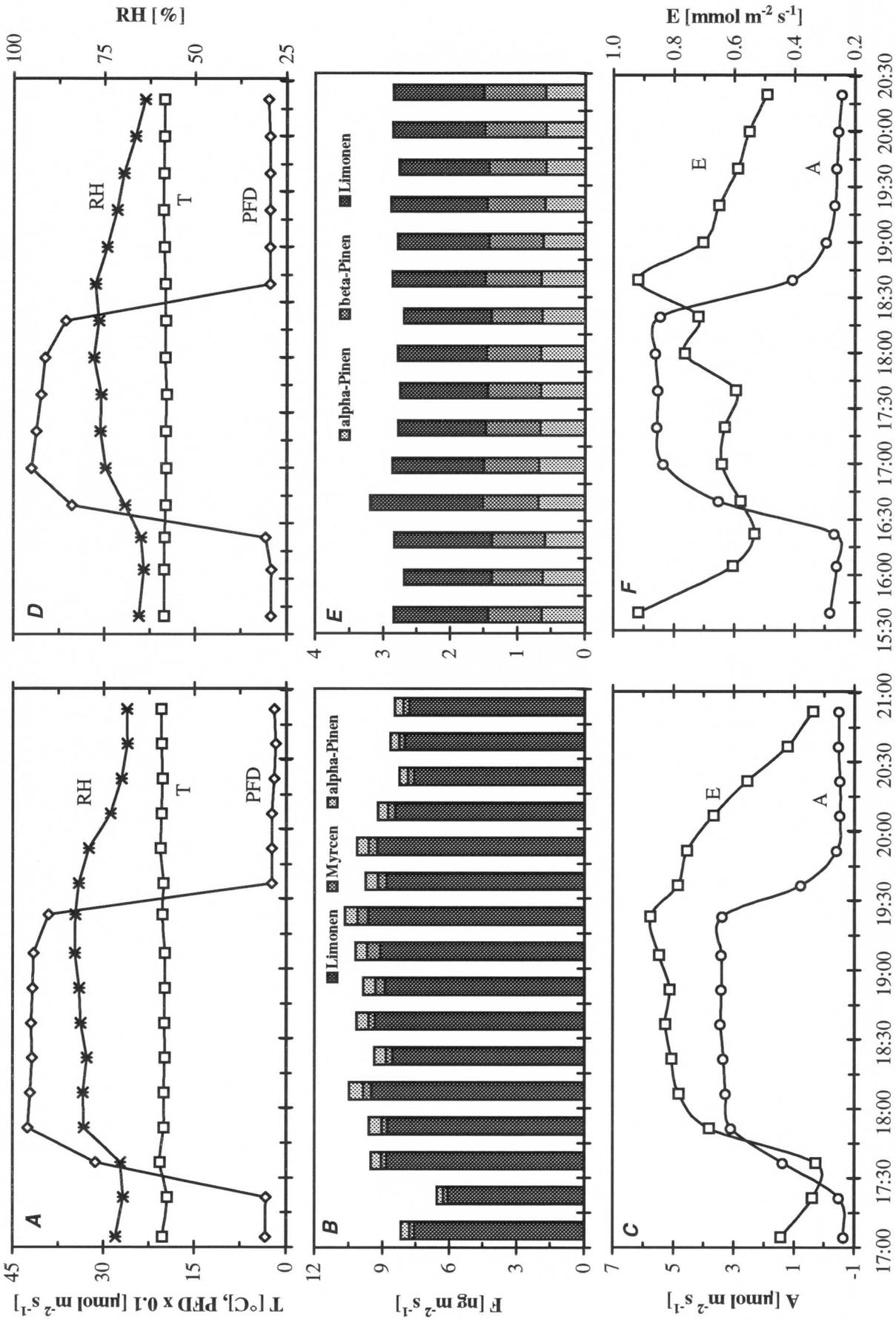


Abb. 17: Wirkung einer 2stündigen Lichtexposition auf Monoterpenemissionen F (B, E), Assimilation A und Transpiration E (C, F) von Pinie (A, B, C) und Fichte (D, E, F) bei konstanter Temperatur. Bild A und D zeigt den Verlauf der Strahlung PFD, Temperatur T und relativen Luftfeuchte RH.

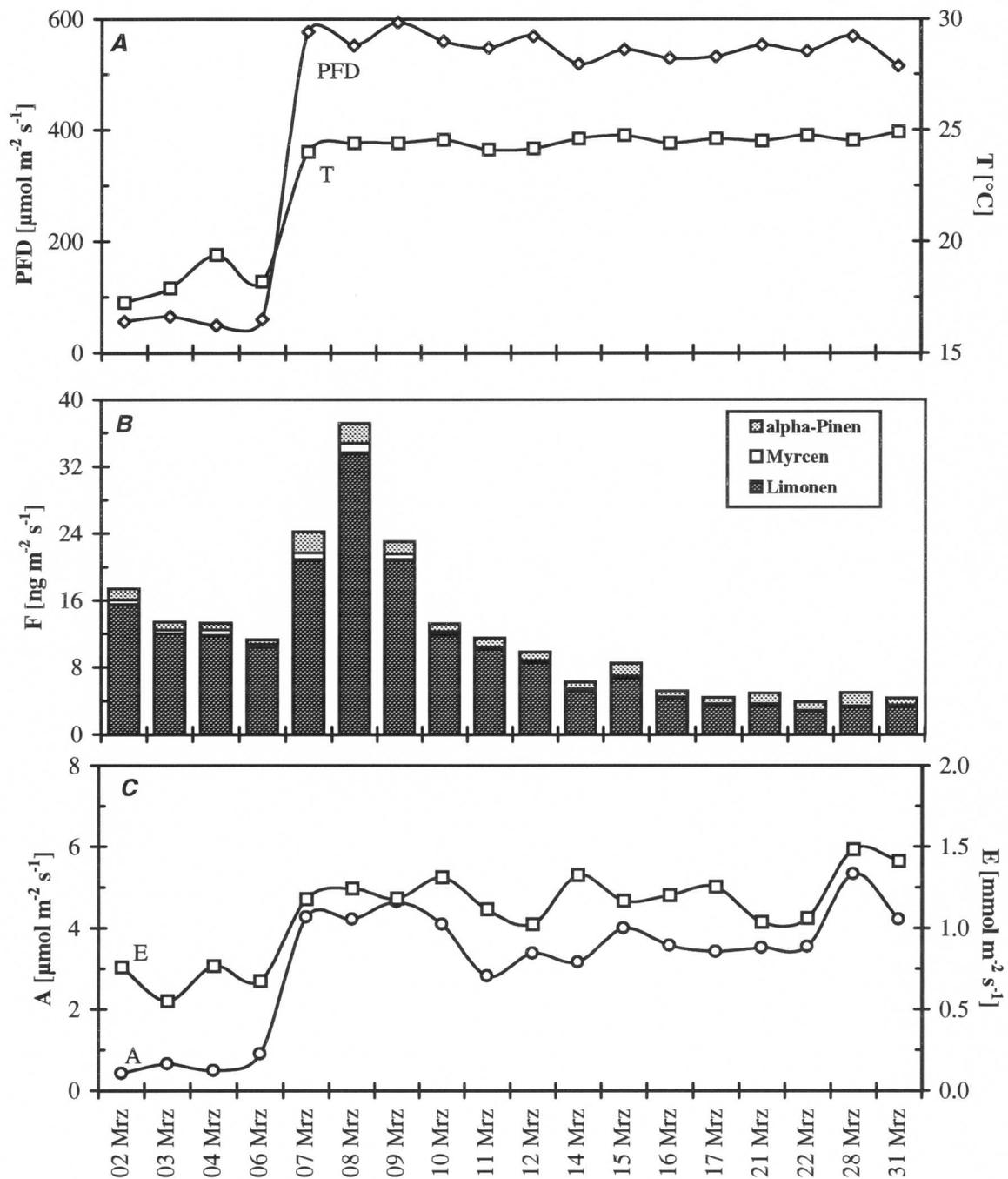


Abb. 18: Entwicklung der Monoterpenemissionen F (B), CO_2 -Assimilation A und Transpiration E (C) eines Piniensämlings während einer einmonatigen Umschließung im März. Die Gaswechsellkuvette wurde am 1.3. installiert und ab dem 6.3. tagsüber mit ca. $550 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ PFD beleuchtet und während den Meßzeiten auf einer Temperatur T von ca. 25°C gehalten (A).

3.4.2. Untersuchungen unter semikontrollierten Bedingungen an den Kammerbäumen

3.4.2.1. Versuchsbeschreibung

Aufgrund der ständigen Beschattung und den allgemein tiefen Temperaturen konnten im Winter mit Hilfe der Gewächshausheizung und der Kammerbeleuchtung im begrenzten Umfang Messungen unter konstanten Bedingungen durchgeführt werden. Die Temperaturabhängigkeit wurde wiederum in 5°C-Schritten getestet. Zwei Lichtstärkestufen (ohne und mit zusätzlicher Beleuchtung) wurden bei einer konstanten Temperatur zwischen ca. 10 und 25 °C appliziert. Tiefere Temperaturen (5 °C) konnten bei angeschalteter Beleuchtung wegen der Abwärme der Lampen nicht erreicht werden. Für höhere Temperaturen (30 °C) bei ausgeschalteter Beleuchtung war wiederum die Leistung der Heizung unzureichend.

Die Messungen wurden in der Versuchsperiode 93/94 von Mitte Januar bis Anfang März gleichzeitig an vier Kammern durchgeführt (PK1, FK2, PK3, FK4). Die Temperaturen blieben während der Messungen stets um $\pm 0,5$ °C konstant, wichen aber in den einzelnen Kammern aufgrund der Standortunterschiede von den angestrebten Sollwerten 10, 15, 20, und 25 °C mehr oder minder ab. Pro Behandlung (insgesamt 8) wurden mindesten drei Wiederholungen gemacht. In der Versuchsperiode 1 (92/93) fanden die Untersuchungen im Januar statt, wobei keine Wiederholungsmessungen gemacht wurden.

Zur Überprüfung des Einflusses der Temperatur bzw. der Strahlung wurden die Datensätze in die zwei Lichtklassen bzw. in die fünf Temperaturklassen aufgeteilt und jeweils gegen die Temperaturwerte bzw. Strahlungswerte aufgetragen.

3.4.2.2. Fichte (Kammern FK2 und FK4)

Die Wirkung der Temperatur auf die Emission der drei Hauptkomponenten α -Pinen, β -Pinen und Limonen ist in Abbildung 19 dargestellt. In den Graphiken sind die Werte beider Lichtklassen vereinigt. Der logarithmisch-lineare Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Emission ist klar erkennbar. Die Steigungen sind für die einzelnen Terpene einer Kammer gleich, jedoch treten zwischen den beiden Kammern Unterschiede auf. Für α -Pinen und β -Pinen sind die Unterschiede auf dem 95%-Niveau signifikant.

Abbildung 20 zeigt die gleichen Ergebnisse aufgetragen nach der Strahlung PFD. Die Verteilung der Meßpunkte in den einzelnen Temperaturklassen weisen keinen klaren Zusammenhang zur Lichtstärke auf.

Die Ergebnisse der Messungen an den "Fichtenkammern" 1 bis 5 aus der Versuchsperiode 92/93 bestätigten die Befunde (nicht abgebildet). Ein Einfluß des Lichtes war nicht erkenntlich, hingegen war der der Temperatur eindeutig. Die Steigungen (s) aus den Regressionsanalysen liegen zwischen 0,12 und 0,19 mit Korrelationskoeffizienten (R^2) von 0,87 bis 0,99. Die Unterschiede in den Steigungen finden sich wiederum zwischen den Kammern, nicht aber zwischen den Terpenen.

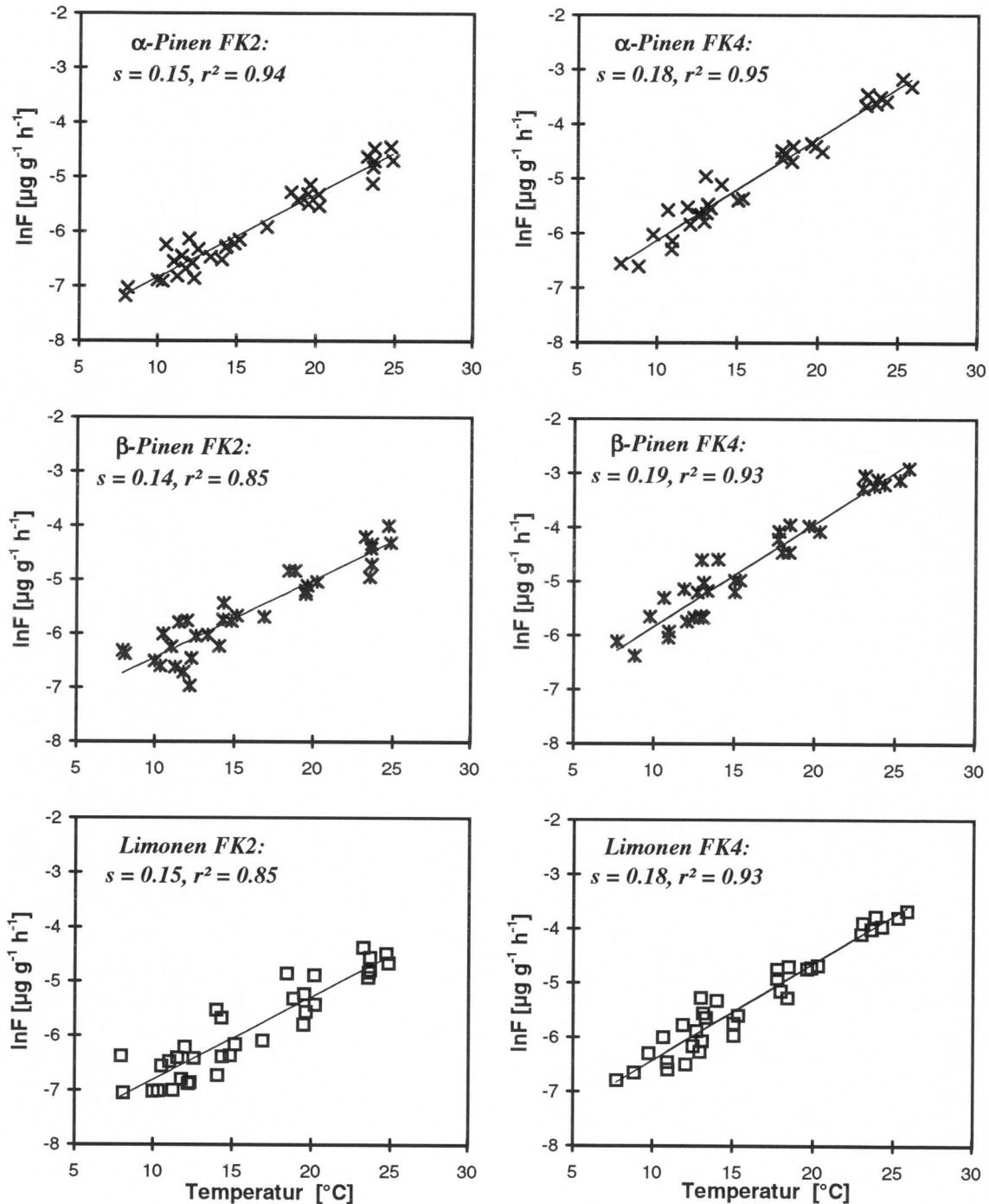


Abb. 19: Kovariation zwischen Temperatur und dem natürlichen Logarithmus der Monoterpenemissionen $\ln F$ von Fichten in Kammer FK2 (linke Reihe) und FK4 (rechte Reihe) im Januar und Februar. Linien sind die Regressionsgeraden mit den Steigungen s und den Korrelationskoeffizienten r^2 ($n=34$) für α -Pinen (Kreuze), β -Pinen (Sternchen) und Limonen (Quadrate).

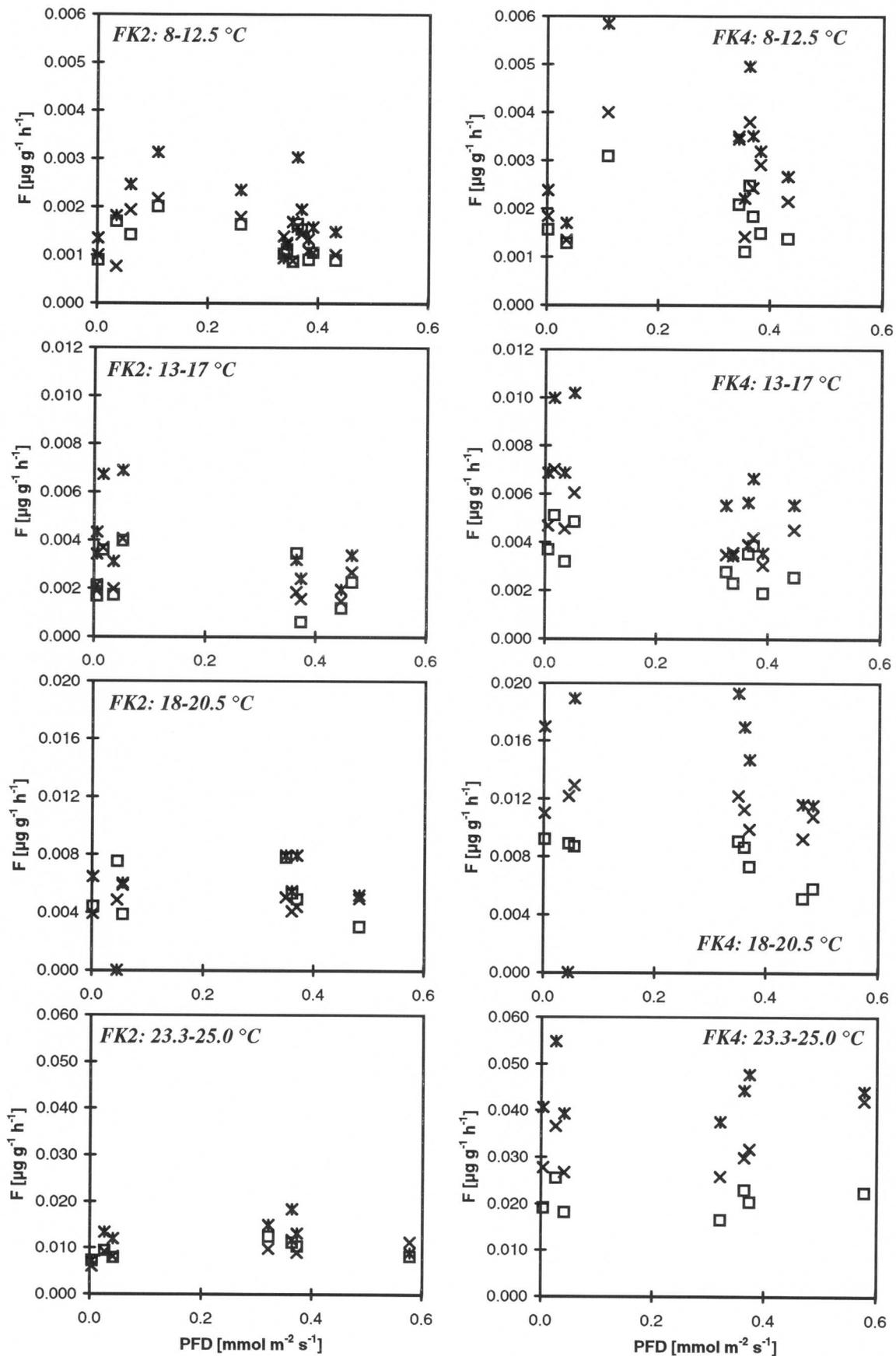


Abb. 20: Einfluß von Licht (PFD) auf die Monoterpenemissionen (F) von Fichten in Kammer FK2 (linke Reihe) und FK4 (rechte Reihe) im Januar und Februar. Die Emissionsraten von α -Pinen (Kreuze), β -Pinen (Sternchen) und Limonen (Quadrate) aus Messungen unter verschiedenen Licht- und Temperaturbedingungen wurden in vier Temperaturklassen aufgeteilt und gegen die Strahlungswerte (PFD) aufgetragen.

3.4.2.3. Pinie (Kammern PK1 und PK3)

Bei der Auswertung der Piniendaten wurde deutlich, daß sich die Grundemissionsraten mancher Terpene über den Versuchszeitraum erhöhten. Es mußten daher zwei Zeitklassen eingeführt werden (Januar und Februar). In Abbildung 21 sind analog zu Abbildung 19 alle Emissionsraten gegen die Temperaturwerte aufgetragen. Die logarithmisch-lineare Beziehung zur Temperatur in den einzelnen Datensätze ist gut erkennbar, wenn auch die Werte insgesamt stärker streuen als bei den Messungen an Fichte. Die Emissionsraten von Myrcen waren sehr gering und konnten bei tieferen Temperaturen nicht immer sicher nachgewiesen werden. Signifikante Unterschiede in den Steigungen treten nur bei den Januarwerten zwischen α -Pinen (steiler) und Limonen (flacher) auf.

Die Streuungen der Meßwerte im oberen Temperaturbereich sind teilweise durch Unterschiede zwischen den Beleuchtungsklassen verursacht. Dies veranschaulicht die Abbildung 22 (nur Januarwerte). In der obersten Temperaturklasse (23 - 25 °C) sind die Emissionen bei Beleuchtung etwas höher, so daß hier ein positiver Einfluß der Strahlung angezeigt ist.

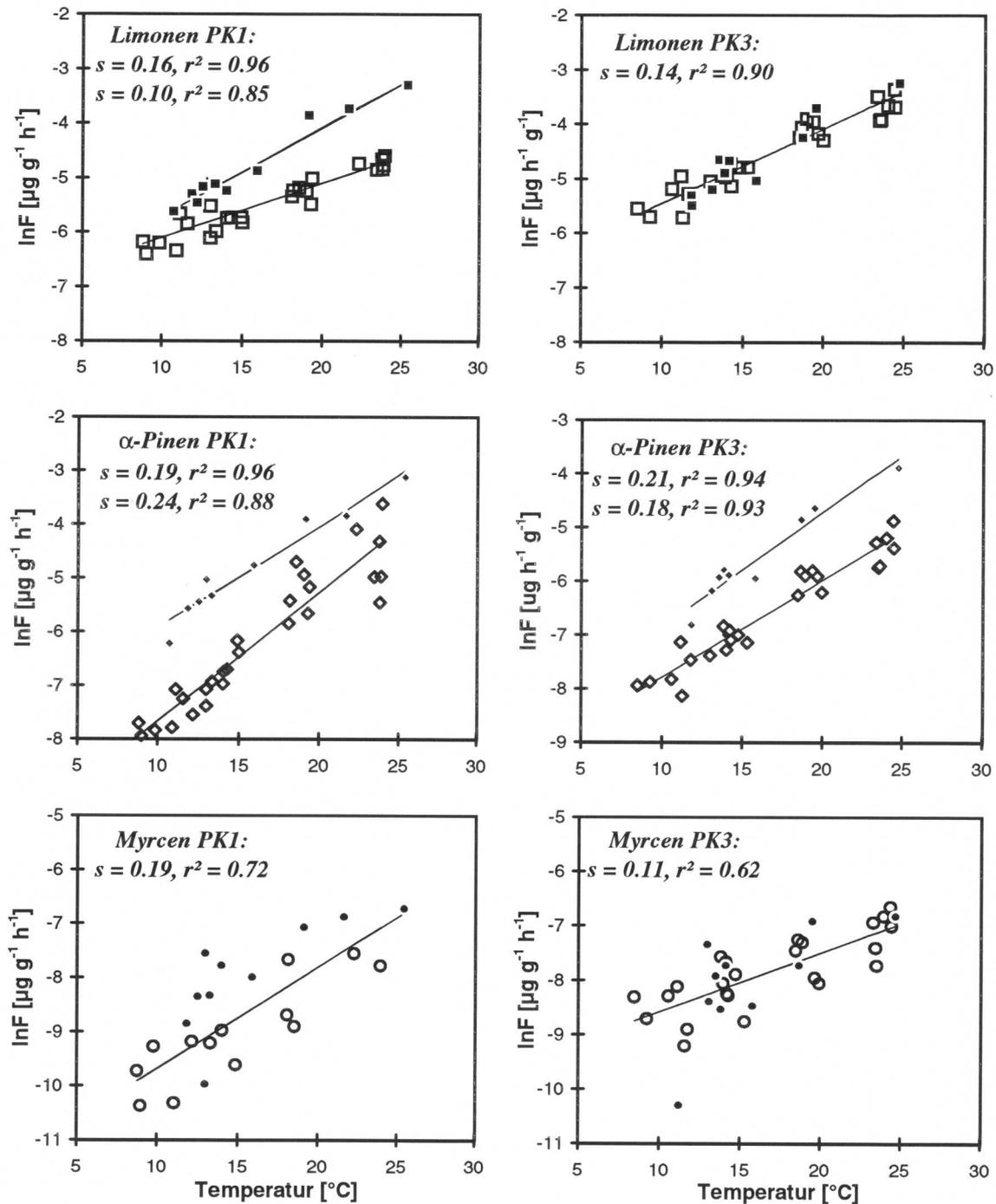


Abb. 21: Kovariation zwischen Temperatur und dem natürlichen Logarithmus der Monoterpenemissionen (lnF) von Pinien in Kammer PK1 (linke Reihe) und PK3 (rechte Reihe) im Januar (helle Symbole) und Februar (dunkle Symbole). Linien repräsentieren die Regressionsgeraden mit den Steigungen s und Korrelationskoeffizienten r^2 (n total = 34) für Limonen (Quadrate), α -Pinen (Rauten) und Myrcen (Kreise); weitere Erklärungen im Text.

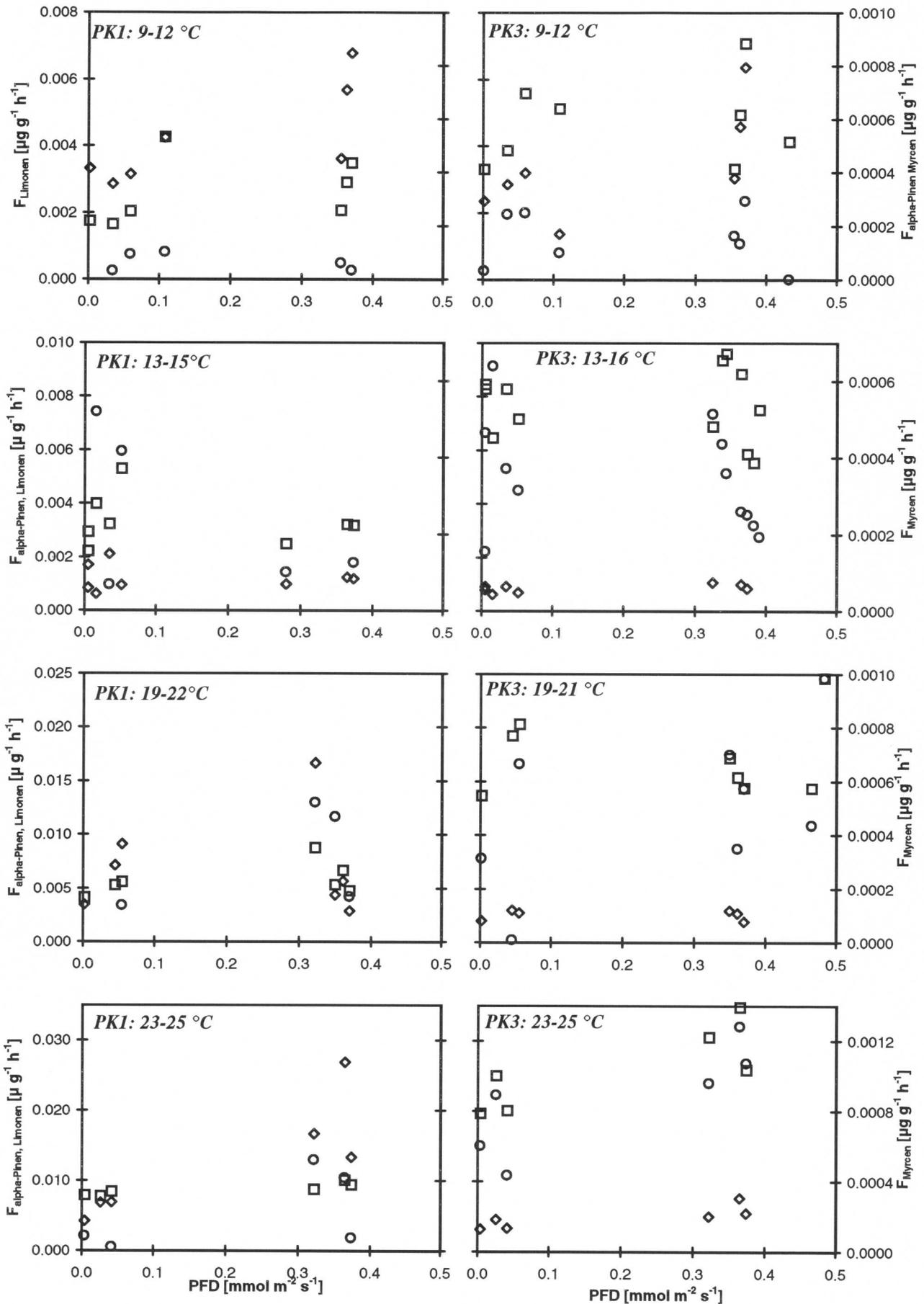


Abb. 22: Einfluß von Licht (PPFD) auf die Monoterpenemissionen (F) von Pinien in Kammer PK1 (links) und PK3 (rechts) im Januar. Die Emissionsraten von Limonen (Quadrate), α -Pinen (Rauten) und Myrcen (Kreise) aus Messungen unter verschiedenen Licht- und Temperaturbedingungen wurden in vier Temperaturklassen aufgeteilt und gegen die Strahlungswerte (PPFD) aufgetragen.

3.5. Variation der Emissionen im Tagesverlauf

Die kurzfristige Variation der Spurengasabgabe im Tagesverlauf wurde sowohl in den Kammern als auch im Freiland gemessen. Bei den folgenden Darstellungen handelt es sich um eine Auswahl repräsentativer Datensätze. Im ersten Teil werden die Tagesgänge der Emissionen, der Klimaparameter und des Gaswechsels beschrieben. Der zweite Teil befaßt sich mit der Kovariation der Emissionen zur Temperatur und zu anderen Faktoren.

3.5.1. Beschreibung der Tagesdynamik von Emissionen, Klimaparametern und Gaswechsel

3.5.1.1. Kammermessungen im Gewächshaus

Von den Kammermessungen werden je zwei Tagesgänge von Fichte und Pinie vorgestellt, wovon einer parallel an beiden Baumarten gemessen wurde.

Abbildung 23 zeigt die Emissionen, Klimaparameter und den Gasaustausch vom 17. bis 18.7., die in einer "Fichtenkammer" (FK4) und in einer "Pinienkammer" (PK3) gleichzeitig aufgezeichnet wurden. Beim ersten Tag handelte es sich um einen ausgesprochenen Strahlungstag mit warmer und relativ trockener Luft. Nach steilem Anstieg am Vormittag verringerten sich bei beiden Bäume Assimilation und Transpiration und stiegen am späten Nachmittag wieder leicht an (vgl.a. Abb. 9). Diese Mittagsdepression des Gaswechsels ließ sich am zweiten Tag nicht beobachten, an dem das Wetter durch Aufkommen von Dunst und diffuser Bewölkung geprägt war. Strahlung und Temperaturen in den Kammern waren an diesem Tag deutlich niedriger. Deutlich geringer waren auch die Emissionen, die nicht einmal die Hälfte der Vortageswerte erreichten. Die Tages-Emissionen in der "Pinienkammer" waren ca. 4mal größer als bei der Fichte. Die Emissionen zeigten bei beiden eine klare, ausgeprägte Tagesdynamik mit Höchstwerten am frühen Nachmittag und nächtlichen Niedrigstwerten. Eine Mittagsdepression wie beim CO₂- und H₂O-Gasaustausch wurde nicht gefunden.

In Abbildung 24 ist der Emissionsverlauf der wichtigsten Einzelkomponenten in linearer und logarithmischer Darstellungsweise aufgetragen. Alle Monoterpene der Fichtenemissionen wiesen gleichermaßen die beschriebene Tagesdynamik auf, nur Camphen zeigte gegenüber den anderen etwas verringerte Nachtemissionen (Abb. 24B). Anders bei der Pinie: Die Tag-Nacht-Amplitude in den Emissionen der Terpene trans- β -Ocimen, Linalool und 1,8-Cineol war mindestens um eine Zehnerpotenz höher als bei Limonen, α -Pinen und Myrcen. 1,8-Cineol, das tagsüber in mittleren Mengen emittiert wurde, ließ sich nachts nur noch in Spuren nachweisen (Abb. 24C, D).

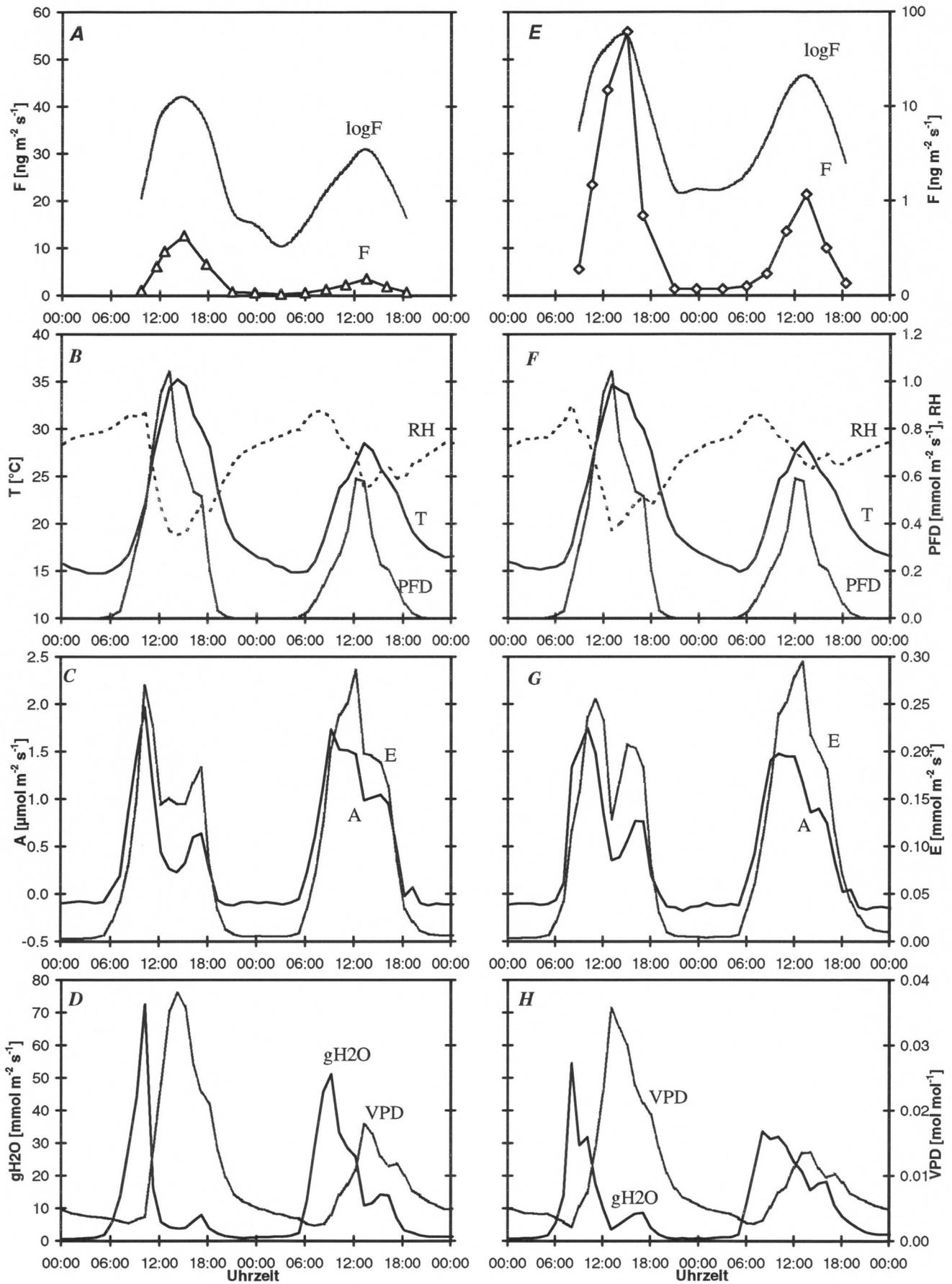


Abb. 23: Tagesverlauf der Summe der Monoterpenemissionen F , $\log F$ (A, E), Temperatur T , Luftfeuchte RH und Strahlung PFD (B, F), Transpiration E und Photosynthese A (C, G), Wasserdampf-sättigungsdefizit VPD und Blattleitfähigkeit gH_2O (D, H) einer Fichtenkammer FK4 (linke Reihe, A-D) und einer Pinienkammer PK3 (rechte Reihe, E-H) am 17. und 18.7.93.

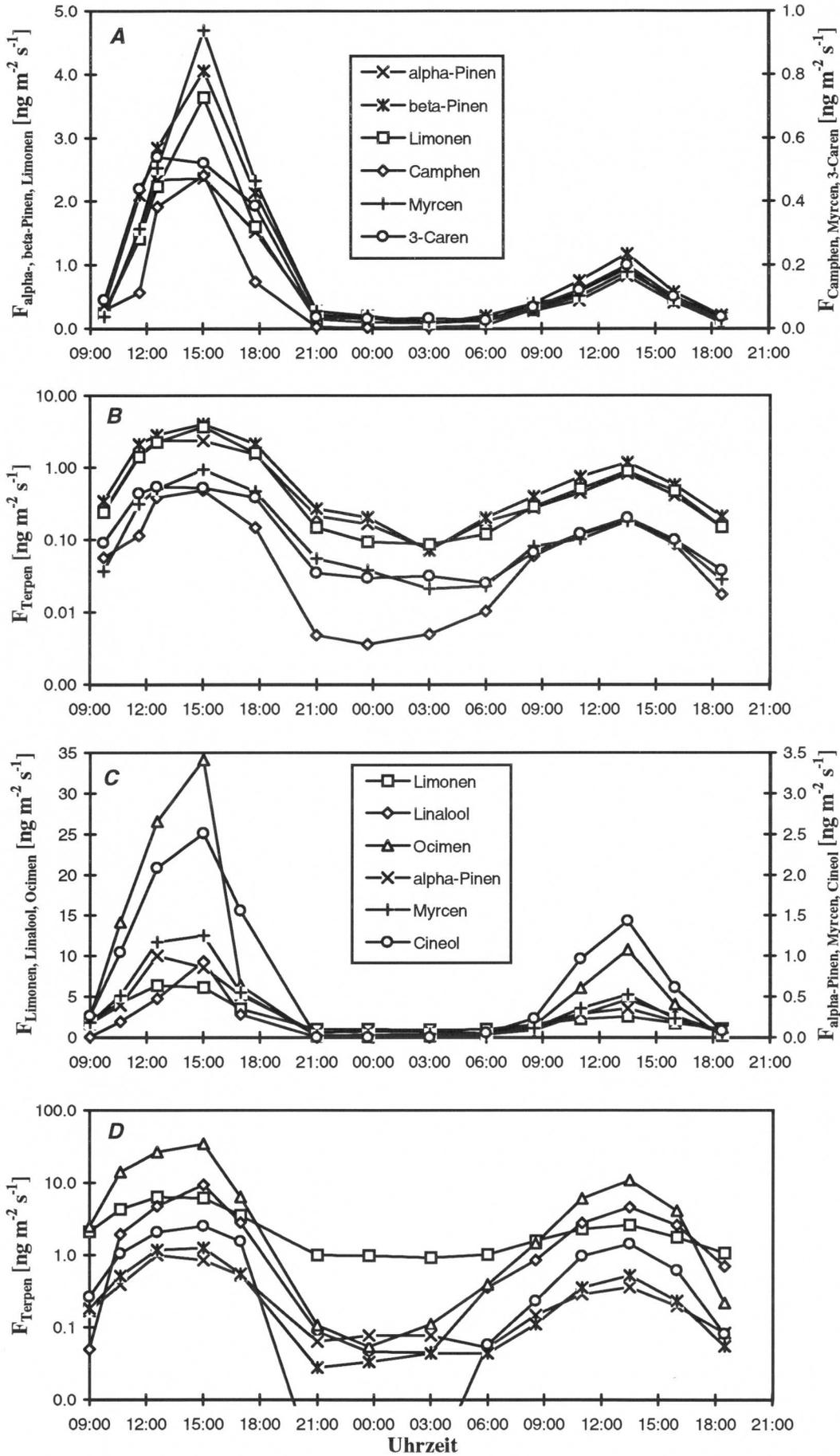


Abb. 24: Tagesgang der Monoterpenemissionen am 17.-18.7. von Fichte Kammer FK4 (A, B) und Pinie Kammer PK3 (C, D). Die Emissionen sind jeweils in linearer (A, C) und logarithmischer Darstellung (B, D) gezeigt.

Die Abbildungen 25 und 26 zeigen zwei weitere Beispiele des tageszeitlichen Emissionsverlaufes von Fichte und Pinie in den Kammern. Die Ergebnisse an Fichte vom 28.5.92 stammen aus der ersten Versuchsperiode (1992). Da an diesen Versuchsbäumen keine Nadeloberflächen gemessen worden waren, sind alle Gaswechseldaten auf das Nadelrockengewicht bezogen. Die Emissionen waren an diesem ausgesprochen feucht-warmen Tag eher gering, wobei insbesondere α -Pinen und β -Pinen extrem niedrige Raten aufwiesen (Abb. 26A, B).

Am Meßtag der Pinie PK3 am 5.7.93 (Abb. 25E-H) kam es um 15:00 Uhr zu einem starken Gewitterregen, der einen deutlichen Strahlungs- und Temperaturrückgang bewirkte. Gasaustausch und Monoterpenabgabe waren um diese Tageszeit ebenfalls niedrig. Erwähnenswert ist ferner, daß die Emissionsmaxima mit Ausnahme der von Linalool- und trans- β -Ocimen vor dem gemessenen Temperatur- und Strahlungsmaximum auftraten (Abb. 26C, D). Wie bei den Ergebnissen vom 17. und 18.7. war die Tag-Nacht-Amplitude bei den Emissionen von trans- β -Ocimen, Linalool und 1,8-Cineol wesentlich höher als bei den anderen Terpenen. Diese Heterogenität bezüglich der Tagesdynamik ließ sich auch an der Veränderung der prozentuellen Zusammensetzung der Emission im Tagesverlauf erkennen. Abbildung 27 zeigt dies für die Messungen vom 17. und 18.7.. Während bei den Fichtenemissionen nur geringe Schwankungen bemerkbar waren (Abb. 27A), zeigte die Pinie einen deutlichen Tag-Nacht-Rhythmus (Abb. 27B).

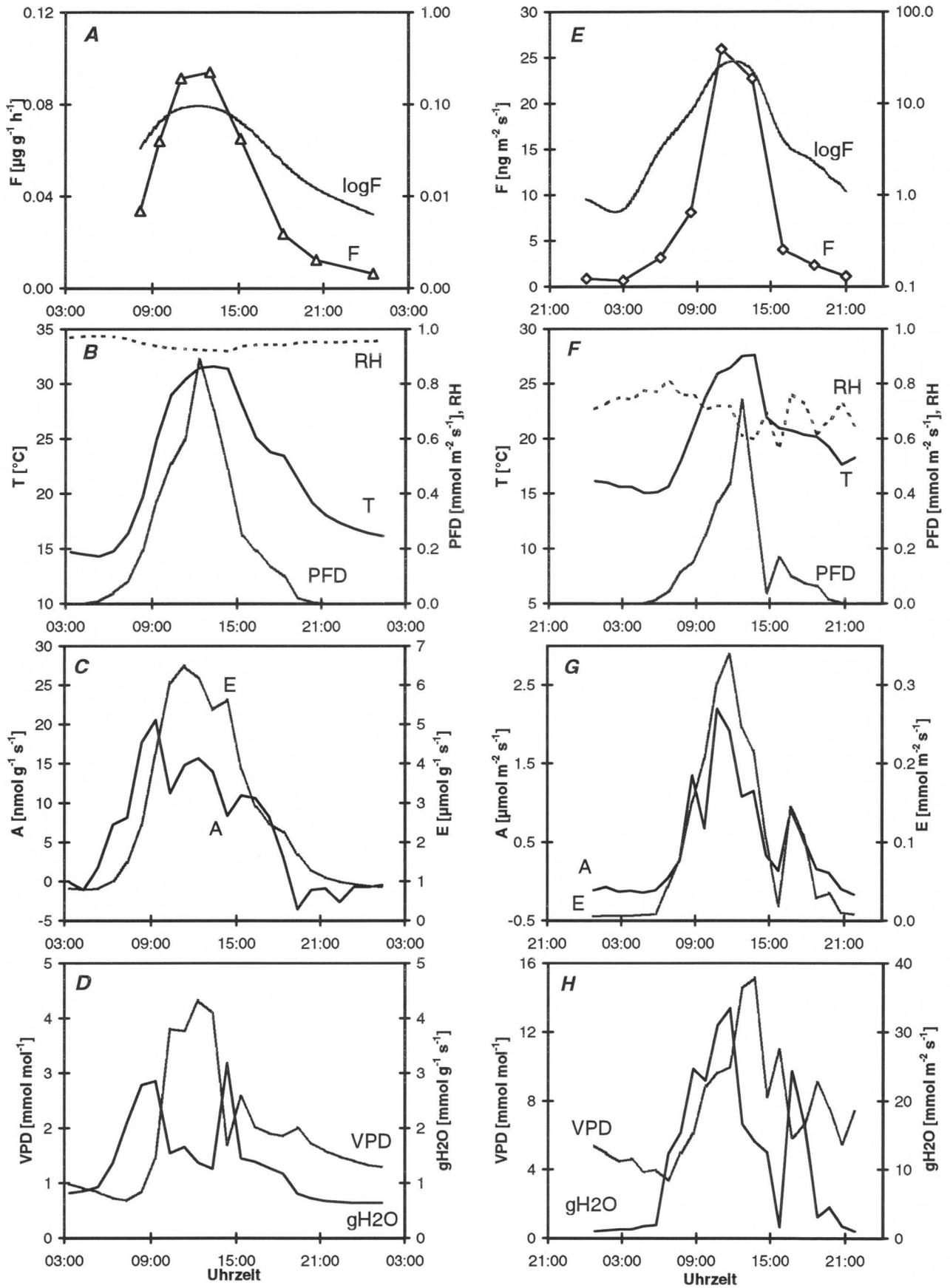


Abb. 25: Tagesverlauf der Terpenemission F , $\log F$ (A, E), Temperatur T , Luftfeuchte RH und Strahlung PFD (B, F), Transpiration E und Photosynthese A (C, G), Wasserdampfungsdefizit VPD und Blattleitfähigkeit gH_2O (D, H) einer Fichtenkammer FK4 am 28.5.92 (linke Reihe, A-D) und einer Pinienkammer PK3 am 5.7.93 (rechte Reihe, E-H).

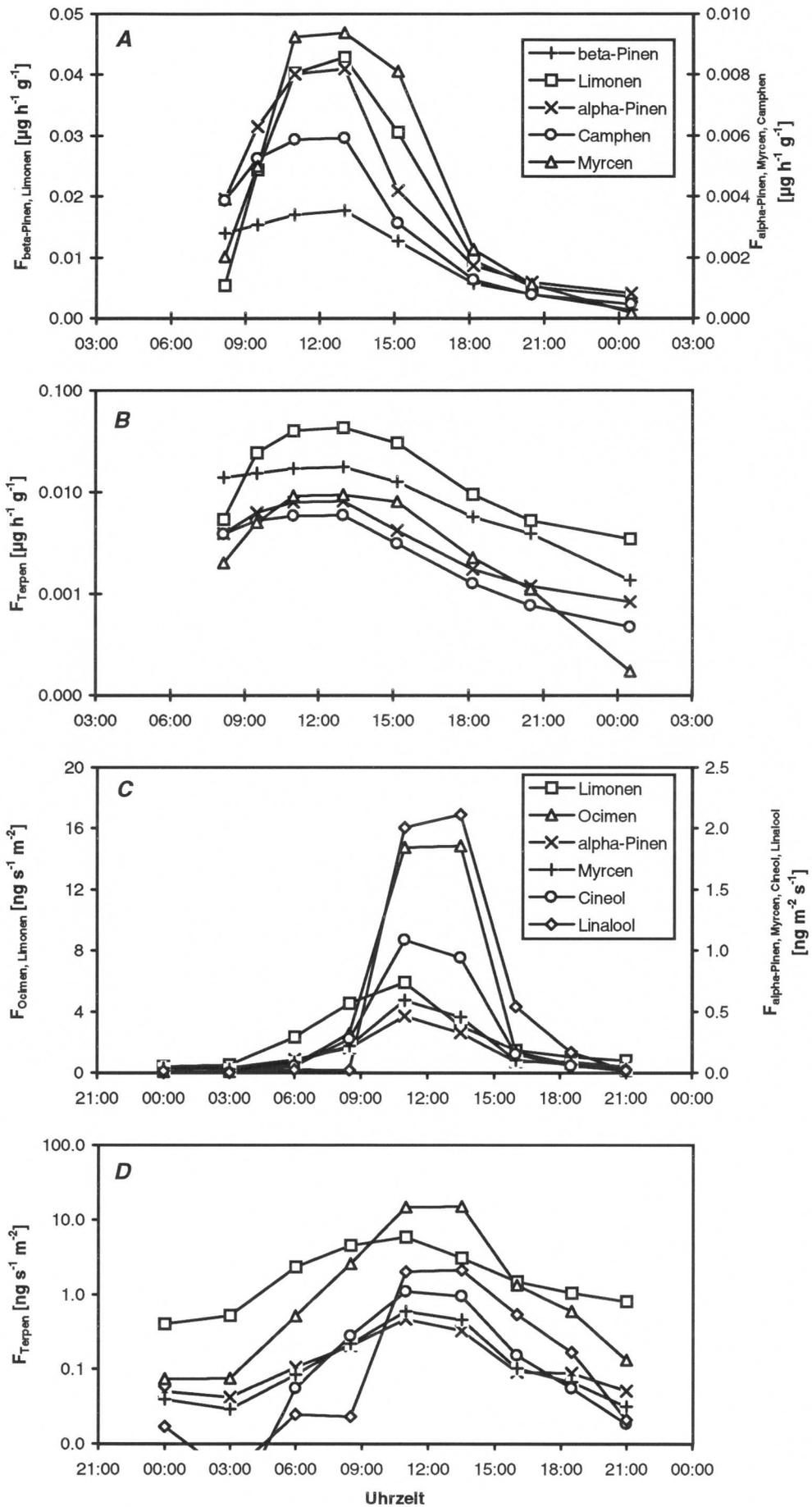


Abb. 26: Tagesgang der Monoterpenemissionen von Fichte Kammer FK2 am 28.5.92 (A, B) und von Pinie Kammer PK3 am 5.7. 96 (C, D). Die Emissionen sind jeweils in linearer (A, C) und in logarithmischer Darstellung (B, D) gezeigt.

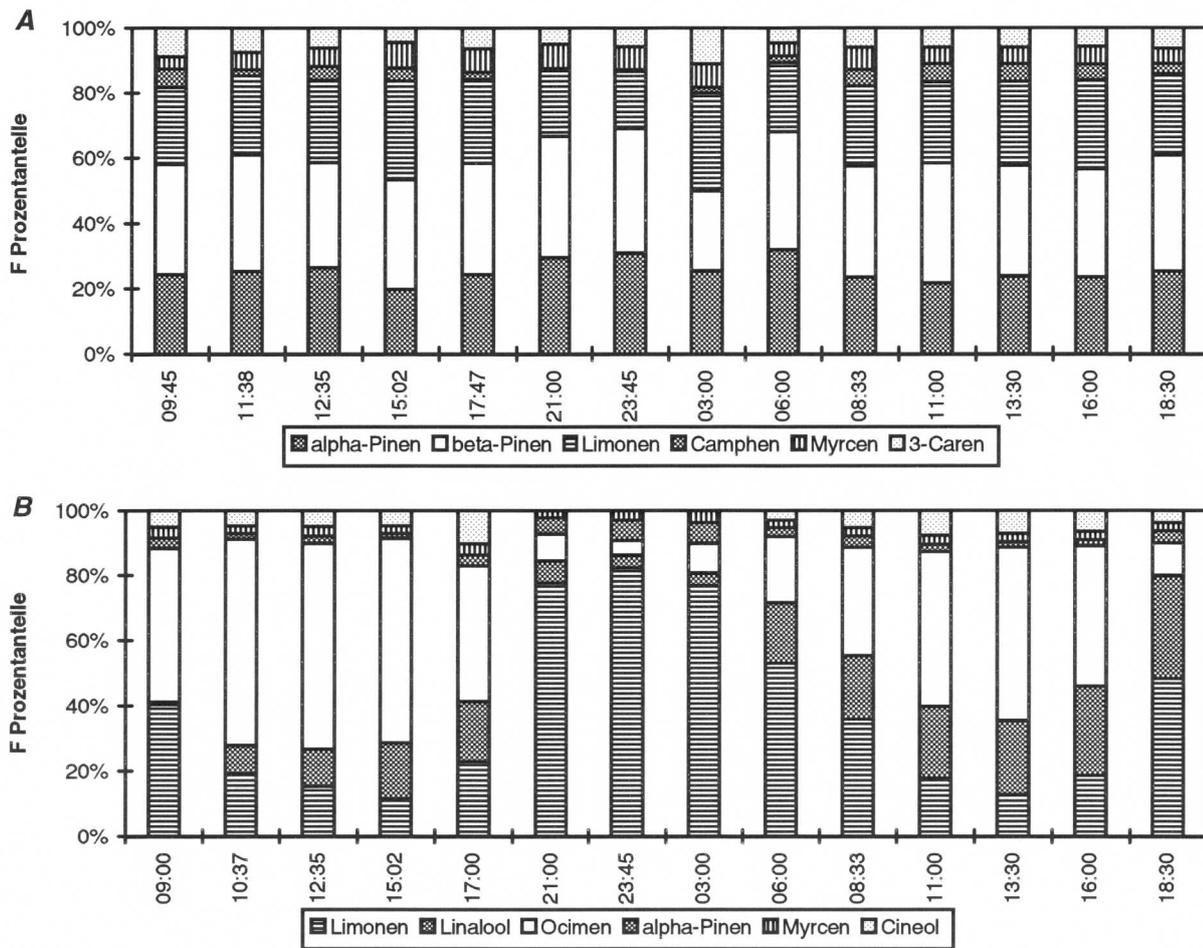


Abb. 27: Relative Zusammensetzung der Terpenemissionen F von Fichte (A) und Pinie (B) im Tagesverlauf am 17. und 18. Juli.

3.5.1.2. Küvettenmessungen im Freiland

Die Monoterpenabgabe einer Freilandfichte wurde im Juli 1994 in zwei Tagesgängen untersucht. Am ersten Tag wurden die Emissionen von zwei Zweigen benachbarter Äste gemessen (Küvette FF1 und FF2). In Abbildung 28 sind wiederum die Gesamtemissionen sowie Klima- und Gaswechselgrößen beider Küvetten dargestellt und in Abbildung 29 die Emissionsprofile der wichtigsten Einzelterpene aufgezeigt. Die Emissionsraten waren während des Tages sehr hoch und zeigten eine ausgeprägte Tag-Nacht-Dynamik von über zwei Zehnerpotenzen bei einer Temperaturamplitude von ca. 10 °C. Während die Emissionsentwicklung im Tagesverlauf bei FF1 ungestört verlief, wies das Profil von FF2 zwei Emissionsrückgänge um ca. 13 Uhr und 16 Uhr auf, welche sich weder in den Klima- noch in den Gaswechseldaten wiederfanden. Zweig FF2 emittierte nur ungefähr ein Drittel des Nachbarzweiges FF1. CO₂- und H₂O-Austausch war ebenfalls geringer. Bei Betrachtung der Einzelterpene fiel auf, daß FF2 insbesondere weniger β -Pinen und Limonen emittierte (Abb. 29). Ferner ließ sich bei beiden Zweigen, insbesondere aber bei FF1 erkennen, daß die Tagesmaxima von α -Pinen und Sabinen früher erreicht wurden.

Die Emissionen beider Äste unterschieden sich von denen der Gesamtkronen junger Klonfichten in den Kammern wesentlich in Quantität und Tagesdynamik und teilweise in der Zusammensetzung (s.a. Abb. 12). Deshalb wurde am zweiten Meßtag eine Vergleichsmessung zwischen Ästen der Freiland- und einer Kammerfichte durchgeführt. Hierzu wurde die Fichte FK4 aus der Kammer demontiert, neben der Fichte im Freiland aufgestellt und mit einer Küvette an einem ähnlich exponierten Ast versehen. Nach einer Adaptionszeit von einer Woche wurde am 22.7. ein Tagesgang parallel an beiden Bäumen gemessen, dessen Ergebnisse in den Abbildungen 30 und 31 dargestellt sind.

Trotz vergleichbarer klimatischer Bedingungen emittierte FF1 in der Summe am 22.7. deutlich weniger als am 13.7. Interessanterweise wurde dies vor allem durch eine Abnahme der β -Pinen- und Limonenemissionen verursacht (Abb. 31). Somit ähnelt das Emissionsmuster des FF1 vom 22.7. mehr dem des FF2 vom 13.7. Der Zweig des Kammerbaums FK4 zeigte tagsüber ebenfalls einen sehr geringen β -Pinen-Anteil, was bei den Kammermessungen an der Gesamtkrone nie festgestellt wurde. Die Gesamtmenge der Terpenabgabe liegt jedoch in der gleichen Größenordnung wie bei den Kammermessungen. Im Vergleich zu FF1 war die Abgabemenge während den Nachtstunden ähnlich, jedoch während des Tages sehr viel niedriger. Bei beiden Zweigen erschienen die Maxima von α -Pinen und Sabinen wieder früher.

Bei Betrachtung der Prozentanteile der Terpene im Tagesverlauf fiel auf, daß bei allen vier Tagesgängen der β -Pinenanteil nachts am höchsten war (nicht abgebildet). Ferner nahm während der Meßreihe vom 22.7. der Limonenanteil in beiden Küvetten zu.

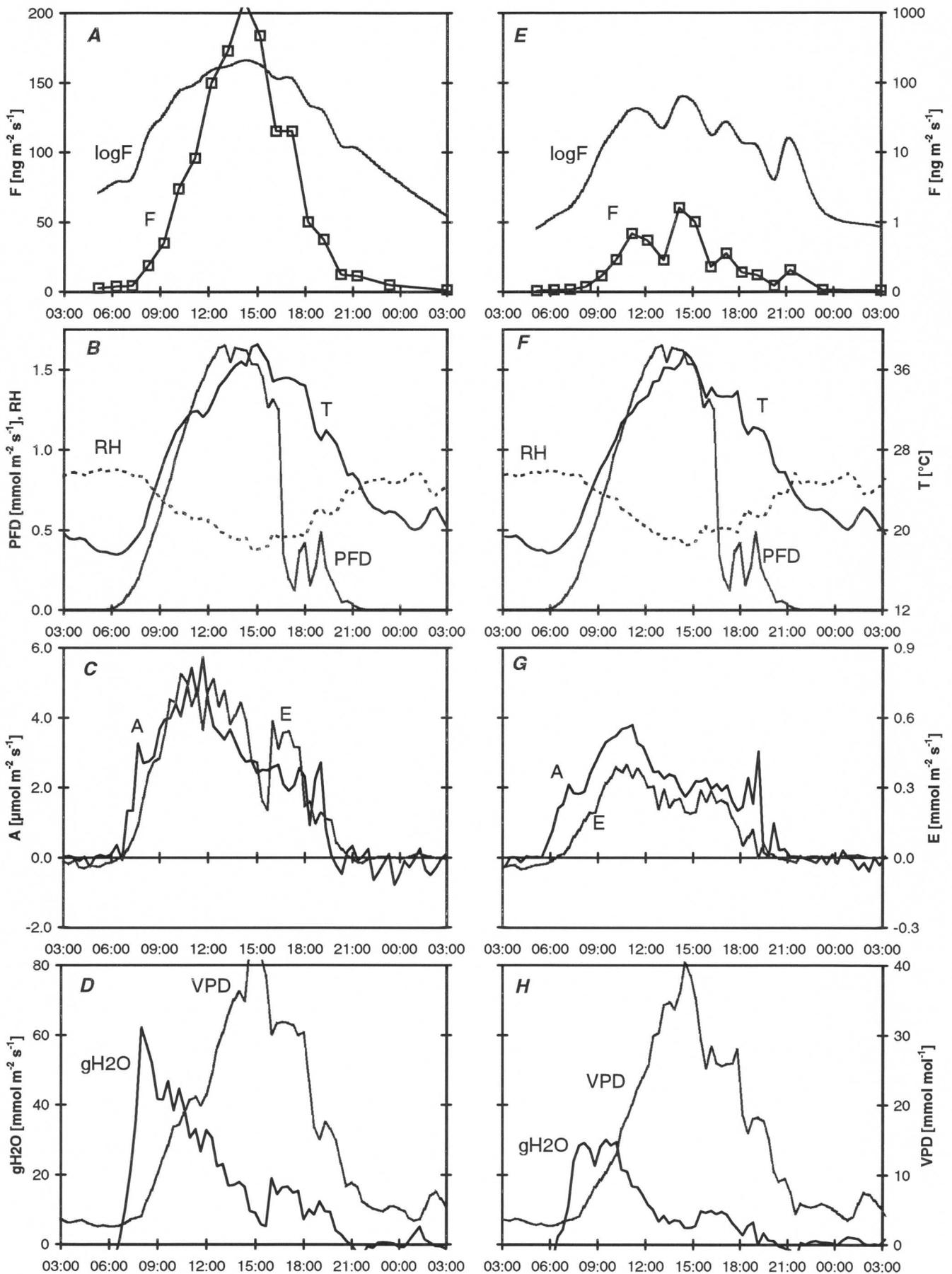


Abb. 28: Feldmessungen vom 13.7.94 an zwei Ästen FF1 (linke Reihe, A-D) und FF2 (rechte Reihe, E-H) einer adulten Freilandfichte. A, E: Gesamtemission der Monoterpene F und log F; B, F: Temperatur T, Strahlung PFD, relative Feuchte RH; C, G: CO₂-Assimilation A und Transpiration E; D, H: Wasserdampfsättigungsdefizit VPD und Wasserdampf-Blattleitfähigkeit gH₂O.

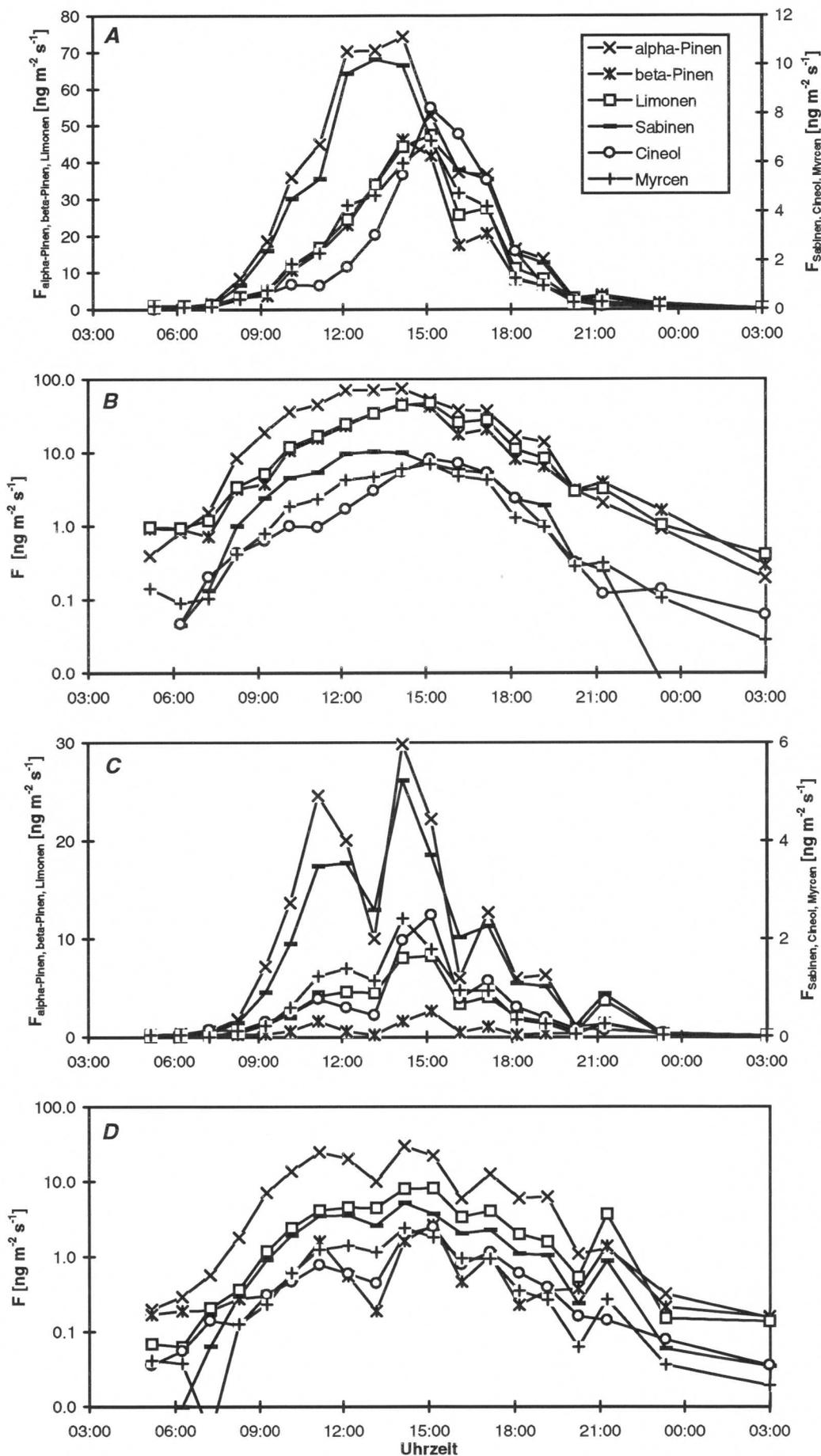


Abb. 29: Tagesverlauf der Monoterpenemissionen von zwei Fichtenästen FF1 (A, B) und FF2 (C, D) eines Freilandbaumes am 13.7.94. Der Emissionsverlauf ist jeweils in linearer (A, C) und logarithmischer Skala (B, D) aufgezeigt.

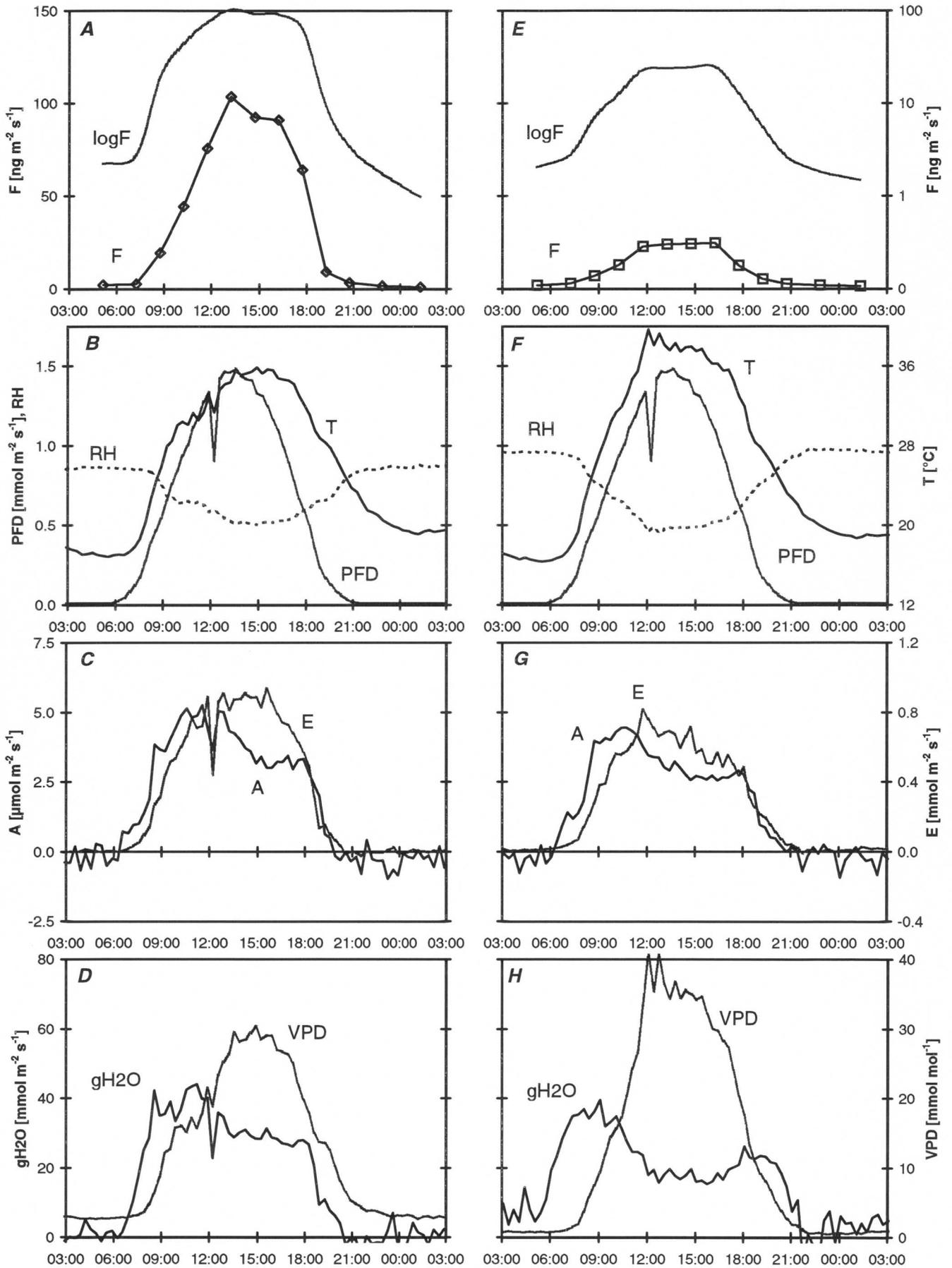


Abb. 30: Feldmessungen vom 22.7.94 an einem Ast einer adulten Freilandfichte FF1 (linke Reihe, A-D) und an einem Ast einer daneben platzierten Kammerfichte FK4 (rechte Reihe, E-H). A, E: Gesamtemission der Monoterpene F und $\log F$; B, F: Temperatur T, Strahlung PFD, relative Feuchte RH; C, G: CO_2 -Assimilation A und Transpiration E; D, H: Wasserdampfsättigungsdefizit VPD und Wasserdampf-Blattleitfähigkeit $g_{\text{H}_2\text{O}}$.

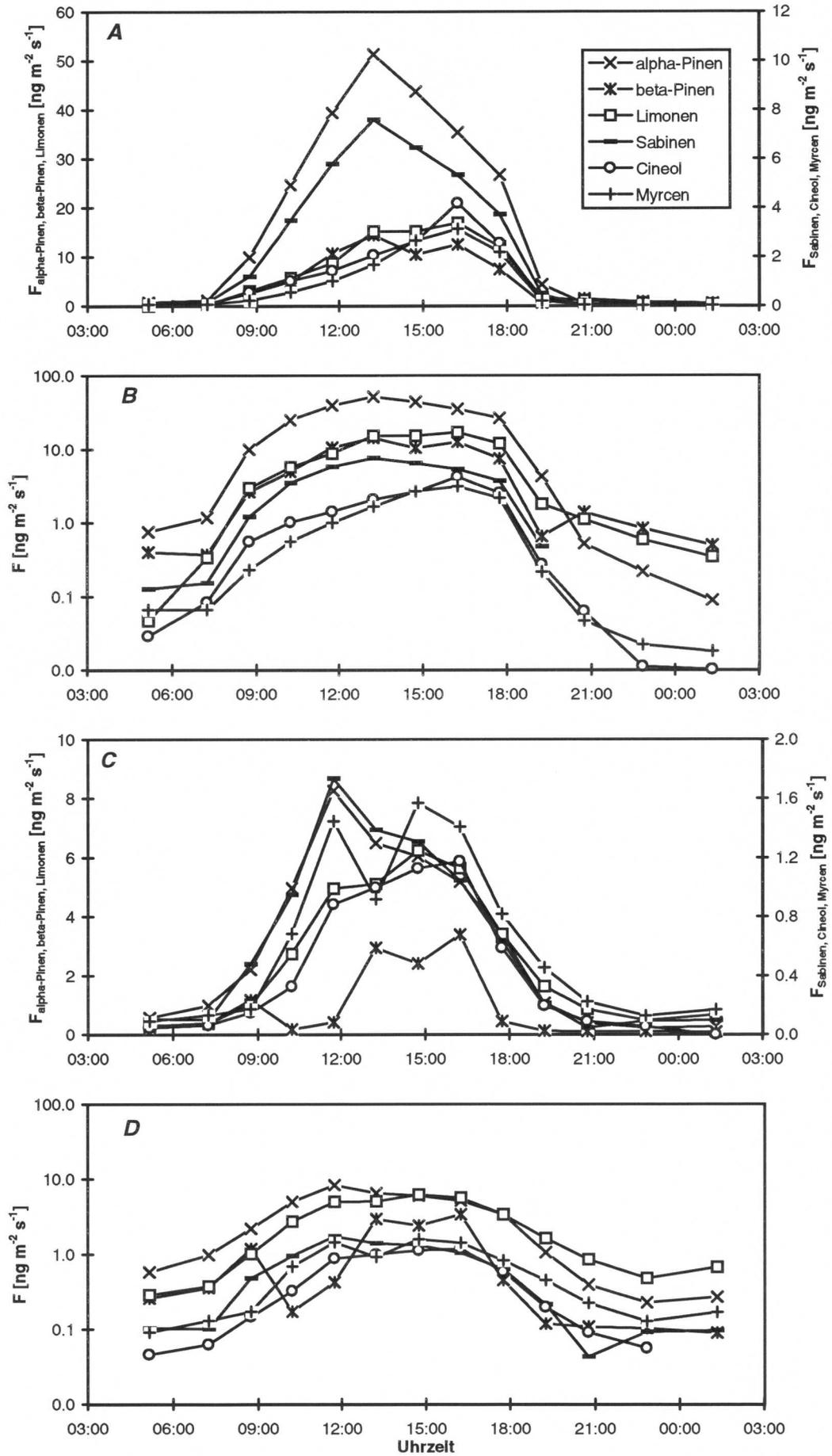


Abb. 31: Tagesverlauf der Monoterpenemissionen von einem Fichtenast eines Freilandbaumes FF1 (A, B) und einem Ast einer daneben platzierten Kammerfichte FK4 (C, D) am 22.7.94. Der Emissionsverlauf ist jeweils in linearer (A, C) und logarithmischer Skala (B, D) aufgezeigt

Im Zuge der Meßkampagnen in Castelporziano wurden zahlreiche Freilandmessungen an Ästen zweier adulter Pinien durchgeführt. In diesem Kapitel sollen beispielhaft die Emissionen im Tagesverlauf von Zweigen desselben Baumes zu verschiedenen Jahreszeiten dargestellt werden: Jeweils ein Tagesgang von Anfang Oktober 93, von Ende Mai 94 (Abb. 32 sowie Abb. 33) und von Mitte Juni 93 (Abb. 34 sowie Abb. 35). Dem Junitag sind als Ergänzung noch die Ergebnisse einer Meßreihe von Anfang August 94 gegenübergestellt¹. In Abbildung 32 fehlen bei der Oktobermessung die Angaben zu Luftfeuchte, Wasserdampfsättigungsdefizit und Wasserdampfleitfähigkeit. Hierüber liegen keine Daten vor, da in dieser Kampagne die Gaswechsellmessung mit einem Differenz-IRGA durchgeführt wurde (s. 2.2.1.).

Der CO₂- und H₂O-Gasaustausch war im Oktober und Mai insgesamt hoch (Abb. 32C, F). Obwohl die Strahlungswerte im Mai höher waren, wurden im Oktober die höchsten Assimilationsraten erreicht. Dies weist auf eine verstärkte Atmungsaktivität des Zweiges in der Mai-messung hin, der sich zu dieser Zeit im vollen Austrieb befand. Die Emissionsraten an Terpenen waren hingegen ähnlich. Bei Temperaturen unter 30 °C lagen sie im Bereich von den in den Kammern zur Sommerzeit beobachteten Höchstmengen. Hauptkomponente war zu beiden Jahreszeiten Limonen (Abb. 33). Im Oktober wurde trans-β-Ocimen nur in sehr geringen Mengen abgegeben, dessen Tagesmaximum zusammen mit dem von Linalool erst spät im Nachmittag erreicht wurde. Beim Tagesgang im Mai fielen die hohen vormittäglichen Werte von Limonen, α-Pinen und Myrcen und die Abwesenheit von trans-β-Ocimen, 1,8-Cineol und Linalool in den Nachtemissionen auf.

Im Juni und August waren die Abgabemengen der Zweige um ca. eine Zehnerpotenz höher, hingegen lagen die Assimilations- und Transpirationswerte unter denen von Oktober und Mai (Abb. 34). Die Monoterpenemission am 3.8. überstieg nochmals deutlich die vom 12.6., jedoch wurden an einem anderen Junitag (9.6.), an dem ebenfalls Temperaturen über 35 °C registriert wurden, ähnlich hohe Emissionsraten von bis zu 1000 ng m⁻² s⁻¹ gemessen. Deutliche Unterschiede zwischen den Kampagnen fanden sich hingegen in der relativen Zusammensetzung der Emissionen (Abb. 35). Während im Juni Limonen und trans-β-Ocimen in ähnlich hohen Mengen abgegeben wurden, war im August die Limonenabgabe reduziert und die Emission während des Tages bestand bis zu 90 Prozent aus trans-β-Ocimen. Die einzelnen Terpene zeigten wiederum verschiedene Tagesprofile. Wie an den anderen Tagen fanden sich die Limonen- und α-Pinenmaxima um oder kurz vor Mittag. Andere Komponenten verhielten sich je nach Tag unterschiedlich. Die Maxima von trans-β-Ocimen und Linalool wurden in den meisten Fällen in den Nachmittagsstunden gefunden (Abb. 35A u. C, Abb.33, s.a. Abb. 26C, D u. Abb. 24C, D, 1. Tag).

¹ Die Primärergebnisse des Augusttages stammen von Dr. N. Bertin und Dr. G. Seufert, denen für die Überlassung der Daten herzlich gedankt sei.

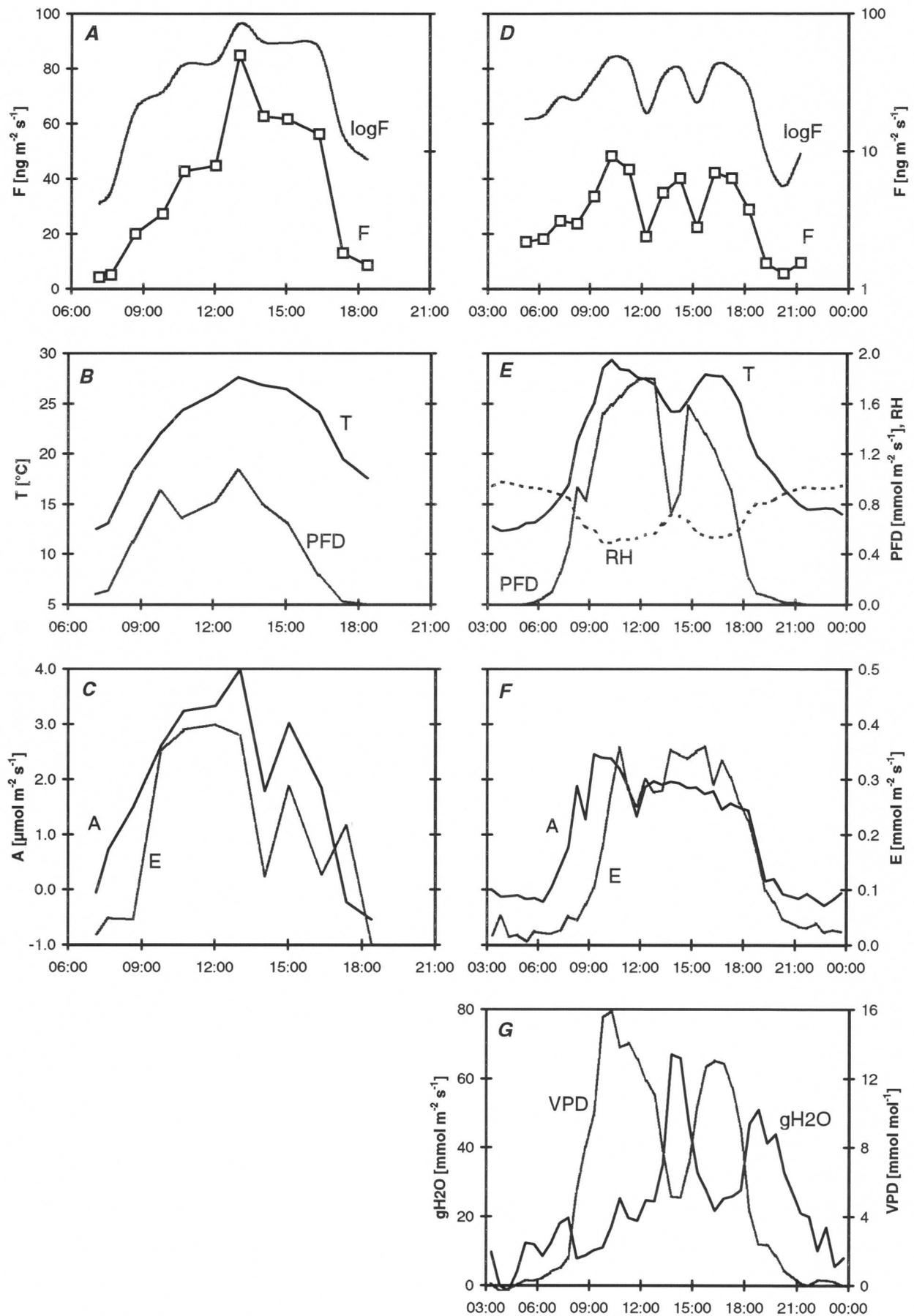


Abb. 32: Feldmessungen an Zweigen einer adulten Pinie im Oktober (5.10.93, linke Reihe, A-C) und im Mai (26.5.94, rechte Reihe, D-G). A, D: Gesamtemission der Monoterpene in linearer (F) und logarithmischer Darstellung (logF); B, E: Temperatur T, Luftfeuchte RH und Strahlung PFD; C, F: Photosynthese A und Transpiration E; G: Wasserdampfsättigungsdefizit VPD und Blattleitfähigkeit gH_2O

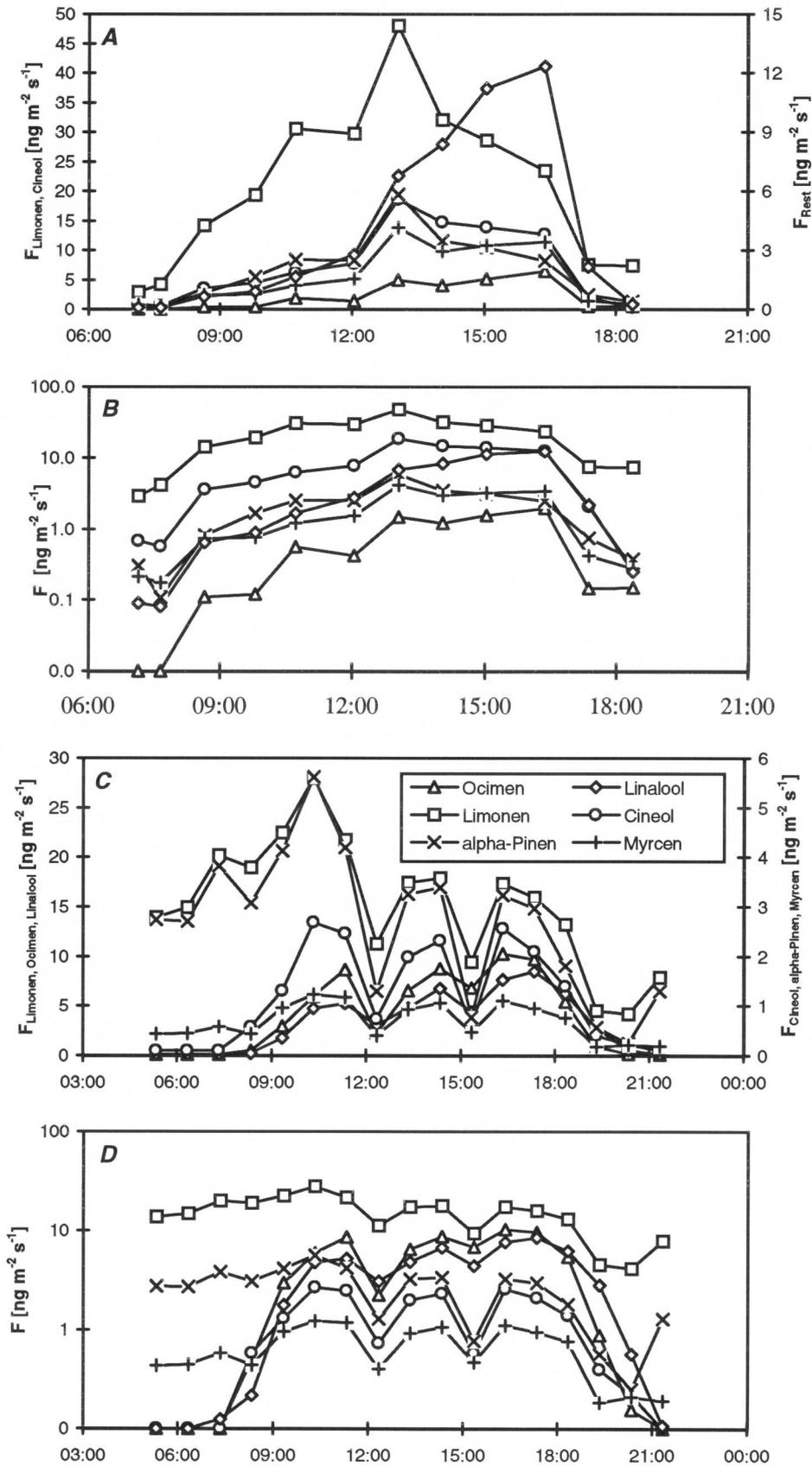


Abb. 33: Feldmessungen an Zweigen einer adulten Pinie im Oktober (5.10.93, A, B) und im Mai (26.5.94, C, D). Der Emissionsverlauf der sechs wichtigsten Monoterpene ist in linearer (A, C) und logarithmischer Darstellung (B, D) abgebildet.

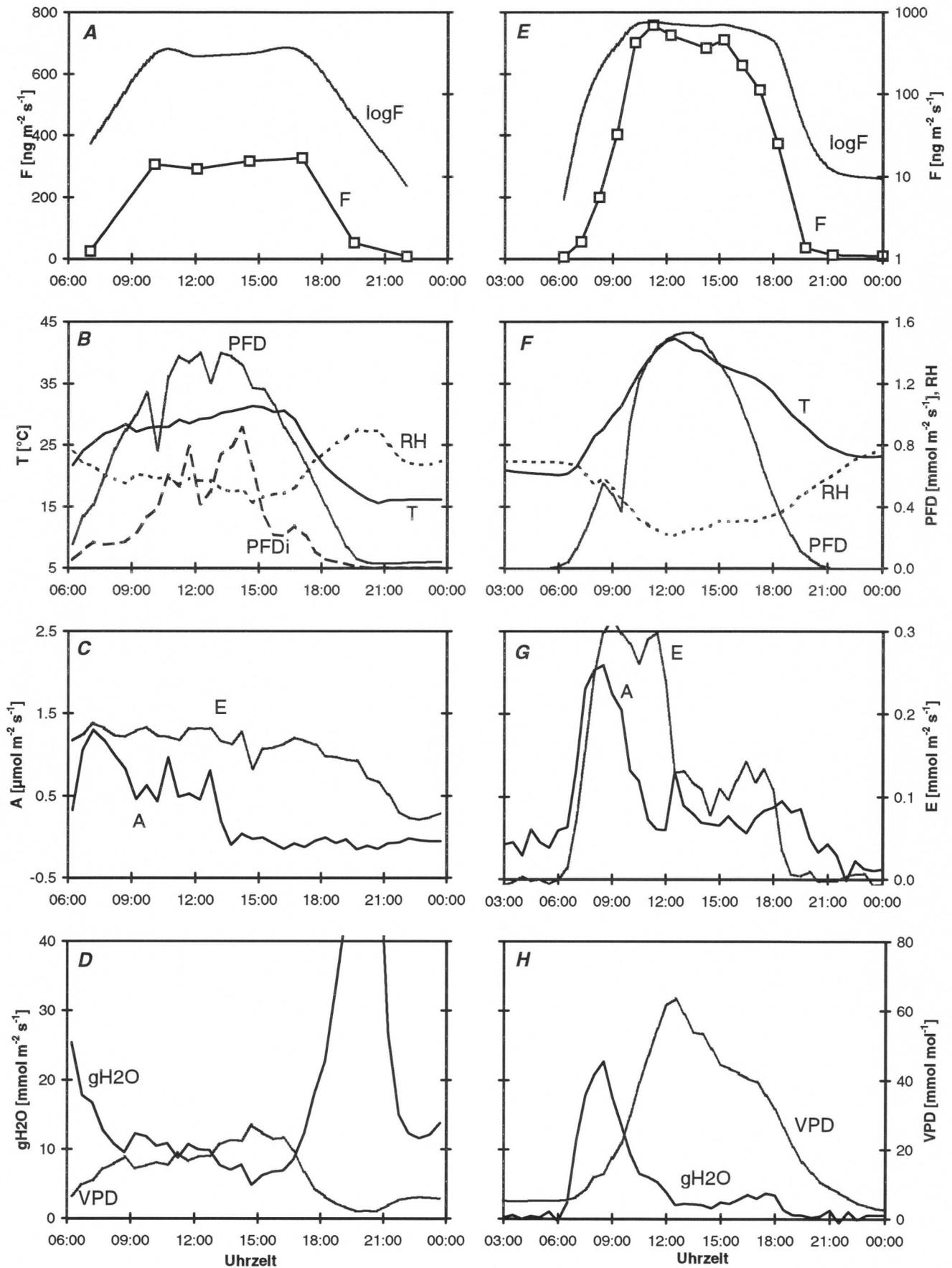


Abb. 34: Feldmessungen an Zweigen einer adulten Pinie am 12.6.93 (linke Reihe) und am 3.8.94 (rechte Reihe). A, E: Gesamtemission von sechs Monoterpenen in linearer (F) und logarithmischer (logF) Darstellung; B, F: Temperatur T, Luftfeuchte RH, Strahlung in der Kuvette PFDi und Außenstrahlung PFD; C, G: Photosynthese A, Transpiration E; D, H: Wasserdampf-sättigungsdefizit VPD, Wasserdampf-Blattleitfähigkeit gH2O

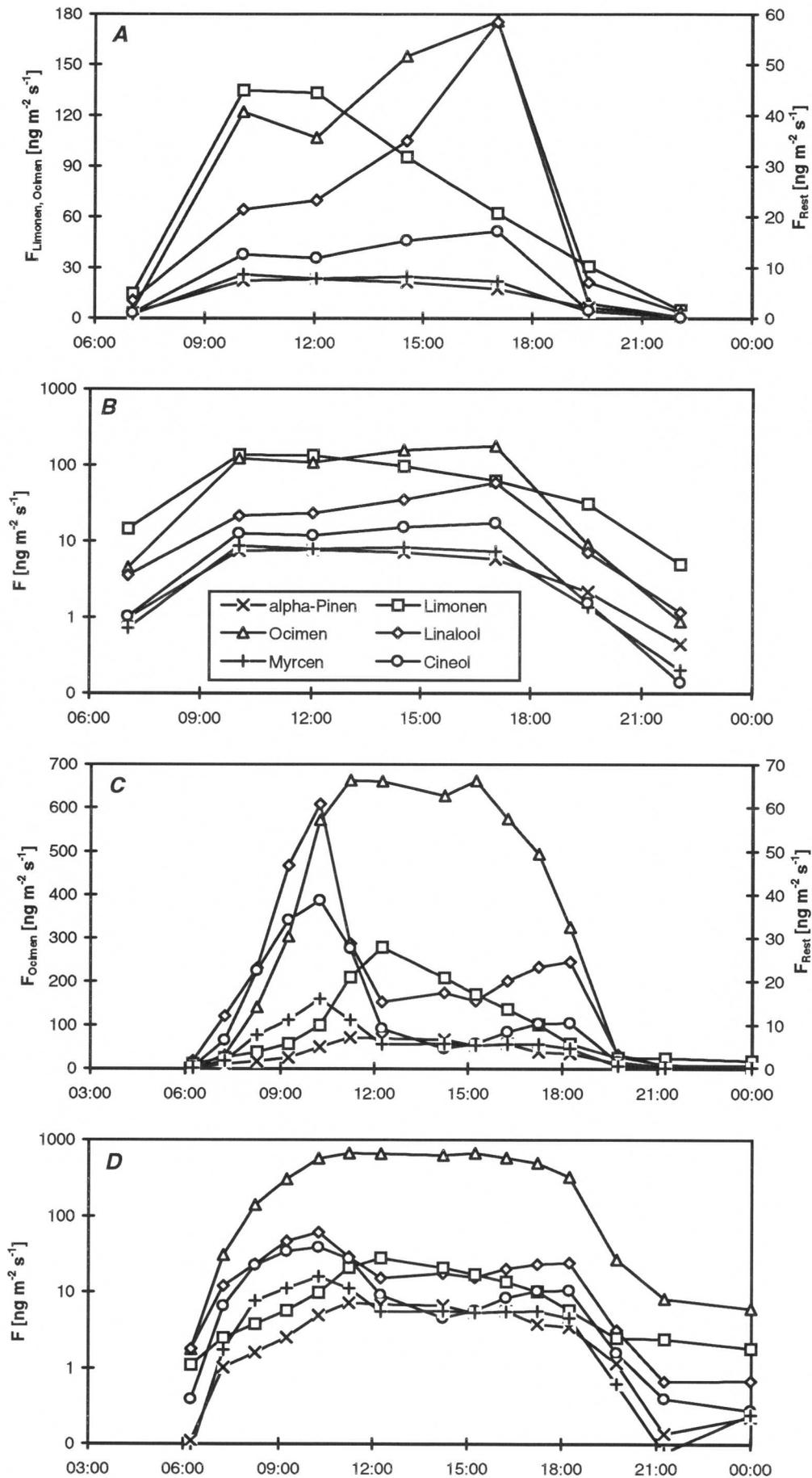


Abb. 35: Tagesgänge der sechs wichtigsten Monoterpenemissionen von Zweigen aus der Sonnenkrone einer adulten Pinie vom 12.6.93 (A, B) und 3.8.94 (C, D). Die Emissionsverläufe sind jeweils in linearer (A, C) und in logarithmischer (B, D) Skala dargestellt.

3.5.1.3. Tagesgang der Emissionen von Pinien bei Abdunkelung

Die Ergebnisse des Junitages in Abbildung 34 bzw. Abbildung 35 waren Teil eines Freilandexperimentes, bei dem die beiden Küvetten PF2 und PF1 alternierend über 24 Stunden verdunkelt wurden: PF2 am 12.6. und PF1 am 13.6. Die Verdunkelung erfolgte jeweils am Abend zuvor durch vollständiges Umhüllen der Küvetten mit aluminiumbeschichtetem Papier. Die Tagesverläufe der Emissionen wurden über beide Tage an beiden Küvetten gleichzeitig gemessen. Im Mittel waren unter Lichtausschluß während des Tages die Emissionen ca. 10fach und die Küvettentemperaturen ca. 4 °C niedriger als unter Lichtexposition. Die Reaktion auf die Verdunkelung fiel bei den einzelnen Monoterpenen sehr unterschiedlich aus. Vergleicht man eine Küvette auf die Einzelmessungen aus belichteter und verdunkelter Phase, die bei ähnlichen Temperaturen gemessen wurden, so ergeben sich folgende, mittlere, lichtbedingte Reduktionen: Limonen und α -Pinen ca. Faktor 3 (70 %), Myrcen ca. Faktor 4 (77 %), Linalool ca. Faktor 20 (95 %) und trans- β -Ocimen und 1,8-Cineol ca. Faktor 100 (99%). Abbildung 36 zeigt die prozentuale Zusammensetzung der Emissionen und Temperaturen während des Versuchsverlaufes. Es läßt sich erkennen, daß die im natürlichen Tagesverlauf vorhandene Änderung des Emissionsspektrum (vgl.a. Abb. 27B) nur unter Lichtexposition auftrat. Wie bei den Nachtmessungen (22:00 Uhr) waren unter Lichtausschluß die Anteile von trans- β -Ocimen und 1,8-Cineol sehr gering oder Null und die von Linalool deutlich niedriger.

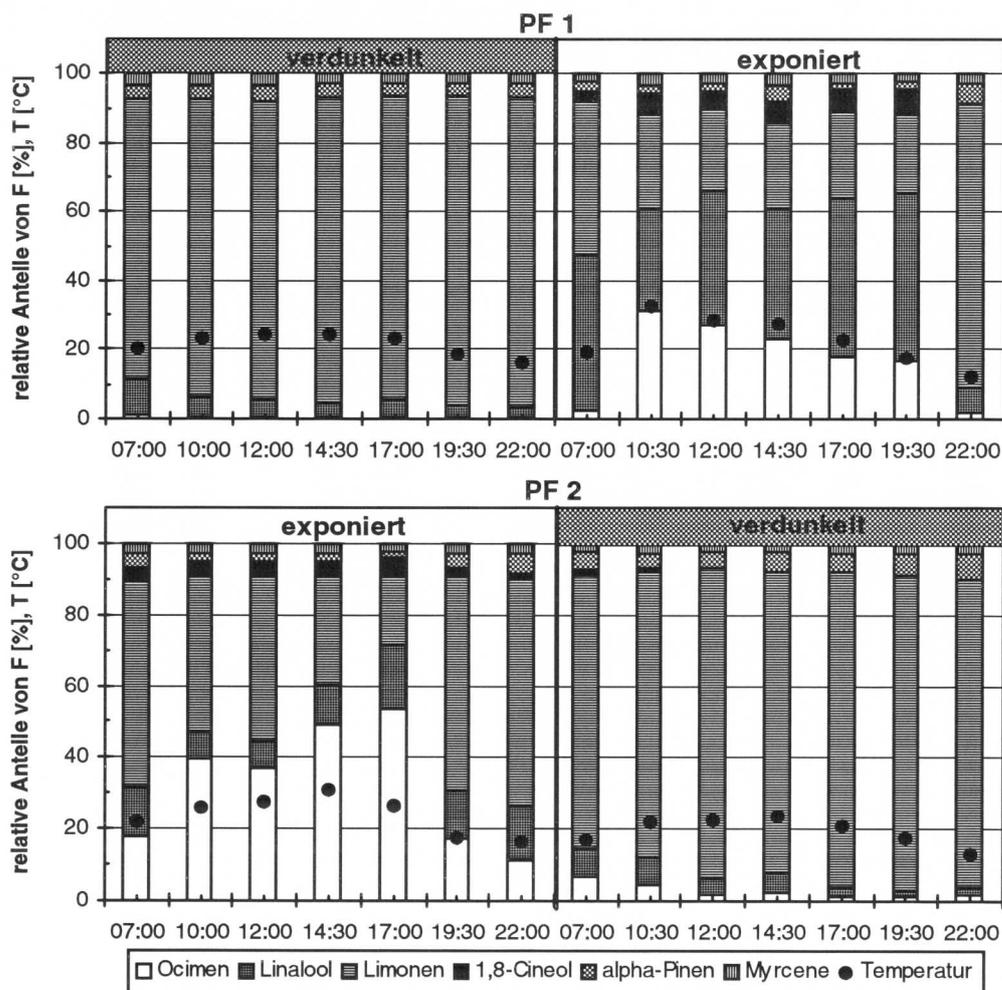


Abb. 36: Relative Zusammensetzung der Monoterpenemissionen F zweier Freilandpinien PF1 (oben) und PF2 (unten) im Tagesverlauf des 12. und 13. Juni unter natürlichen Lichtverhältnissen (exponiert) und unter künstlichem Lichtausschluß. Die Punkte zeigen die Küvettentemperaturen T zu den Emissionsmessungen.

3.5.2. Prozentualer Verlust assimilierten Kohlenstoffs durch Emission

Durch Interpolieren und Addieren der Einzelmessungen wurden die 24-Stunden-Tagessummen der Nettophotosynthese und Monoterpenabgabe berechnet, um den Prozentverlust des im Tagesverlauf aufgenommenen Kohlenstoffs durch Emission abzuschätzen.

Tabelle 7 gibt eine Übersicht der untersuchten Meßtage im Freiland und Gewächshaus für beide Baumarten. Als Begleitinformation sind die Tagessummen der Transpiration und Strahlung sowie das Tagesmittel der Lufttemperatur mit aufgelistet. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, schwankte der tägliche prozentuale Kohlenstoffverlust zwischen Zehntel Promille und einigen Prozenten. Die Werte waren bei der Fichte deutlich niedriger als bei der Pinie, was vor allem auf die Unterschiede in der Monoterpenabgabe zurückzuführen ist. Bei der Fichte wurden C-Verluste über 0,1 Prozent nur an den Ästen des Freilandbaumes gefunden. Die Freilandmessungen an Pinienästen ergaben im Mai und Oktober ähnliche Ergebnisse wie bei den Kammerpinien (ca. 0,2 %). Sehr viel höhere Werte wurden im Juni und August erreicht (6-7 %). Diese wurden wiederum überwiegend durch die extremen Emissionsmengen und weniger durch die reduzierten Kohlenstoffgewinne verursacht.

Tab. 7: Verlust an assimiliertem Kohlenstoff durch Emission in der Tagesbilanz (C-Verlust).

ΣF , ΣA , ΣE , ΣPFD = Tagessummen der Monoterpenemission, CO_2 -Assimilation, Transpiration und Strahlung; μT = Temperaturtagesmittel. PFD-Angaben sind bei den Gewächshausmessungen (A) Werte innerhalb der Kammern und bei den Freilandmessungen (B) Werte außerhalb der Küvetten.

Species	Datum	Baum/ Ast	ΣF $\text{nmol g}^{-1}\text{d}^{-1}$	ΣA $\mu\text{mol g}^{-1}\text{d}^{-1}$	C-Verlust %	ΣE $\text{mmol g}^{-1}\text{d}^{-1}$	ΣPFD $\text{mol m}^{-2}\text{d}^{-1}$	μT °C
A: Kammermessungen im Gewächshaus								
P. abies	28.05.92	FK3	6.5	505	0.014	221	17	21.4
P. pinea	05.07.93	PK3	43.5	312	0.14	68	11	19.8
P. abies	17.07.93	FK4	29.7	371	0.08	89	23	22.2
P. pinea	17.07.93	PK3	88.9	318	0.28	77	23	22.6
P. abies	18.07.93	FK4	9.8	528	0.02	96	12	20.0
P. pinea	18.07.93	PK3	37.4	362	0.10	83	12	20.4
B: Küvettenmessungen im Freiland								
P. abies	13.08.94	F11	334.1	1247	0.27	207	43	26.7
P. abies	13.08.94	F12	109.9	1324	0.08	121	43	26.4
P. abies	22.08.94	F11	197.3	1400	0.14	258	42	25.7
P. abies	22.08.94	FK4	74.1	1333	0.06	232	42	26.3
P. pinea	09.06.93	P21	2163	319	6.80	97	34	25.5
P. pinea	12.06.93	P21	773	126	6.15	103	44	23.0
P. pinea	05.10.93	P22	124	614	0.20	90	23	19.2
P. pinea	26.05.94	P24	162	749	0.22	130	49	19.7
P. pinea	03.08.94	P25	2031	267	7.65	86	42	28.7

3.5.3. Kovariation der Emissionen mit Temperatur und anderen Faktoren

Die Variation der Monoterpenabgabe im Tagesverlauf wurde auf die Kovariation zu Klimafaktoren (Temperatur, Strahlung, Luftfeuchte), aber auch zu anderen Gaswechselgrößen wie die Assimilation, Transpiration und Wasserdampfblatteleitfähigkeit untersucht. Die Emissionsrate eines Terpens wurde hierbei zunächst auf ihre Korrelation zur Temperatur getestet, da aus den Ergebnissen von Kapitel 3.4. sowie aus allen Literaturbefunden hervorgeht (s. 1.5.), daß die Temperatur in jedem Falle einen positiven Einfluß auf die Abgabe von Isoprenoiden hat. Der

Zusammenhang der Emission zur Temperatur ist dabei ausschließlich oder überwiegend exponentiell, bzw. logarithmisch-linear nach Logarithmieren der Emissionsraten (s. 1.5.). Nur bei lichtabhängigen Komponenten (z.B. Isopren) kann bei Temperaturen deutlich über 35 °C eine rückläufige Emissionszunahme erwartet werden (z.B. GUENTHER ET AL. 1991).

Es wurden daher die natürlichen Logarithmen der Emissionsraten gegen die Temperaturwerte aufgetragen und eine lineare Regressionsanalyse zur Bestimmung des Korrelationskoeffizienten (R^2) und der Steigung ($s = d \ln F / dT^{-1}$, s. Gleichung [1] in 1.5.) der Regressionsgeraden durchgeführt. Im Unterschied zu Kapitel 3.4.1.2 handelt es sich hierbei nicht um die Bestimmung einer echten Temperaturabhängigkeit, sondern um eine Prüfung der Temperatur-Emissions-Kovariation im Tagesverlauf. Die möglichen Ergebnisse und deren Interpretationen sind wie folgend:

- Fall A: Die logarithmisch-lineare Korrelation ist gut (geringe Wertestreuung bzw. hohes R^2) und die resultierende Steigung entspricht ungefähr der der unter kontrollierten Bedingungen gemessenen Temperaturabhängigkeit (s. 3.4.1.2.) bzw. den Literaturangaben (s. 1.5.). Hieraus folgt, daß die Variation der Emissionen im Tagesverlauf auf die Temperatur zurückzuführen ist und daß andere Faktoren vernachlässigbar sind.
- Fall B: Die logarithmisch-lineare Korrelation ist gut (hohes R^2), aber die resultierende Steigung ist deutlich größer als die der Temperaturabhängigkeit. Unter der Annahme, daß die Steigung der Temperatur-Emissions-Beziehung einer Substanz und Pflanze über den Jahresverlauf konstant ist und keine meßtechnischen Fehler vorliegen, bedeutet dies, daß neben der Temperatur andere Einflußgrößen existieren, die ebenfalls mit der Temperatur kovariieren und zusammen synergistisch auf die Emissionen wirken.
- Fall C: Die Korrelation ist schlecht (starke Wertestreuung bzw. niedriges R^2). Streuen die Werte dabei unregelmäßig um die Regressionsgerade, läßt sich folgern, daß neben der Temperatur andere Einflußgrößen existieren, die selbst wenig oder nicht mit der Temperatur kovariieren. Deutet die Meßwertverteilung hingegen einen anderen, nicht logarithmisch-linearen Zusammenhang an, ist gegebenenfalls die angenommene Temperatur-Emissions-Beziehung falsch.

Die Aussagekraft der Datenanalyse wird beschränkt durch den Umstand, daß sich Klima- und Gaswechselgrößen in Wechselbeziehungen im Tagesverlauf verändern. Speziell zur Interpretation der Temperatur-Emission-Kovariation im Falle B und C muß die Kovariation der Temperatur zu anderen Faktoren in Betracht gezogen werden. Näherungsweise lineare Kovariationen zur Temperatur fanden sich bei Strahlung (positiv) und relativen Luftfeuchte (negativ), dagegen komplexe, nicht-lineare Zusammenhänge zur Temperatur bei Transpiration, und vor allem bei der Assimilation und Stomataleitfähigkeit (LLOYD ET AL. 1995, vgl.a. Abb. 14B, D).

Abbildung 37 zeigt vier Datensätze zur Temperatur-Emissions-Kovariation im Tagesverlauf von Fichte und von Pinie am Beispiel von jeweils zwei Monoterpenen. Neben den Emissionsraten sind zusätzlich die Strahlungswerte (PFD) mit aufgetragen.

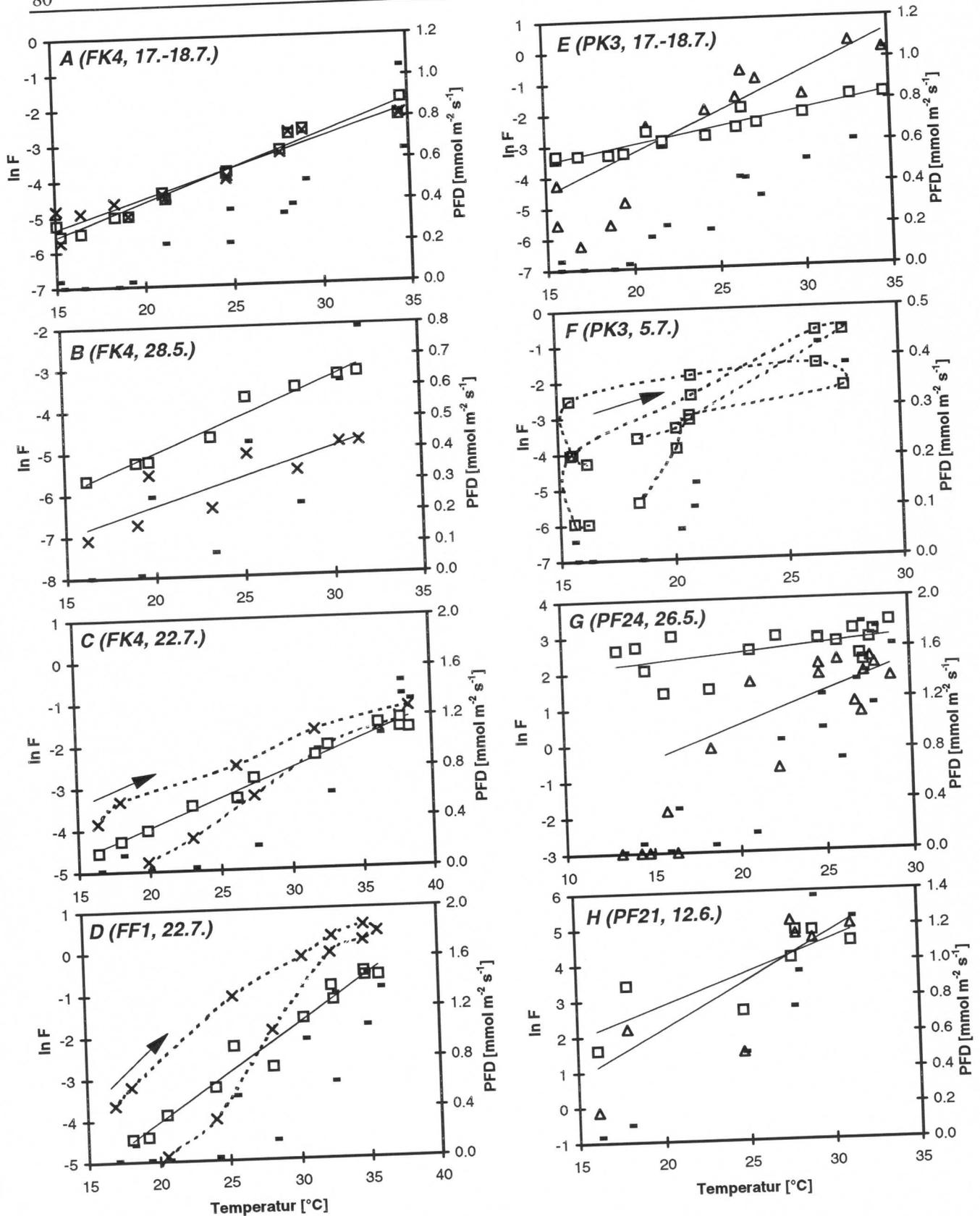


Abb. 37: Kovariation zwischen der Temperatur (x-Achse) und dem natürlichen Logarithmus ($\ln F$) der Limonen- (Vierecke), alpha-Pinen- (Kreuze) und Ocimenemission (Dreiecke) im Tagesverlauf bei Fichte (linke Reihe) und Pinie (rechte Reihe). Die Emissionen in A, B, E, F stammen von Kammermessungen im Gewächshaus und in C, D, G, H von Küvettenmessungen im Freiland. Die Freilandmessungen wurden bei C an einem demontierten Kammerbaum (FK4) und bei D, G, H an adulten Freilandbäumen durchgeführt. Die Punkte geben die Strahlungswerte PFD zu den Meßzeiten an (rechte y-Achse). Die Geraden zeigen die Regressionsgeraden und beziehen sich bei Ocimen nur auf die Tageswerte (ohne Nachtwerte). Die punktierten Linien mit Pfeilen in C, D und F erläutern die Chronologie des Tagesganges.

Die Emissionen der Fichte (Abb. 37A-D) zeigen allgemein eine bessere Korrelation zur Temperatur als die Emissionen der Pinie (Abb. 37E-H). Insbesondere die Korrelationskoeffizienten (R^2) der Limonendaten von Fichte sind mit Werten zwischen 0,94 und 0,99 sehr hoch. Für α -Pinen werden ähnlich hohe Korrelationen ($R^2 = 0,94$) nur von den Messungen Mitte Juli erreicht (Abb. 37A). Am 28.5., sowie bei den Freilandmessungen (Abb. 37B, C, D) streuen die Daten stärker ($R^2 = 0,71-0,81$), wobei deutlich wird, daß die Werte in der ersten Tageshälfte stets höher liegen als in der zweiten (graue Linien in Abb. 37C u. D).

Dieser im Tagesverlauf relativ zur Temperatur auftretende Hysteresiseffekt findet sich ebenfalls bei den Limonen- und α -Pinenmissionen der Pinie (Bsp. 5.7., Abb. 37F). Die Korrelationen sind meist gering ($R^2 = 0,25-0,69$) mit Ausnahme der Messungen vom 17.-18.7. ($R^2 = 0,91$). Auch die trans- β -Ocimenmissionen streuen stark ($R^2 = 0,35-0,60$). Die Nachtemissionen sind auffallend niedrig und weichen deutlich vom Trend der Tageswerte ab (Bsp. Abb. 37E, F). Sie wurden daher bei der Regressionsanalyse nicht berücksichtigt. Dennoch sind die Steigungen der Regressionsgeraden für trans- β -Ocimen sehr viel höher als die für Limonen ($s = 0,18-0,31$ gegen $s = 0,05-0,18$) und als die in Kapitel 3.4. und in der Literatur berichteten Temperatur-emissionsbeziehungen (s. 1.5.). Die Daten der Linalool- und 1,8-Cineolemissionen weisen ein sehr ähnliches Bild auf.

Die Steigungen der Regressionsgeraden aus den Fichtenemissionsdaten liegen bei den Kammerbäumen in einem Bereich von 0,13 bis 0,18 (Bsp. Abb. 37A, B, C), sind jedoch bei allen Messungen an der Feldfichte erheblich höher (0,19 bis 0,30, Bsp. Abb. 37D).

Zusätzlich zur Temperatur wurden die Kovariation der Emissionen zu anderen Faktoren untersucht. Keine oder schlecht erkennbare Korrelationen zeigten sich fast durchweg zur Assimilation und Blattleitfähigkeit (gH₂O), hingegen konnte in den Fällen mit erhöhten morgendlichen Emissionen ("Hysteresis") meist eine gute Korrelation zur Strahlung oder Transpiration festgestellt werden. Diese Ergebnisse lassen aber kaum Rückschlüsse auf den tatsächlichen Einfluß dieser Größen zu, da davon ausgegangen werden muß, daß ein Temperatureinfluß in jedem Fall vorhanden ist und somit der Emissionsverlauf durch Überlagerung der verschiedenen Einflüsse verzerrt würde. Hätte z. B. neben der Temperatur auch die Stomataleitfähigkeit einen ähnlich Einfluß auf die Emission, wäre aufgrund der zeitlich versetzten Tagesprofile dieser beiden Größen (s. Abb. 23, 25, 28, 30, 32, 34) eine gute Kovariation der Emission zur Transpiration möglich, ohne daß ein kausaler Zusammenhang zu dieser besteht. Aus diesen Gründen ist eine Temperaturbereinigung der Emissionswerte von Interesse. Sofern die Temperaturbereinigung korrekt durchgeführt wird, lassen sich gegebenenfalls aus der Amplitude, dem Kurvenprofil und dem zeitlichen Auftreten von Minima und Maxima eines temperaturunabhängigen Emissionsverlaufes Zusammenhänge zu anderen Größen erkennen.

3.5.4. Temperaturbereinigung und temperaturbereinigte Tagesgänge

Die Emissionsraten eines Monoterpens M wurden gemäß dem logarithmisch-linearen Modell Tingey's (TINGEY ET AL. 1980, s. Gleichung [1] in 1.5.) auf 30 °C wie folgt bereinigt:

$$\log_e F_M(30) = \log_e F_M(T) + S_M (30-T) \quad [3]$$

wobei $F_M(30)$, $F_M(T)$ die Emissionsrate bei 30 °C und bei der gemessenen Temperatur T und S_M die Steigung der Temperatur-Emissions-Beziehung ist.

Zur Temperaturbereinigung der Emissionen von α -Pinen, β -Pinen, Limonen und Myrcen wurden die entsprechenden Steigungen aus den Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit verwendet (3.4.1.2.). Für die Emissionen von trans- β -Ocimen, Linalool und 1,8-Cineol lagen keine entsprechenden Ergebnisse vor, da diese im Winter nicht emittiert wurden. Die Steigungen dieser Komponenten mußten daher in einem Abschätzverfahren aus den Kammer- und Freilandmessungen an Pinie abgeleitet werden. Alle Ergebnisse zum Tagesverlauf sowie die des Lichtausschlußversuches deuteten darauf hin, daß die Emissionen dieser Komponenten ähnlich wie die Monoterpenemissionen von *Quercus ilex* oder wie die Isoprenemissionen im allgemeinen lichtabhängig sind (z.B. GUENTHER ET AL. 1993, STAUDT & SEUFERT 1995). In Anlehnung an diese Untersuchungen, läßt sich folgende allgemeine Gleichung zur Emissionsvariation von trans- β -Ocimen, Linalool und 1,8-Cineol formulieren:

$$F_{T,PFD} = F_{T_s,PFD_s} \times f(T) \times f(PFD) \quad [4]$$

Die aktuell emittierte Menge eines Terpens $F_{T,PFD}$ bei Temperatur T und Strahlung PFD ergibt sich aus einer Grundemissionsrate F_{T_s,PFD_s} , die über eine Funktion zur Temperatur und Strahlung $f(T) \times f(PFD)$ modifiziert wird. Alle bisherigen Befunde zur Lichtabhängigkeit ergaben einen asymptotischen Kurvenverlauf (z.B. GUENTHER ET AL. 1991, TINGEY ET AL. 1981, LORETO ET AL. 1996a, BERTIN ET AL. 1997). Die Emissionen sind demnach vor allem im unteren Lichtbereich sensitiv, nicht aber im oberen Bereich der Lichtsättigung. Die Grundemissionsrate F_{T_s,PFD_s} ist definiert als die Emissionsrate unter Standardtemperatur T_s (30 °C) und Standardstrahlung PFD_s (1000 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$). Es wird angenommen, daß die Temperatur- und Lichtfunktionen voneinander unabhängig sind und daß sich F_{T_s,PFD_s} nur langfristig über Wochen und Monate, nicht aber über kurze Meßzeiträume ändert (MONSON ET AL. 1995).

Die Temperaturfunktion $f(T)$ läßt sich abschätzen, indem man die Daten in Lichtklassen unterteilt und auf ihre Kovariation zur Temperatur untersucht. Liegen nicht genügend Meßdaten aus einem kurzen Meßzeitraum vor, lassen sich die Daten verschiedener Meßzeiträume vereinigen, indem man sie um ihre Grundemissionsrate normalisiert:

$$F_{T,PFD} \times F_{T_s,PFD_s}^{-1} = f(T) \times f(PFD) \quad [5]$$

Die Grundemissionsrate F_{T_s,PFD_s} wird aus dem jeweiligen Datensatz durch Interpolation geschätzt. Die Schätzung ist um so zuverlässiger, je mehr Meßdaten im Bereich der Standardbedingungen vorliegen. Auch die Daten verschiedener Lichtklassen (PFD_i) lassen sich vereinigen, wenn man die Daten vorher durch den Meßwert einer beliebigen, gemeinsamen Standardtemperatur F_{T_s,PFD_i} dividiert:

$$F_{T,PFD_i} \times F_{T_s,PFD_i}^{-1} = f(T) \quad [6]$$

Dies setzt jedoch voraus, daß in jeder Lichtklasse wenigstens ein Meßwert derselben Temperatur auftritt, was bei Datensätzen einzelner Tagesgänge aufgrund der Licht-Temperatur-Kovariation nicht immer der Fall ist.

Zur Bestimmung der Steigungen der Pinienemissionen wurden beide Varianten praktiziert. Für die Kammermessungen wurden die Daten der Tagesgänge an PK3 vom 5.7.93 und 17.-18.7.93 mit einigen Messungen vom gleichen Zeitraum ohne F_{T_s,PFD_s} -Korrektur vereinigt. Bei den Feldmessungen wurden die F_{T_s,PFD_s} zu den verschiedenen Jahreszeiten aus den jeweiligen Tagesgängen geschätzt und die Daten nach Korrektur zusammengeführt.

Ein Einfluß der Strahlung ließ sich am ehesten bei niedrigen Lichtwerten erkennen (PFD 0-100 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$). Eine Unterteilung der Daten über 100 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ PFD in weitere Lichtklassen verbesserte die Korrelation zur Temperatur nicht. Bei den Felddaten deutete sich aber interessanterweise im höchsten Temperaturbereich für die meisten Substanzen eine eher lichtunabhängige Sättigung oder gar ein Rückgang der Emissionen an. Abbildung 38 verdeutlicht dies an den Emissionsdaten von vier Monoterpenen. Die Regressionsanalyse wurde unter Ausschluß der wenigen Werte oberhalb 37 °C durchgeführt, da sie von der angenommenen logarithmisch-linearen Beziehung abweichen. Tabelle 8 gibt die Steigungen, 95%-Vertrauensbereiche sowie die Stichprobenzahl der Kammer- und Felddaten wieder. Vergleicht man die Steigungen von Limonen, α -Pinen und Myrcen mit denen von Kapitel 3.4.1.2., hat es den Anschein, daß die Ergebnisse aus den Kammerdaten relativ niedrig und die aus den Felddaten gewonnenen etwas zu hoch liegen. Da die Korrelationskoeffizienten nicht hoch sind ($R^2 = 0,52 - 0,88$), wurden für die Temperaturbereinigung der trans- β -Ocimen-, Linalool- und 1,8-Cineolemissionen mittlere Steigungen von 0,19, 0,19 und 0,16 verwendet.

Abbildung 39 zeigt die 30°C-temperaturbereinigten Tagesgänge von Abbildung 37. Alle abgebildeten 30°C-Emissionsraten wurden zusätzlich auf eine gemeinsame Grundemissionsrate (angeglichene Y-Skala) normalisiert, indem jeder Datensatz eines Tagesganges durch seinen Mittelwert dividiert wurde (Tagesmittel der 30°C-Emissionen = 1.0). Damit kann die in den Tagesverläufen verbleibende quantitative Variabilität (Amplitude) der einzelnen Monoterpene gegeneinander verglichen werden. Die Amplituden zeigen somit, inwieweit die Temperaturbereinigung ausreicht, die Tagesdynamik zu erklären.

Bei der Pinie (Abb. 39E-H) ist die verbleibende Dynamik der trans- β -Ocimenemissionen stets größer als die der Limonenemissionen, obwohl für deren Temperaturbereinigung eine fast doppelt so hohe Steigung angenommen wurde (0,19 gegen 0,10). Die Kurvenprofile und Zeitverläufe der temperaturbereinigten Emissionen erscheinen gegenüber den Ursprungsdaten um so mehr verändert, je geringer die Korrelationen zur Temperatur sind. Die Emissionskurven von Fichte FK4 am 17.-18.8. (Abb. 39A) ähneln auch nach der Temperaturbereinigung dem ursprünglichen Verlauf der Emissionen und korrelieren weiterhin am ehesten mit der Temperatur (vgl. Abb. 23A, B). Würde man zur Temperaturbereinigung dieser Daten größere Steigungen verwenden, z. B. die, die bei den Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit an derselben Kammer gefunden wurden (s. Abb. 19A, C), wäre die verbleibende Variabilität minimal.

Anders die α -Pinenemissionen an den drei anderen Tagen, deren Maxima deutlich in den Morgen versetzt sind (Abb. 39B-D). Diese Tagesgänge, deren Ursprungsdaten häufig mit Strahlung und Transpiration korrelierten ("Hysteresis"), zeigen in der temperaturbereinigten Form gute Übereinstimmungen mit dem Verlauf der Assimilationswerte (vgl. Abb. 25C, 30C, G). Zeitliche Verschiebungen der Maxima gegenüber dem ursprünglichen Emissionsverlauf finden sich auch bei den Pinienemissionen (Abb. 39E-H), wobei aber die Kurven kaum oder nur unregelmäßig Gemeinsamkeiten zu anderen Größen aufweisen. Limonenemissionen erscheinen allgemein sehr früh am Morgen. Der temperaturbereinigte Tagesgang der trans- β -Ocimenemissionen zeigt trotz deutlicher Hinweise einer Lichtabhängigkeit keinen engen Zusammenhang zum Strahlungsverlauf. Die Emissionen beider Substanzen weisen auf einen asynchronen Emissionsrhythmus bestimmter Terpengruppen hin, der unabhängig von den betrachteten Klima- und Gaswechselgrößen aufzutreten scheint.

Tab. 8: Steigungen s ($= \text{dln}F \text{ d}T^{-1}$) der linearen Beziehung zwischen Temperatur (T) und natürlichem Logarithmus der Monoterpenemissionen ($\text{ln}F$) von *Pinus pinea*. Die Werte wurden aus Kammer- und Feldmessungen nach einem allgemeinen Emissionsmodell zur Temperatur- und Lichtabhängigkeit abgeleitet. Weitere Erklärungen hierzu im Text. (r^2) = Korrelationskoeffizienten der Regressionsgeraden

	α -Pinen		Myrcen		Limonen		1,8-Cineol		t- β -Ocimen		Linalool	
	s	(r^2)	s	(r^2)	s	(r^2)	s	(r^2)	s	(r^2)	s	(r^2)
Kammer PK3 (n=23)	0.10	(0.75)	0.09	(0.52)	0.08	(0.66)	0.16	(0.78)	0.18	(0.67)	0.2	(0.68)
Feld PF2 (n=39)	0.15	(0.88)	0.15	(0.67)	0.12	(0.88)	0.17	(0.58)	0.21	(0.70)	0.18	(0.53)

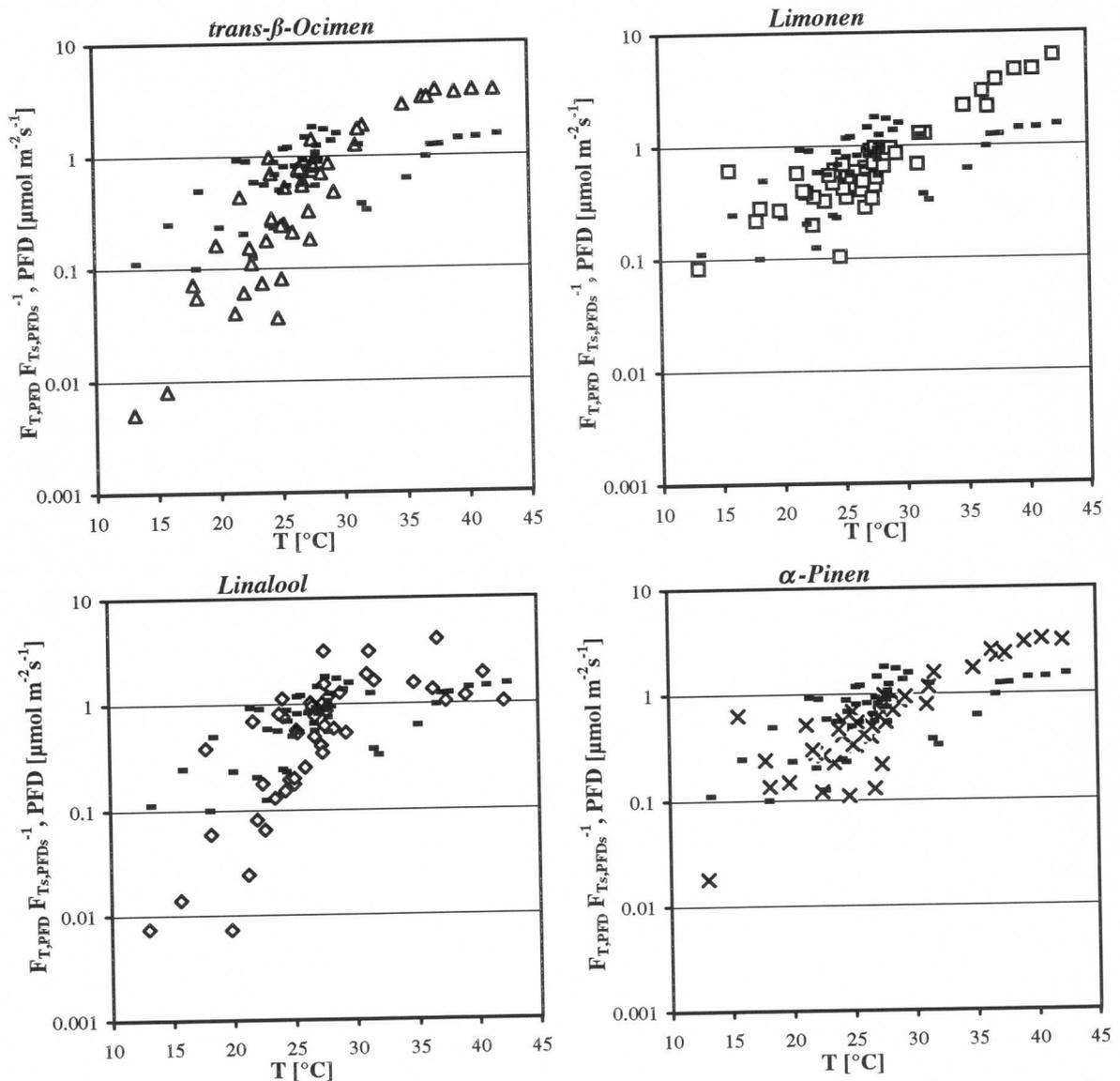


Abb. 38: Abhängigkeit normalisierter Tagesemissionen ($PFD > 100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) von der Temperatur (T). Die Emissionswerte $F_{T,PFD}$ wurden an Ästen einer Freilandpinie während vier Meßtagen in verschiedenen Jahreszeiten gemessen und um die jeweilige Grundemissionsrate (F_{T_s,PFD_s} = Emission bei 30 °C und 1000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} PFD$) normalisiert. Die Punkte zeigen die Strahlungswerte (PFD) zu den Meßzeiten.

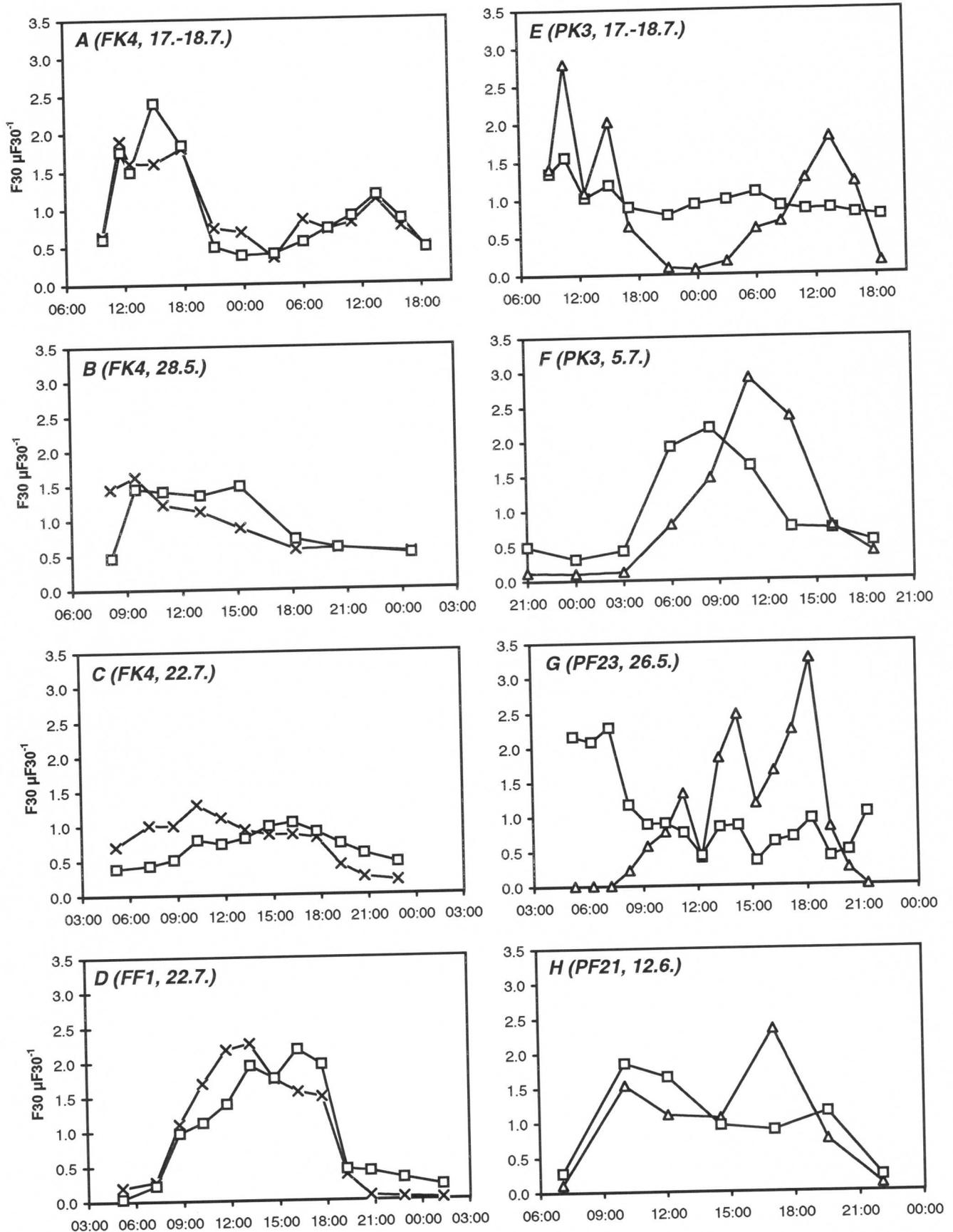


Abb. 39: Tagesgänge der temperatur-normalisierten, relativen 30°C-Emissionen ($F_{30} \mu F_{30}^{-1}$) von Limonen (Vierecke), alpha-Pinen (Kreuze) und Ocimen (Dreiecke). Die Emissionsverläufe in A-D (linke Reihe) sind von Fichten und in E-H (rechte Reihe) von Pinien, die mittels Kammern im Gewächshaus (A, B, E, F) oder Astküvetten im Freiland (C, D, G, H) bestimmt wurden. Die Freilandmessungen wurden bei C an einem demontierten Kammerbaum (FK4) und bei D, G, H an adulten Freilandbäumen durchgeführt.

3.6. Variation der Emissionen im Jahresverlauf

3.6.1. Jahrgang der Monoterpenemissionen von Fichten und Pinien in den Kammern

Aus den Meßergebnissen, die zwischen April 93 und Juli 94 an den "Fichtenkammern" FK2 und FK4 und an den "Pinienkammern" PK1 und PK3 gewonnen worden waren, wurde ein Jahresgang der Emission der Hauptkomponenten erstellt. Bei der Datenauswahl wurden diejenigen Meßergebnisse berücksichtigt, die unter normalen, ungestörten Bedingungen erzielt worden waren: Neben Routinemessungen sind dies die Ergebnisse aus Tagesgängen sowie die Ergebnisse der unbehandelten Kontrollmessungen von speziellen Experimenten (s. 3.7., 3.8., 3.9.). Ferner wurden nur Messungen zwischen 9:00 und 17:00 Uhr verwendet, da Daten zu Nachtemissionen nur in geringer Anzahl vorliegen.

Pro Kammer ergaben sich somit ca. 150 Emissionsmessungen, die aber aufgrund ihrer unterschiedlichen Herkunft nicht gleichmäßig über das Jahr verteilt sind. Es treten auch zeitliche Verschiebungen zwischen den Kammern auf. Zur Vereinheitlichung wurden zur Beschreibung des Jahresganges die Monatsmittel der Emissionsraten herangezogen. Zur Bildung der Monatsmittel wurden wiederum Tagesmittel und nicht die Gesamtheit der Einzelmessungen im Monat herangezogen, um eine Übergewichtung von Tagen mit hoher Meßzahl zu vermeiden. Die Anzahl der Meßtage (Tagesmittel) pro Monat schwankt zwischen 3 (Dezember 93) und 12 (Oktober 93). Wie bei den Tagesgängen wurde neben den Absolutwerten auch die Kurve eines temperaturbereinigten Emissionsverlaufes erstellt. Die Temperaturbereinigung wurde an den Einzelmessungen nach demselben Verfahren und mit denselben Steigungen wie in Kapitel 3.5.4. durchgeführt.

In den Abbildungen 40 bis 43 sind die Emissionen der Hauptkomponenten als Absolutwerte, als 30°C-temperaturbereinigte Emissionsraten sowie als Prozentanteile dargestellt. Der Jahresverlauf der Fichten (Abb. 40 und 41) ist durch eine starke Sommer-Winter-Dynamik charakterisiert. Die höchsten Abgabemengen im Juni Juli waren um einen Faktor 30 bis 50 größer als die niedrigsten im Januar und Februar. Im Frühjahr/Sommer 93 emittierte die Fichte der Kammer FK2 ungefähr ein Drittel mehr als die der etwas kühleren Kammer FK4. Durch die Temperaturbereinigung der Emissionen werden diese Kammerunterschiede etwas, aber nicht vollständig ausgeglichen (vgl. Abb. 40C, 41C). Bei Betrachtung der temperaturbereinigten Jahresverläufe fällt zunächst der Novemberpeak bei FK2 auf, der in abgeschwächter Form auch bei FK4 vorhanden ist. Diese überhöhten Emissionen traten bei FK2 etwas später auf (Ende Oktober) und dauerten jeweils ungefähr 2-3 Wochen an. Es liegen keinerlei Hinweise vor, die auf die Ursache dieses episodischen Anstiegs schließen lassen. Es sei jedoch erwähnt, daß ab Anfang Oktober alle Kammern zusätzlich künstlich beleuchtet wurden. Der Jahresverlauf ist ansonsten deutlich ausgeglichener als bei den unbereinigten Daten. Zwar erscheinen die Emissionen im Winter noch erniedrigt, jedoch nur noch um einen Faktor 2 bis 6. Verwendet man die kammerspezifischen Steigungen von Kapitel 3.4.2.2. (Abb. 19) zur Temperaturbereinigung, so liegen die Winteremissionen von FK4 gleichauf oder sogar etwas über dem Jahresdurchschnitt (nicht abgebildet). Hingegen bleibt der Emissionsrückgang im Spätsommer 93 auch bei Verwendung höherer Steigungen erhalten. In beiden Kammern fanden sich temperaturunabhängig erhöhte Emissionsraten im Frühjahr und Frühsommer 93 und temperaturunabhängig erniedrigte Emissionen im Spätsommer 93. Im Frühjahr 94 zeigte sich ein ähnliches Bild, wobei sich ein Emissionsrückgang bereits im Monat Juli andeutete. Die Perioden mit erhöhten Emissionen stimmen ungefähr mit den jeweiligen Austriebsphasen überein.

Trotz der enormen Jahresdynamik in den Abgabemengen ändert sich die Zusammensetzung der Emission in den verschiedenen Jahreszeiten nur geringfügig (Abb. 40B, D, 41B, D). Eine multiple Varianzanalyse (95%-Signifikanzniveau) der Tagesmittelwerte pro Monatsmittel zwischen allen Monaten ergab für die Anteile der α -Pinenemissionen von den Gesamtemissionen bei beiden Kammern signifikante Maxima im Frühjahr (ca. 30 %) und signifikante Minima im Sommer (ca. 20 %). Die Limonenanteile verhielten sich genau konträr. Die höchsten β -Pinen-Anteile fanden sich im Winter.

Sehr viel komplexer präsentiert sich der Jahresverlauf der Terpenemissionen bei den Pinien (Abb. 42 u. Abb. 43). Ursache hierfür ist das periodische Vorkommen der Monoterpene trans- β -Ocimen, Linalool und 1,8-Cineol, die im Winter kaum oder gar nicht emittiert wurden. Im Vergleich zu den Fichten waren die Abgabemengen im Sommer deutlich höher, im Winter hingegen gleich niedrig. Die Jahresdynamik war demnach noch größer (Faktor 100 bis 200). Kammerunterschiede fanden sich auch bei den Pinien, die sich aber nach der Temperaturbereinigung nahezu vollständig ausglich (Abb. 42A, C u. Abb. 43A, C). Auffälligste Substanz unter den verschiedenen Monoterpenen ist trans- β -Ocimen, welches über einen relativ kurzen Zeitraum in großen Mengen abgegeben wurde. Im Frühjahr 93 wurden hohe Emissionsraten erstmals im Mai registriert, die dann ab Ende August sehr schnell zurückgingen. Nach einer siebenmonatigen Abwesenheit von Oktober 93 bis April 94 trat die Substanz ab Mai 94 wieder auf, gegenüber dem Vorjahr aber um 2 bis 3 Wochen verzögert und in geringeren Mengen. Die Pinien von PK1 emittierten insgesamt mehr trans- β -Ocimen als die von PK3. Linalool und 1,8-Cineol verhielten sich ähnlich, wurden jedoch über einen längeren Zeitraum abgegeben. Der relative Anteil (Abb. 42D, 43D) von Linalool erreichte seinen Höchststand im Zeitraum von Ende September bis Ende Oktober.

Limonen, α -Pinen und Myrcen wurden über das ganze Jahr hinweg emittiert. Temperaturunabhängige Veränderungen im Jahresrhythmus sind aber auch bei diesen Substanzen erkennbar. So stiegen z.B. die Emissionen von α -Pinen im Spätwinter/Frühjahr sprunghaft an (s.a. 3.4.2.3. u. Abb. 21). Ferner deutete sich während der Emissionsphase von trans- β -Ocimen eine negative Korrelation zwischen der Emissionsentwicklung von α -Pinen und Limonen einerseits und trans- β -Ocimen andererseits an (Bsp. Abb. 42C).

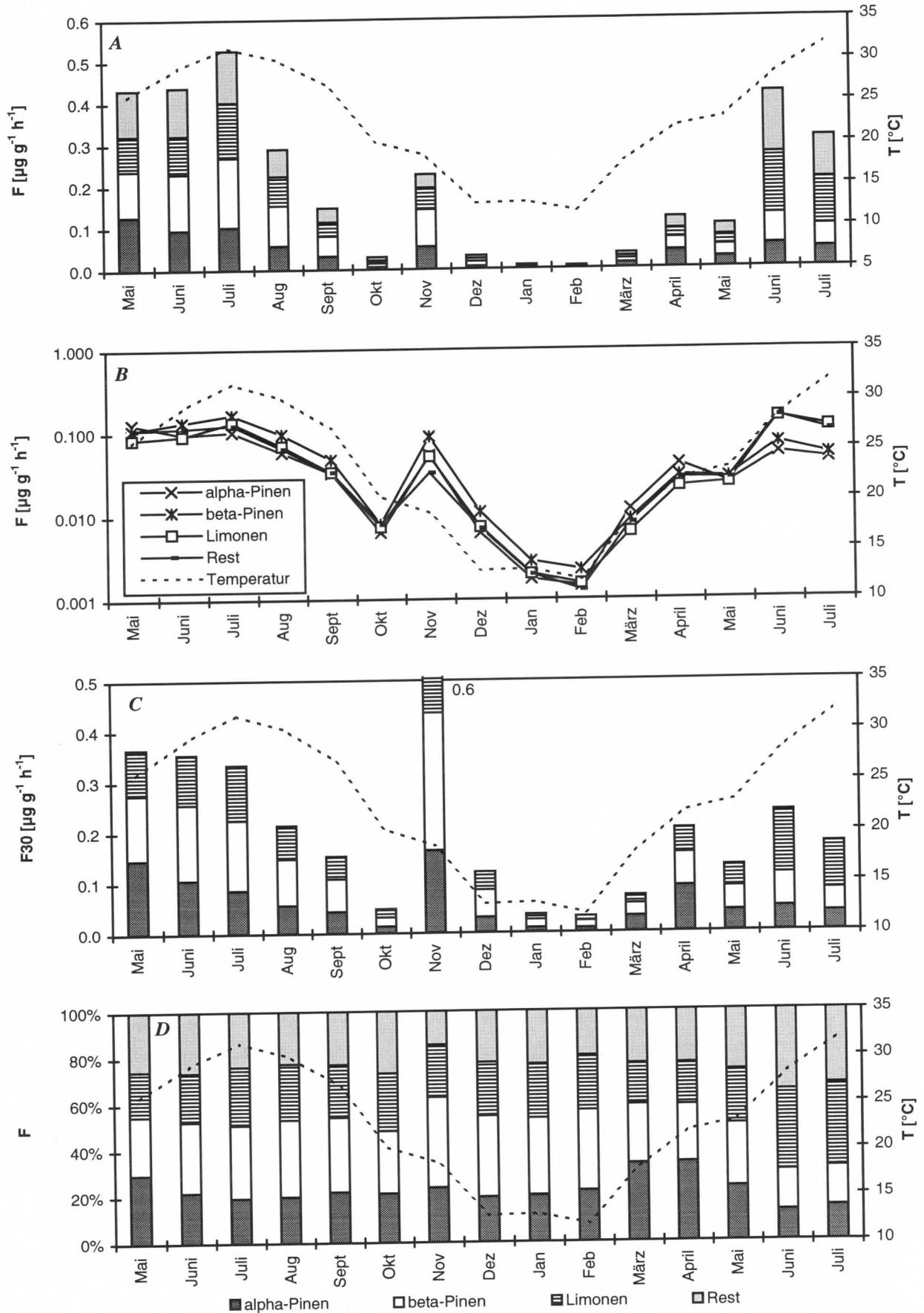


Abb. 40: Jahresverlauf der Monoterpenemissionen von Fichte in Kammer FK2. Emissionswerte F sind Monatsmittel aus Tagesmitteln ($n = 3-12$) von insgesamt 150 Datensätzen, die während der Versuchsperiode zwischen 9:00 und 17:00 Uhr erhoben wurden. Die punktierte Linie zeigt die Temperaturmittel T der Emissionsmessungen. **A:** Gesamtemission (Hauptkomponenten + Rest); **B:** Emissionen in logarithmischer Darstellung; **C:** 30°C-temperaturbereinigte Emission F_{30} ; **D:** Relative Zusammensetzung der Emission

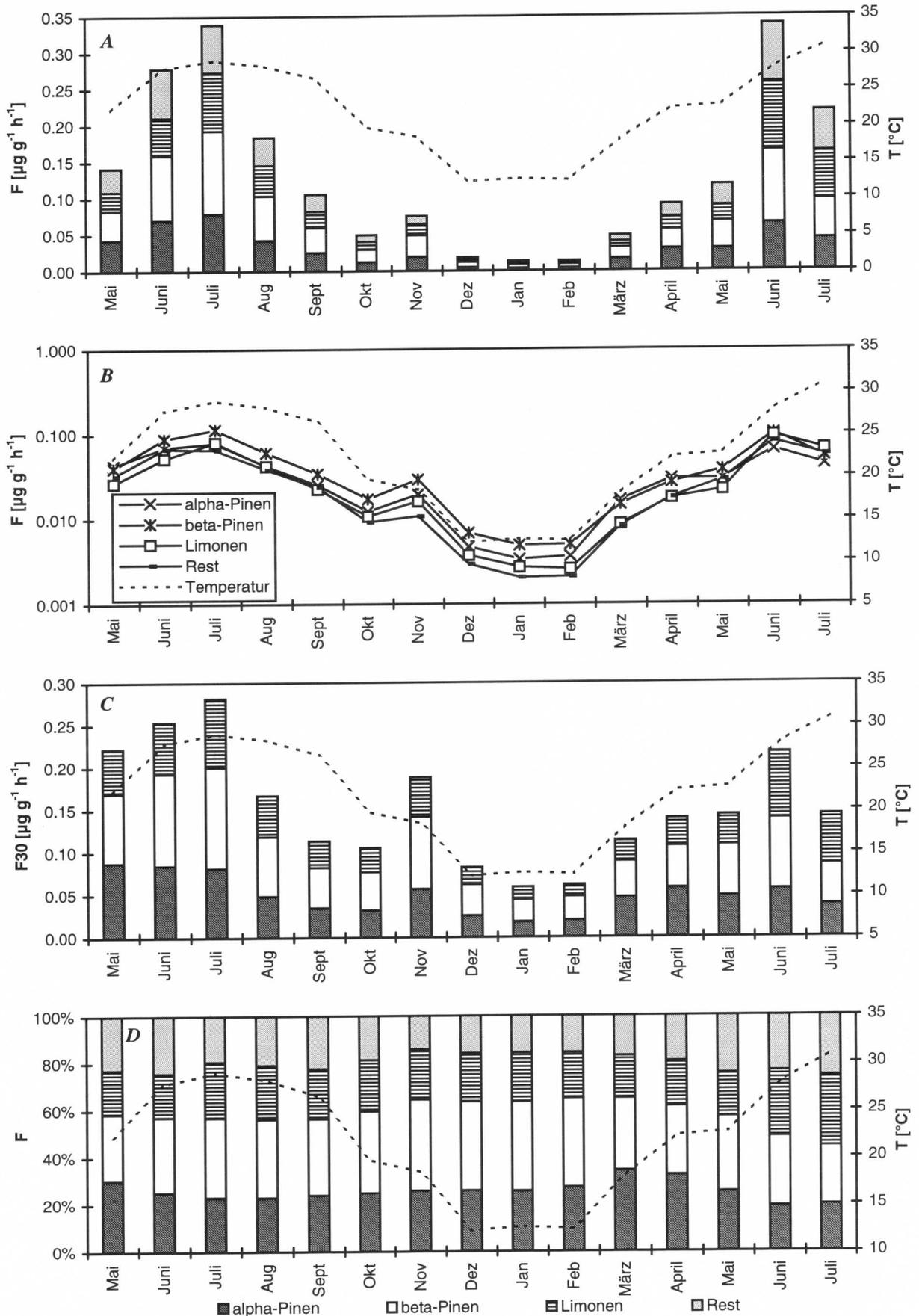


Abb. 41: Jahresverlauf der Monoterpenemissionen von Fichte in Kammer FK4. Emissionswerte F sind Monatsmittel aus Tagesmitteln ($n = 3-12$) von insgesamt 150 Datensätzen, die während der Versuchsperiode zwischen 9:00 und 17:00 Uhr erhoben wurden. Die punktierte Linie zeigt die Temperaturmittel T der Emissionsmessungen. A: Gesamtemission (Hauptkomponenten + Rest); B: Emissionen in logarithmischer Darstellung; C: 30°C-temperaturbereinigte Emission F_{30} ; D: Relative Zusammensetzung der Emission

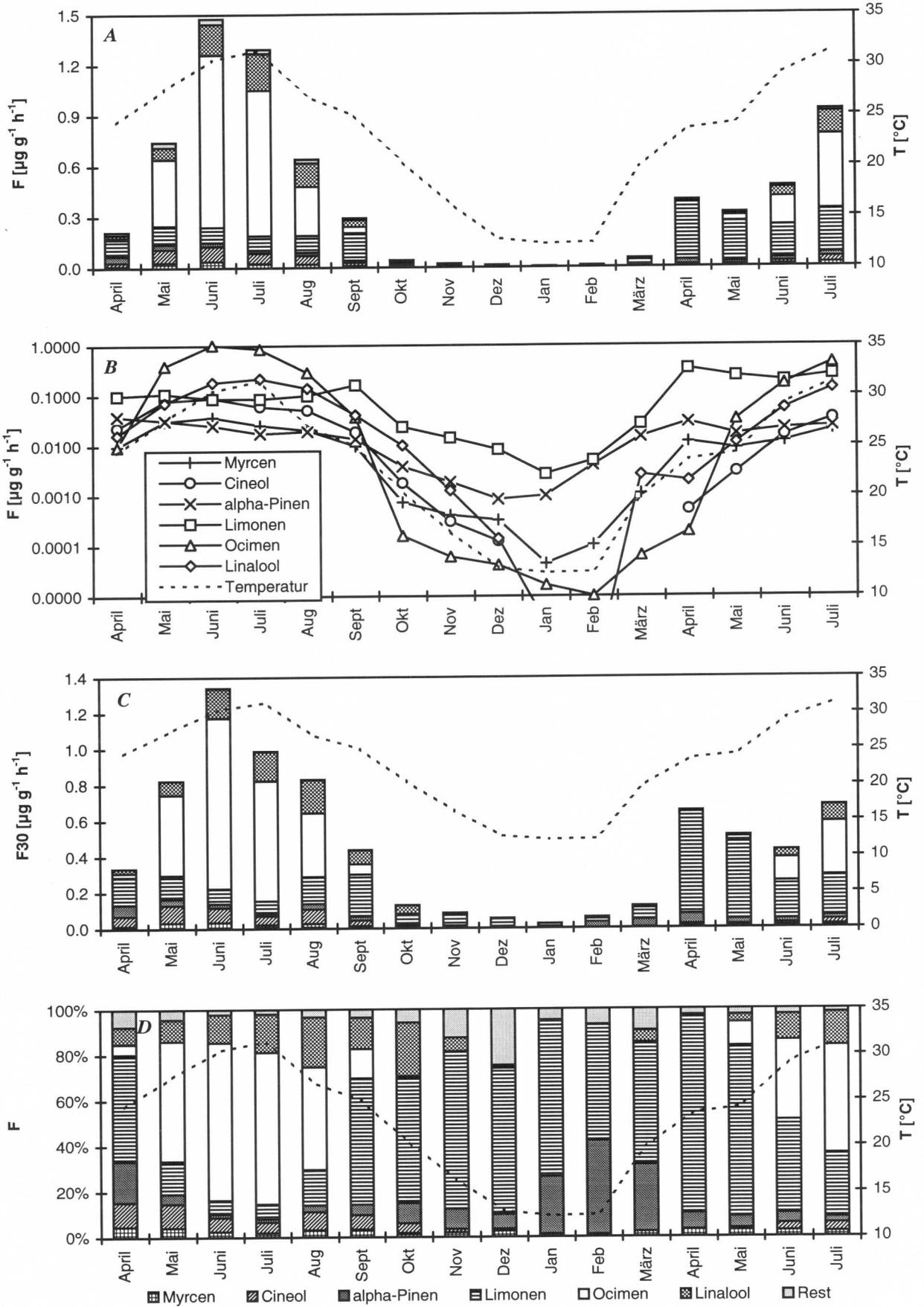


Abb. 42: Jahresverlauf der Monoterpenemissionen von Pinie in Kammer PK1. Emissionswerte F sind Monatsmittel aus Tagesmitteln (n = 3-12) von insgesamt 150 Datensätzen, die während der Versuchsperiode zwischen 9:00 und 17:00 Uhr erhoben wurden. Die punktierte Linie zeigt die Temperaturmittel T der Emissionsmessungen. A: Gesamtemission (Hauptkomponenten + Rest); B: Emissionen in logarithmischer Darstellung; C: 30°C-temperaturbereinigte Emission F30; D: Relative Zusammensetzung der Emission

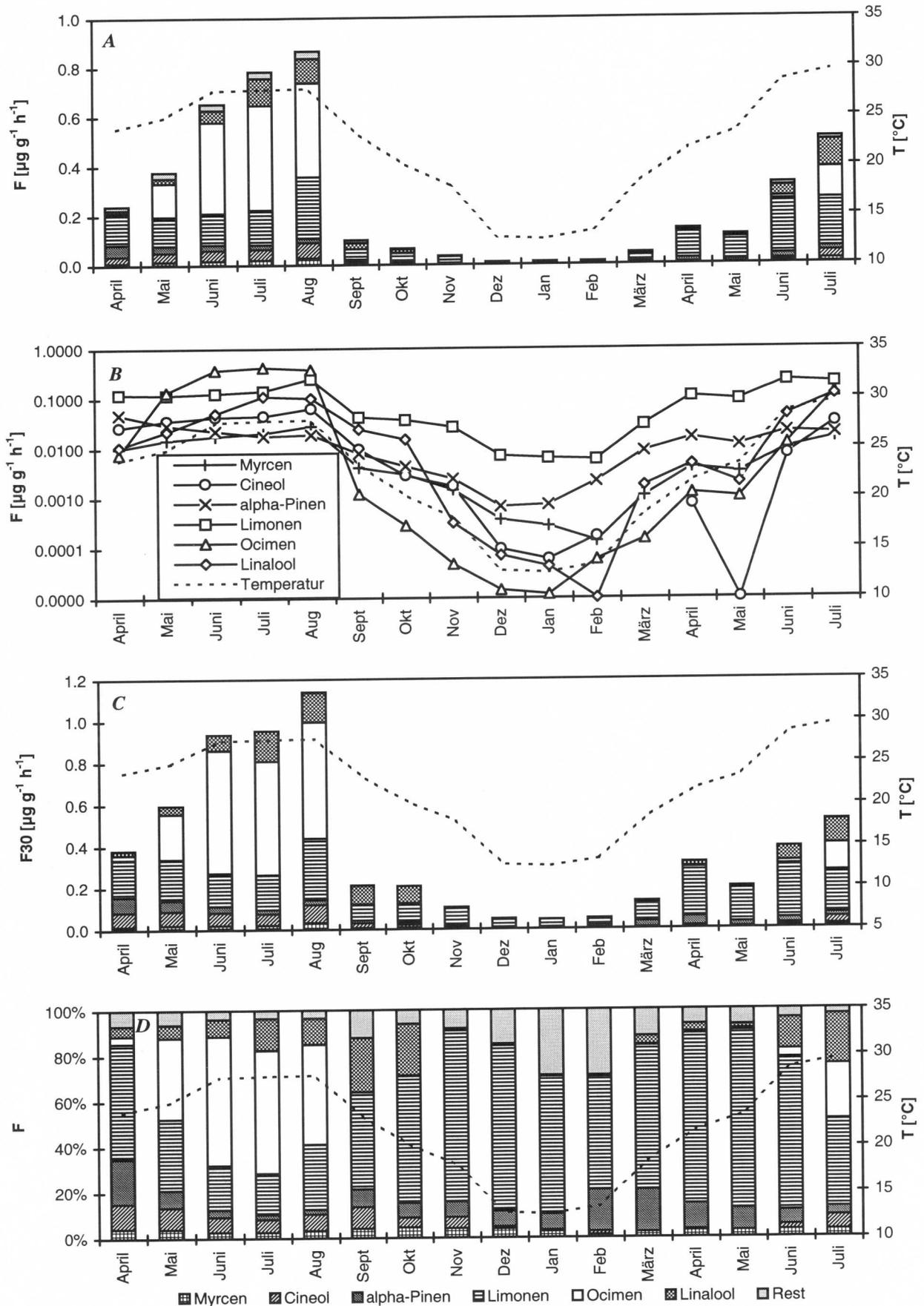


Abb. 43: Jahresverlauf der Monoterpenemissionen von Pinie in Kammer PK3. Emissionswerte F sind Monatsmittel aus Tagesmitteln ($n = 3-12$) von insgesamt 150 Datensätzen, die während der Versuchsperiode zwischen 9:00 und 17:00 Uhr erhoben wurden. Die punktierte Linie zeigt die Temperaturmittel T der Emissionsmessungen. **A:** Gesamtemission (Hauptkomponenten + Rest); **B:** Emissionen in logarithmischer Darstellung; **C:** 30°C-temperaturbereinigte Emission F_{30} ; **D:** Relative Zusammensetzung der Emission

3.6.2. Jahresgang der Monoterpenemissionen von Freilandpinien in Castelporziano

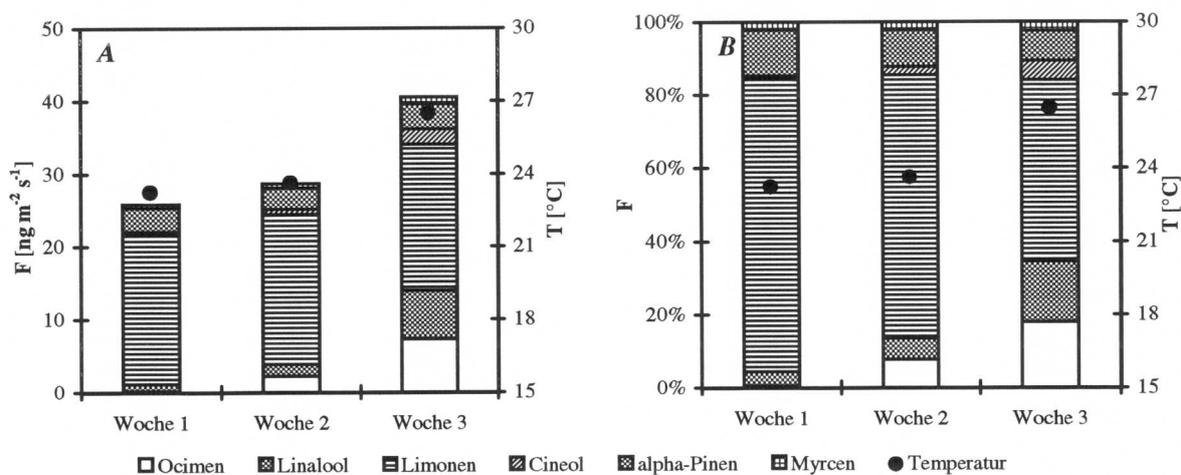
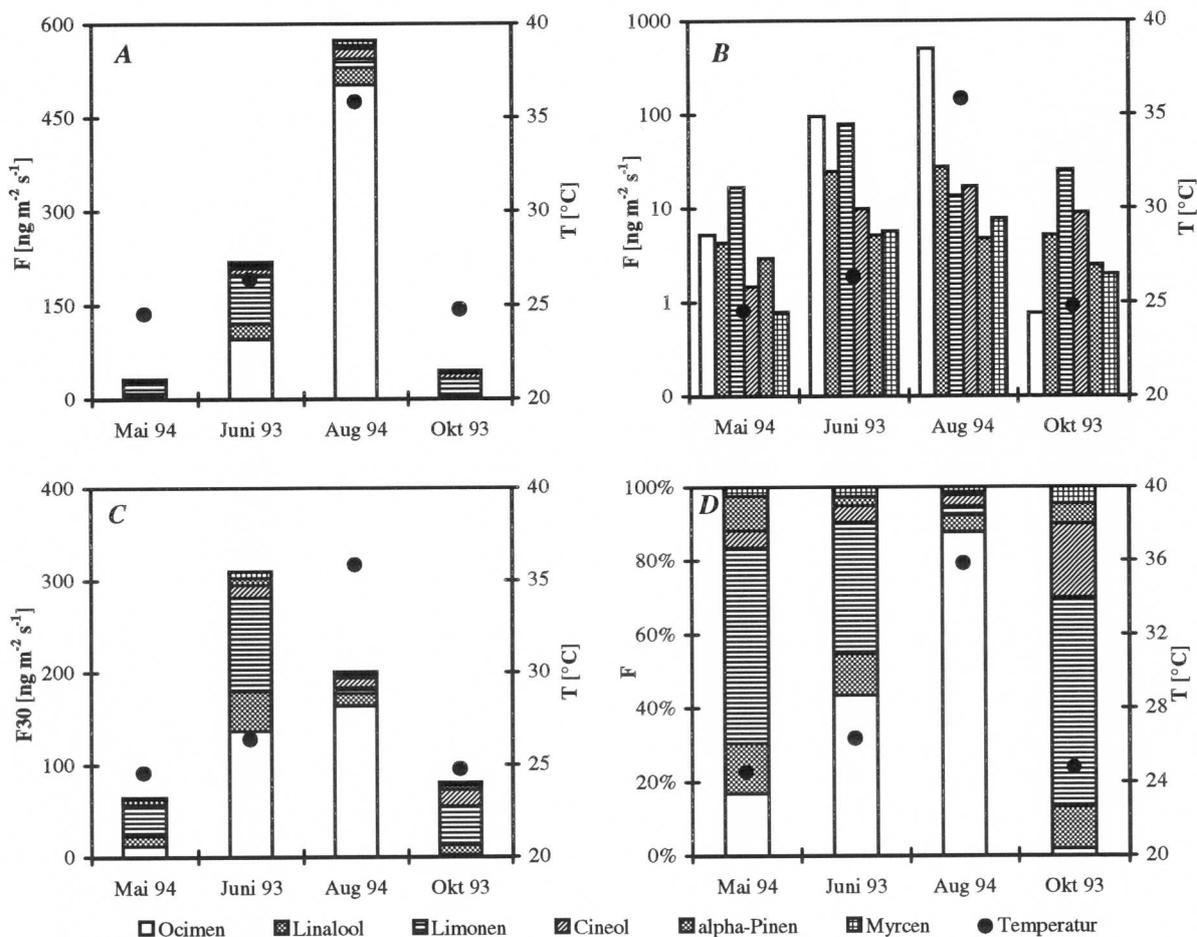
Die Ergebnisse der zu den verschiedenen Jahreszeiten durchgeführten Emissionsmessungen an Freilandpinien lassen prinzipiell die gleichen Tendenzen erkennen wie die der Kammerbäume (Abb. 44). Die trans- β -Ocimenabgabe nahm von Mai bis August zu und fehlte in der Oktoberkampagne. Die temperaturbereinigten Werte von Limonen und α -Pinen sind im August niedriger als in den drei anderen Monaten (Abb. 44C). Der Beginn der sommerlichen Veränderung des Emissionsspektrum ließ sich während der dreiwöchigen Maikampagne beobachten. Neben einem Tagesgang zu Beginn und Ende der Meßperiode wurde die Langzeitveränderung der Emission durch gelegentliche Messungen um die Mittagszeit überprüft. In Abbildung 45 wurden die Tagesmessungen in Wochenmittel zusammengefaßt. Wie sich erkennen läßt, nahmen die Anteile der Limonen- und α -Pinenemissionen kontinuierlich ab und die Anteile der trans- β -Ocimen-, Linalool- und 1,8-Cineolemissionen zu.

3.6.3. Temperatur-Emissions-Kovariation im Jahresverlauf

Die für den Jahresverlauf selektierten Tagesmessungen an den Kammern wurden hinsichtlich ihrer Kovariation zur Temperatur untersucht. Die Ergebnisse der Datenanalyse läßt sich wie folgt zusammenfassen:

Alle Substanzen zeigen die Tendenz einer logarithmisch-linearen Beziehung zur Temperatur. Die Steigungen der Regressionsgeraden aus dem Gesamtdatensatz sind fast immer deutlich größer als die aus nach Jahreszeiten aufgetrennten Teildatensätze. Die Steigungen in den diversen Jahreszeiten sind in der Regel nicht signifikant verschieden (95%-Vertrauensintervall). Eine Ausnahme hierzu bilden die α -Pinenemissionen der Fichten, deren Steigungen im Frühjahr 93 und 94 signifikant niedriger sind als in den anderen Jahreszeiten (0,09 bis 0,12 gegenüber 0,17 bis 0,20; s.a. STAUDT ET AL. 1995a). Bei den Emissionen der Pinien sind die Werte der Monoterpene trans- β -Ocimen und Linalool schlechter mit der Temperatur korreliert und zeigen höhere Steigungen als die der anderen Komponenten.

Bezüglich den Freilanddaten der Pinien sei auf das Kapitel 3.5.3. und 3.5.4. (Abb. 38, Abb. 37G, H) verwiesen, da es sich bei den Messungen im wesentlichen um die dort besprochenen Tagesgänge handelt.



3.7. Wirkung von Trockenstreß auf die Monoterpenabgabe

Die Wirkung eines Trockenstresses wurde im November, Dezember 1992 an fünf "Fichtenkammern" (FK1 - FK5) und im Oktober, November 1993 an zwei "Pinienkammern" (PK1 und PK3) und an zwei "Fichtenkammern" (FK2 und FK4) untersucht. Die Versuche wurden aus drei Gründen im Herbst durchgeführt: Der Austrieb der Bäume sollte abgeschlossen sein; die klimatischen Bedingungen in den Kammern sollten möglichst konstant sein; das allgemeine Emissionsverhalten der Bäume sollte während des Versuches möglichst unverändert bleiben, um Überlagerungen versuchsunabhängiger Effekte mit der eventuellen Wirkung des Trockenstresses zu vermeiden.

Bei jedem Versuch wurden die Kammern in zwei Gruppen unterteilt, an denen der Trockenstreß alternierend appliziert wurde (Tab. 9). Die Emissionen wurden alle 2 bis 3 Tage jeweils um 9:00 Uhr, 12:00 Uhr und 15:00 Uhr über den gesamten Versuchszeitraum an allen Kammern gemessen.

Tab. 9: Zeitplan der Trockenstreßexperimente an fünf "Fichtenkammern" (FK1 - FK5) im November, Dezember 92 und an zwei "Pinien"- (PK1, PK3) und an zwei "Fichtenkammern" (FK2, FK4) im Oktober, November 93. Die Bewässerung der Bäume wurde jeweils um den angegebenen Zeitraum unterbrochen.

Experiment 1 (1.11.92-31.12.92)	FK1 5.11. - 27.11.	FK2 24.11. - 22.12.	FK3 5.11. - 30.11.	FK4 30.11. - 22.12.	FK5 5.11. - 27.11.
Experiment 2 (29.9.93-20.11.93)	PK1 24.10. - 9.11.	FK2 1.10 - 24.10.	PK3 1.10 - 24.10.	FK4 24.10. - 9.11.	

Aufgrund der Unterschiede in der Größe der Pflanzgefäße, im Kammerklima und in der Transpirationsleistung, erfolgte das Austrocknen der Topfballen unterschiedlich schnell. Die einzelnen Bäume erfuhren daher einen Trockenstreß von unterschiedlicher Intensität und Dauer. Die Abbildungen 46 bis 49 zeigen den Verlauf einiger Komponenten des Klimas und des Gaswechsels jeweils am Beispiel einer Kammer über die gesamte Versuchsperiode. In Abbildung 46 und 47 sind die Daten der beiden "Pinienkammern" aus dem Herbst 1993 dargestellt und in Abbildung 48 und 49 die zweier "Fichtenkammern" aus dem Herbst 1992. In Abbildung 46 und 47 sind keine Werte zur Wasserdampfblattleitfähigkeit abgebildet, da während dieses Versuches die absoluten Luftfeuchtwerte nicht gemessen werden konnten.

Nach Unterbrechung der Bewässerung zeigten die Bäume eine erste Reduktion des CO₂/H₂O-Gaswechsels bei einem Bodenwasserpotential zwischen -45 und -70 kPa, wobei die Reaktion bei den beiden "Pinienkammern" etwas früher auftrat (-45 bis -55 kPa) als bei den Fichten (-55 bis -70 kPa, vgl. Abb. 46-49B, C). Bei weiterem Austrocknen näherte sich die Transpiration zunehmend Null und ein tageszeitlicher Rhythmus im Gasaustausch war kaum mehr erkennbar. Im CO₂-Austausch überwog dann die Atmungsaktivität, so daß in der Tagessumme die CO₂-Bilanz negativ erschien. Diese Phase fortgeschrittenen Trockenstresses hielt je nach Kammer und Versuch zwischen 4 und 14 Tagen an. Bei einer Kammer wurde dieser Zustand nicht erreicht (FK4 im Versuch 1). Nach der Wiederbewässerung stieg der CO₂/H₂O-Gasaustausch wieder langsam bis zur Normalisierung an. Diese Erholungsphase dauerte zwischen einem und sechs Tagen und war in der Regel um so länger, je länger die vorangegegangene intensive Trockenphase war. Irreversible Schädigungen konnten weder im Gaswechsel noch im äußeren Erscheinungsbild der Bäume festgestellt werden.

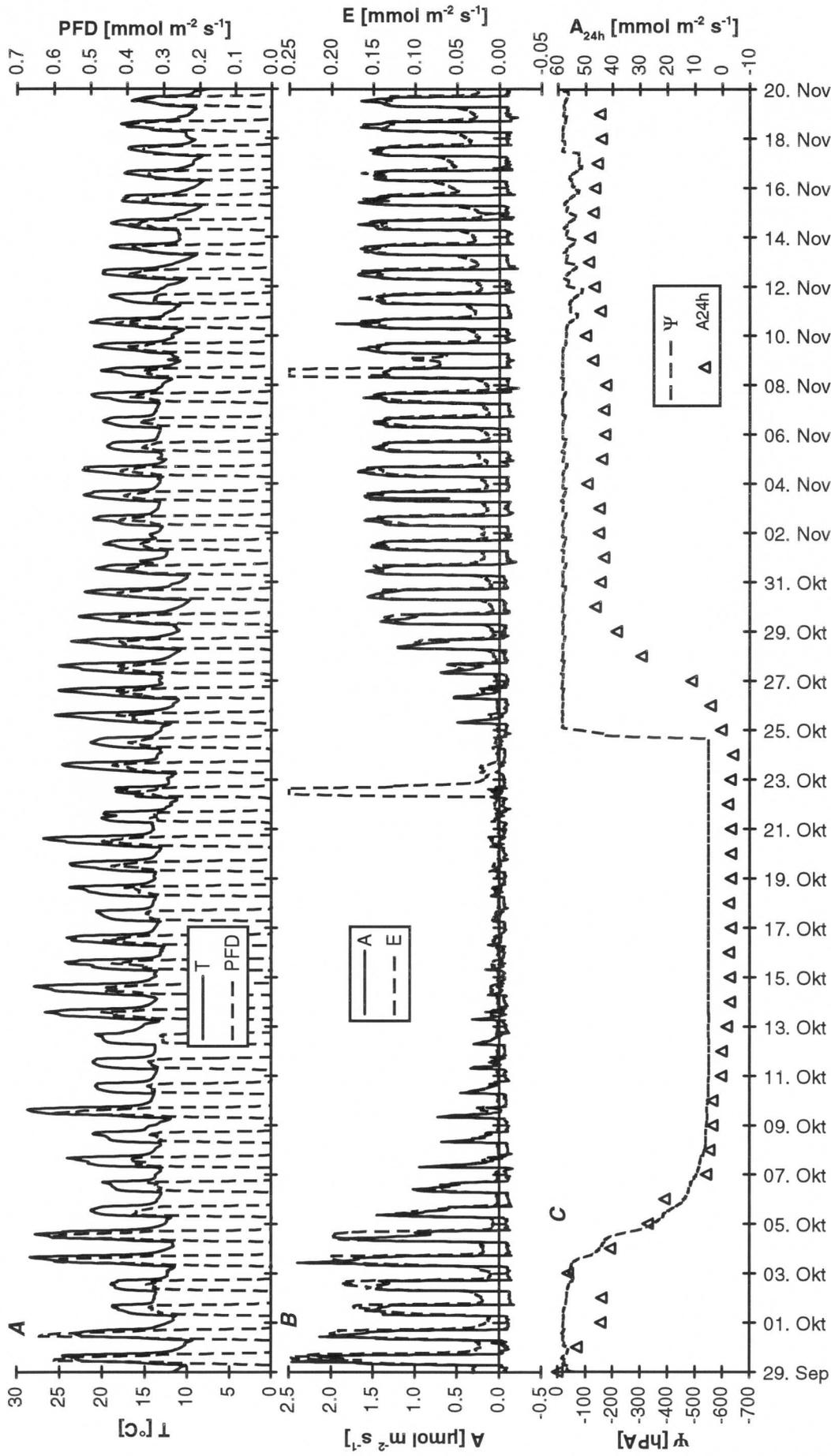


Abb. 46: Verlauf von Temperatur, Strahlung und Gaswechsel der Pinienkammer PK3 während eines Trockenstreßexperimentes im Oktober, November 93; Die Pinien wurden von 01.10. bis 24.10. nicht bewässert. Am 22.10. und am 8.11. wurde der Kammerinnenraum künstlich benebelt. A: Temperatur T und Strahlung PFD; B: CO₂-Assimilation A und Transpiration E; C: Bodenwasserpotential Ψ und Tagessumme der CO₂-Assimilation A24h

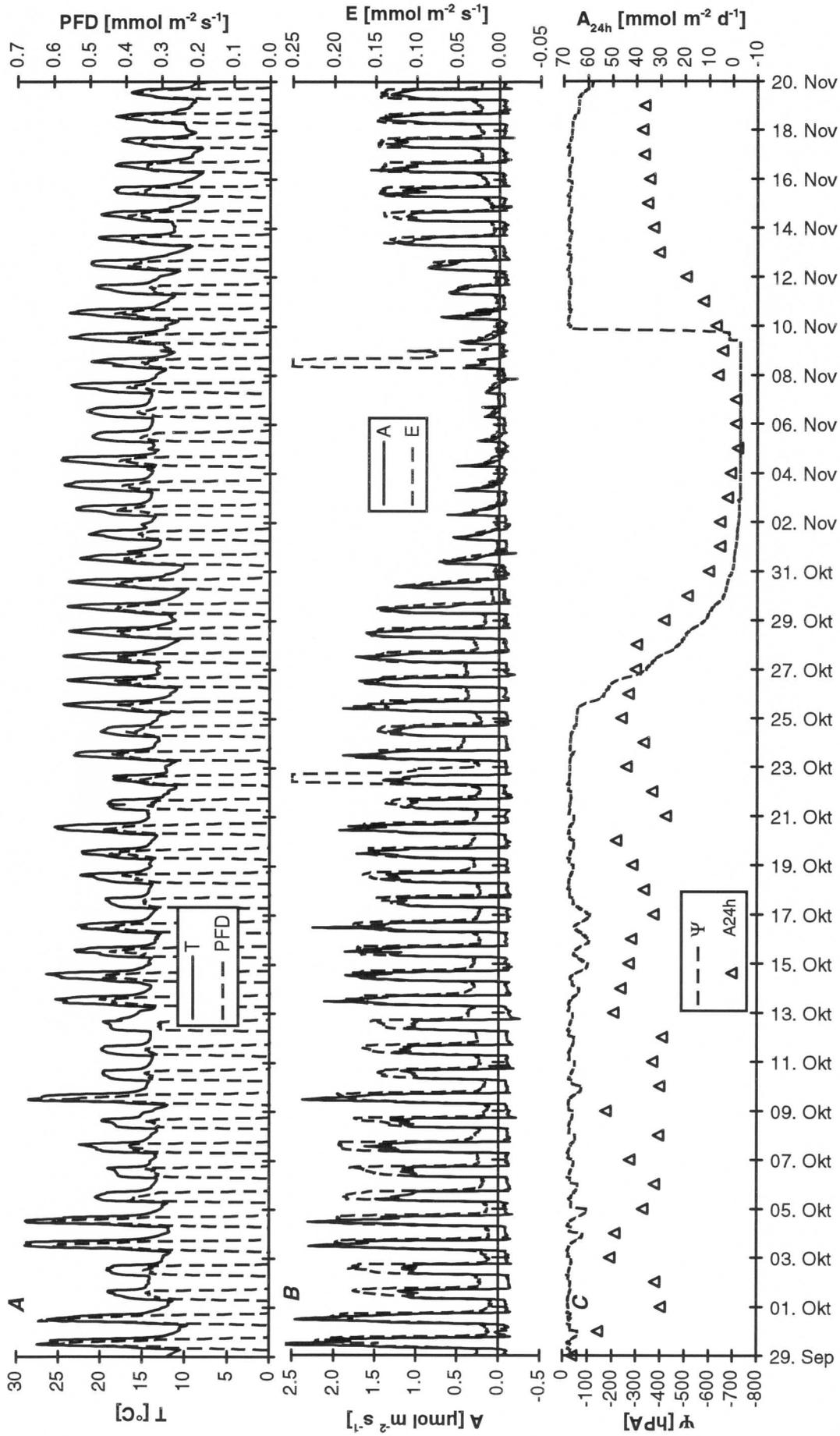


Abb. 47: Verlauf von Temperatur, Strahlung und Gaswechsel der Pinienkammer PK1 während eines Trockenstreuexperimentes im Oktober, November 93: Die Pinien wurden von 24.10. bis 9.11. nicht bewässert. Am 22.10. und am 8.11. wurde der Kammerinnenraum künstlich benebelt. A: Temperatur T und Strahlung PFD; B: CO₂-Assimilation A und Transpiration E; C: Bodenwasserpotential Ψ und Tagessumme der CO₂-Assimilation A_{24h}

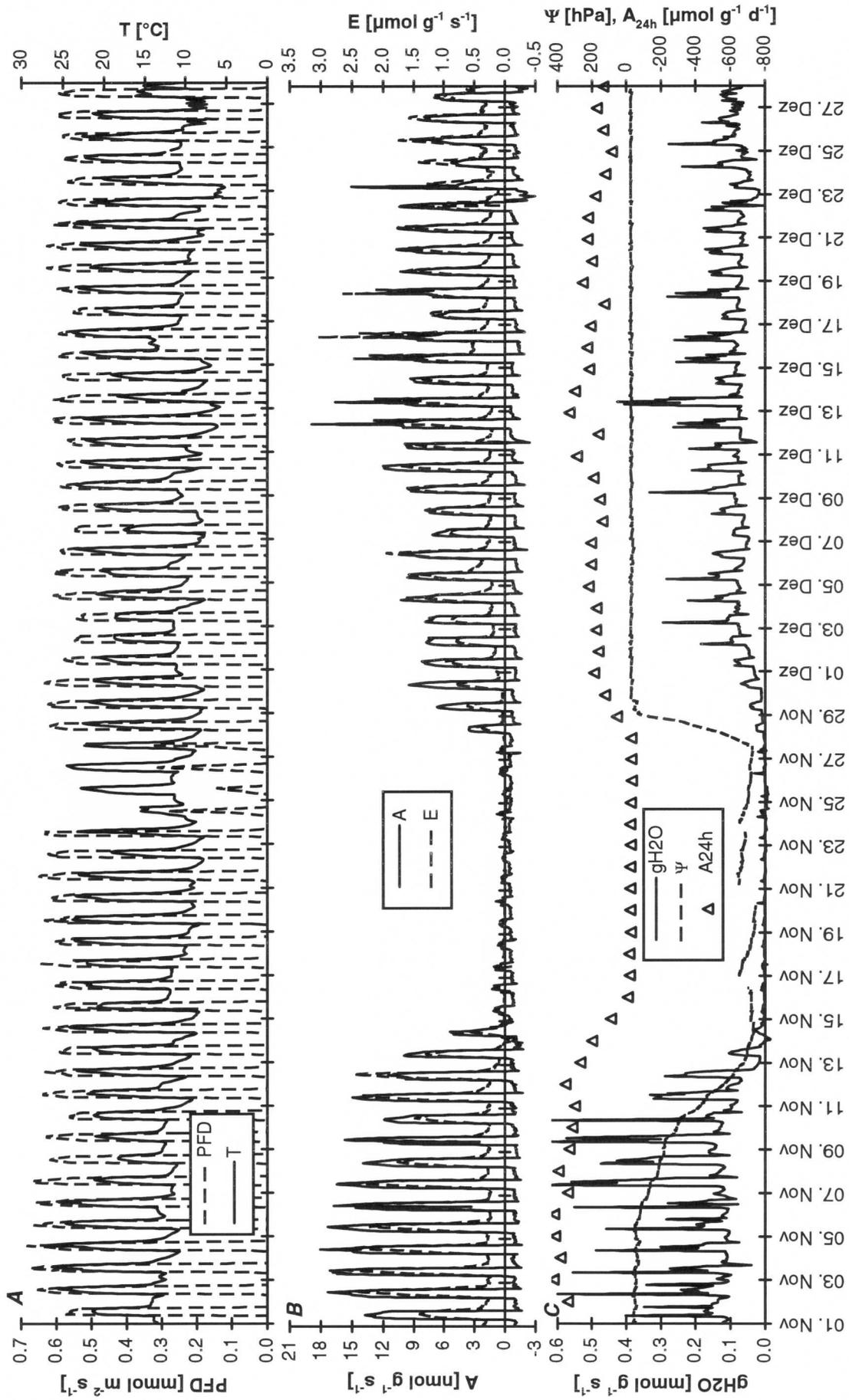


Abb. 48: Verlauf von Temperatur, Strahlung und Gaswechsel der Fichtenkammer FK5 während eines Trockenstreuexperimentes im November, Dezember 92. Die Fichte wurde von 5.11. bis 27.11. nicht bewässert. A: Mittlere Nadeltemperatur T und Strahlung PFD; B: CO₂-Assimilation A und Transpiration E; C: Blattleitfähigkeit gH₂O, Bodenwasserpotential ψ und Tagessumme der CO₂-Assimilation A_{24h}

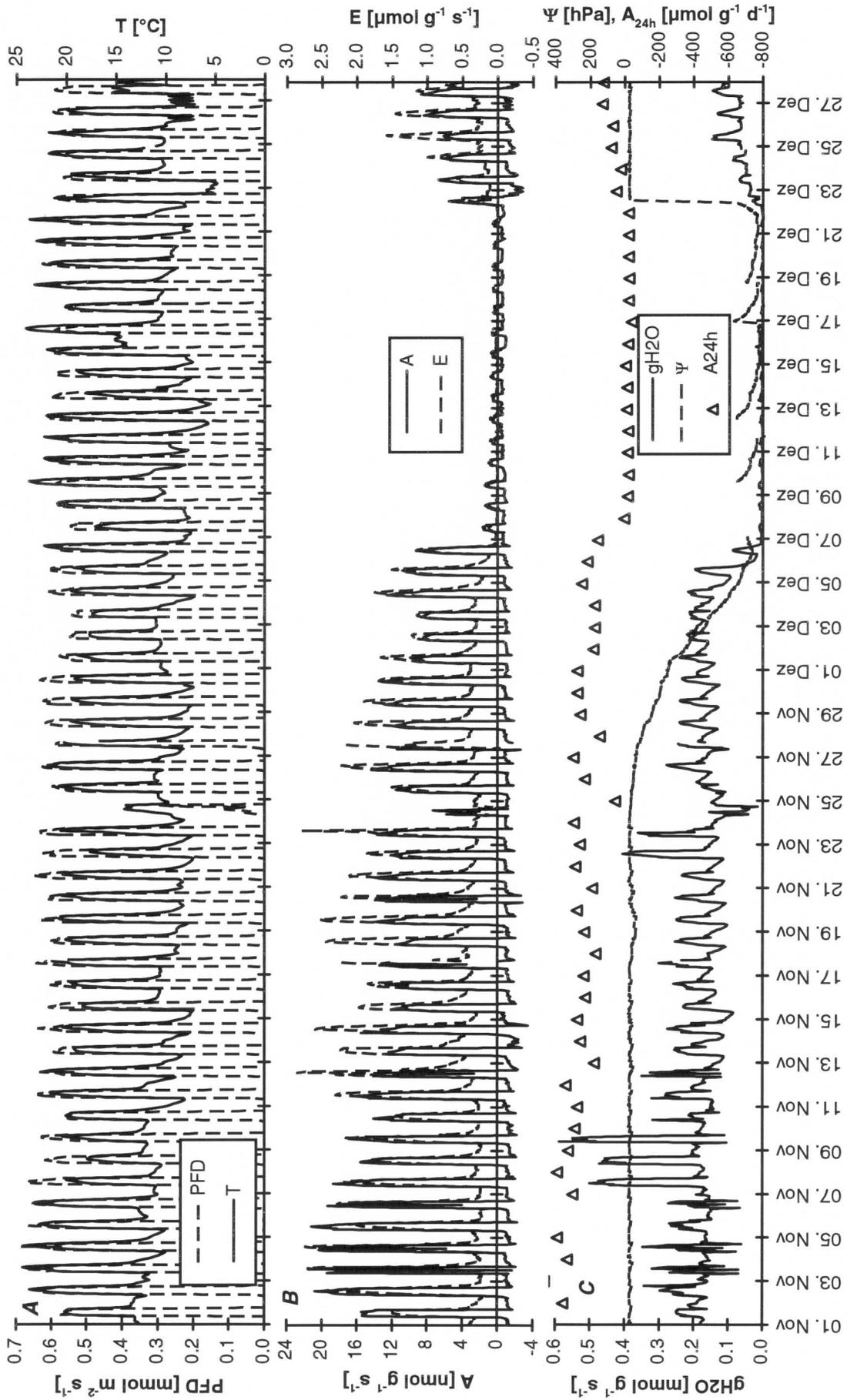


Abb. 49: Verlauf von Temperatur, Strahlung und Gaswechsel der Fichtenkammer FK2 während eines Trockenstreibexperimentes im November, Dezember 92. Die Fichte wurde von 24.11. bis 21.12. nicht bewässert. A: Mittlere Nadeltemperatur T und Strahlung PFD; B: CO₂-Assimilation A und Transpiration E; C: Blattleitfähigkeit gH₂O, Bodenwasserpotential Ψ und Tagessumme der CO₂-Assimilation A_{24h}

Abbildung 50 zeigt den Verlauf der mittleren Monoterpenemission (Abb. 50A, C, E, G), Transpiration und CO₂-Assimilation (Abb. 50B, D, F, H) der vier Kammern von Trockenstreßexperiment 2 und Abbildung 51 und 52 die entsprechenden Werte der fünf Kammern von Trockenstreßexperiment 1.

Die Monoterpenabgabe beider Baumarten reagierte auf den Wasserentzug mit einer Abnahme der Emissionsraten bei fortgeschrittener Austrocknung und einer Emissionszunahme nach Wiederbewässerung der Bäume, deren Zeitraum ungefähr der Erholungsphase des CO₂/H₂O-Gasaustausches entsprach. Die Reaktion fiel in den einzelnen Kammern unterschiedlich stark aus und schien bei den Fichten mit Intensität und Dauer der Trockenphase korreliert zu sein. Die deutlichste Reaktion zeigten die Fichten FK1, FK2, FK5 im Versuch 1 (Abb. 51A, C; Abb. 52C) und FK2 im Versuch 2 (Abb. 50C), die zwischen 9 und 14 Tagen stark ausgetrocknet blieben (Transpiration nahe null und negative CO₂-Tagesbilanz). Schwächere oder undeutliche Reaktionen fanden sich bei den Fichten FK3, FK4 im Versuch 1 (Abb. 51E; Abb. 52A) und FK4 im Versuch 2 (Abb. 50G), die jeweils nur zwischen 0 und 4 Tagen intensive Trockenheit erfuhren. Ferner ließ sich zu Beginn der Austrocknung in den meisten Fällen eine vorübergehende Erhöhung der Emission beobachten.

Die Emissionen der einzelnen Monoterpene verhielten sich weitgehend gleich. Abbildung 53 zeigt am Beispiel zweier Kammern die relativen Anteile der Hauptkomponenten der Pinien- und Fichtenemissionen während der Meßperiode von Versuch 2. In den Emissionen der Pinien ging 1,8-Cineol während der Trockenphase stärker zurück als die anderen Monoterpene. Die Linaloolemissionen wiesen die gleiche Tendenz auf (nicht abgebildet), waren aber zu dieser Jahreszeit generell rückläufig (s. 3.6.). Trans- β -Ocimenemissionen waren bereits zu Versuchsbeginn kaum mehr nachweisbar. Bei den Emissionen der Fichten waren in den meisten Kammern die Myrcenanteile unter Trockenheit verringert.

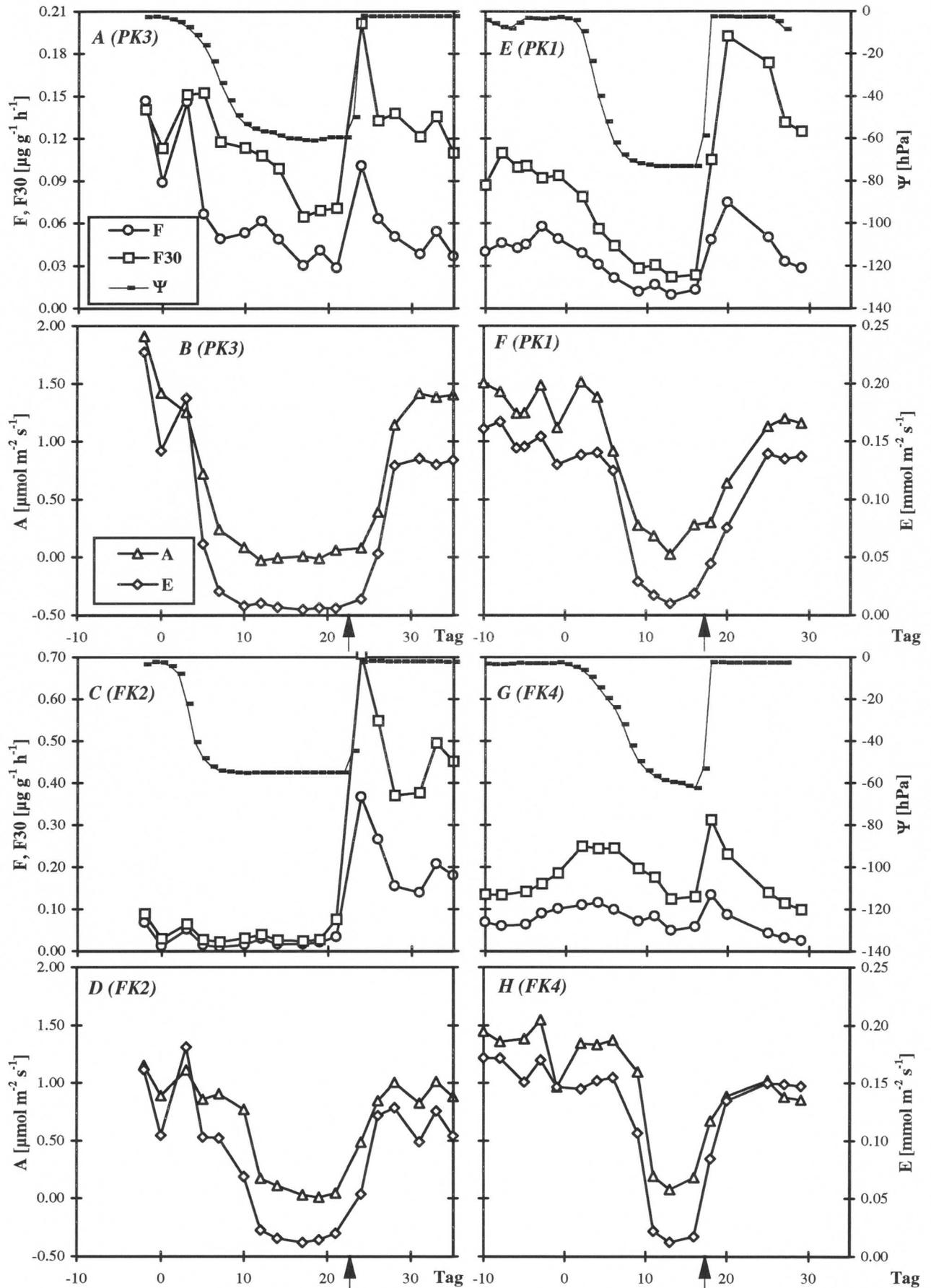


Abb. 50: Verlauf der Monoterpenabgabe und des Gasaustausches von Pinien PK1 (A, B), PK3 (E, F) und Fichten FK2 (C, D), FK4 (G, H) während der Applikation eines Trockenstresses. Die Bewässerung wurde jeweils am Tag 0 für 22 bzw. 18 Tage unterbrochen (siehe Pfeile). A, C, E, G: Monoterpenemission F, 30°C-temperaturbereinigte Emission der Hauptkomponenten F30, Bodenwasserpotential Ψ ; B, D, F, H: Assimilation A, Transpiration E; alle Werte sind Mittel aus drei Tagesmessungen um 9:00, 12:00 und 15:00 Uhr

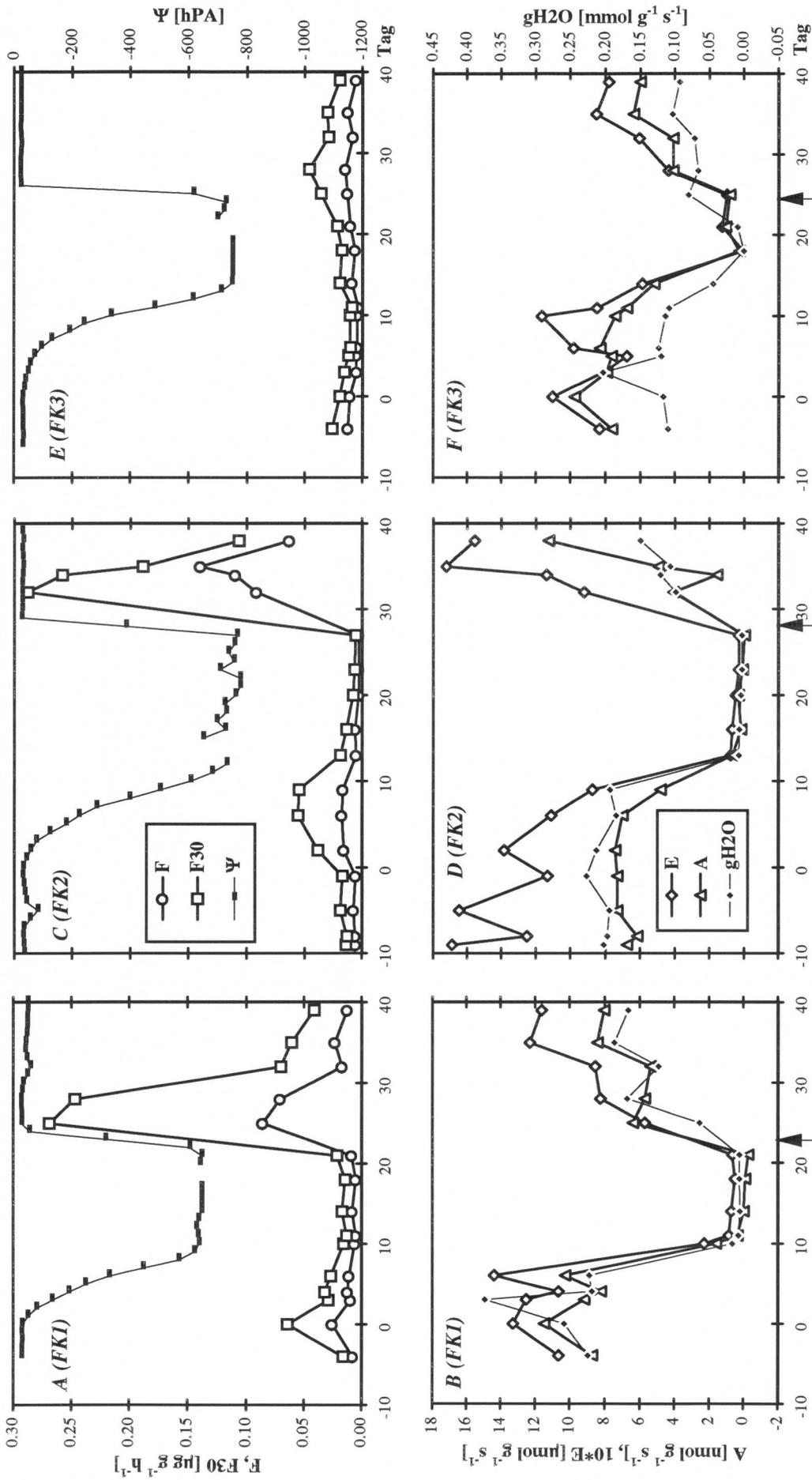


Abb. 51: Verlauf der Monoterpenemission und des Gasaustausches von Fichten FK1 (A, B), FK2 (C, D) und FK3 (E, F) während der Applikation eines Trockenstresses. Die Bewässerung wurde jeweils am Tag 0 für 3 bis 4 Wochen unterbrochen (siehe Pfeile). Obere Graphikreihe (A, C, E): Gesamtmonoterpenemission F, 30°C-temperaturbereinigte Emission der Hauptkomponenten F30, Bodenwasserpotential Ψ ; untere Graphikreihe (B, D, F): Transpiration E, CO_2 -Assimilation A, Blattleitfähigkeit gH2O; alle Werte sind Mittel aus drei Tagesmessungen um 9:00, 12:00 und 15:00 Uhr

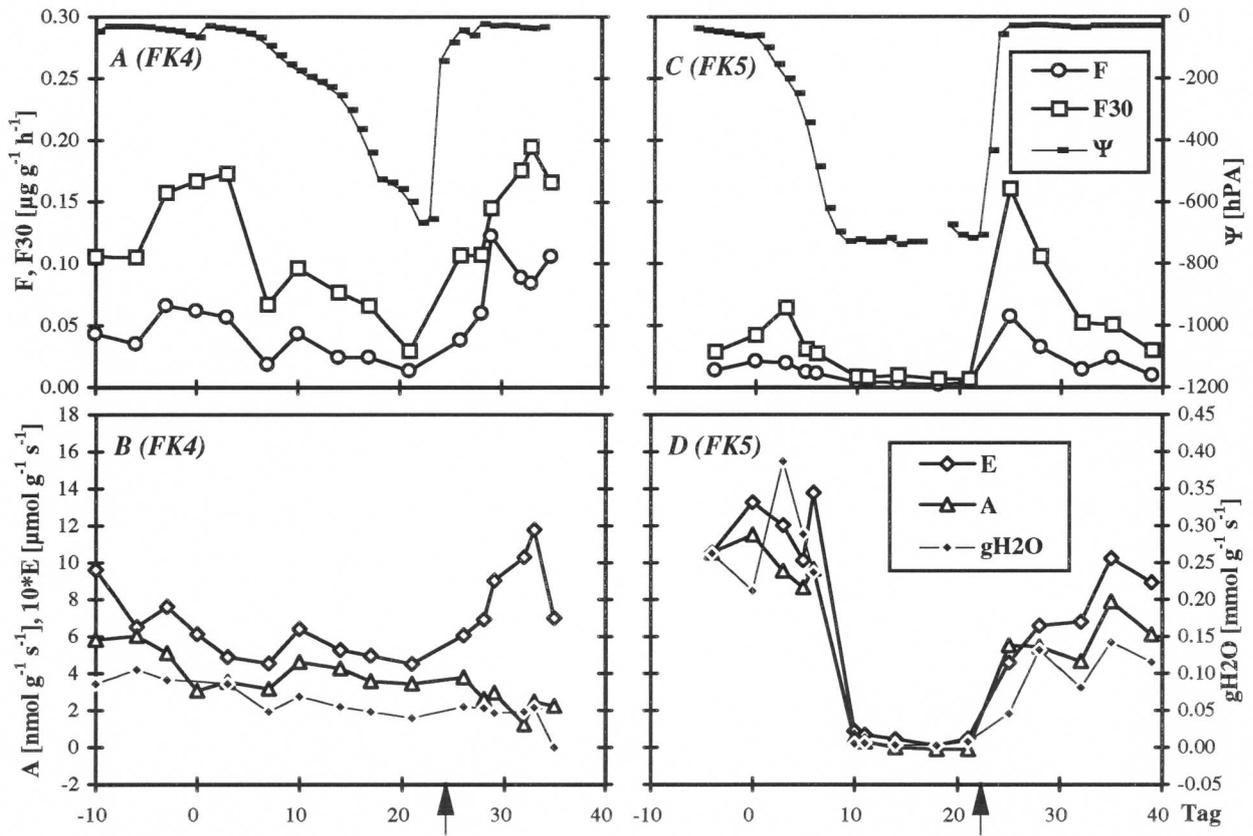


Abb. 52: Verlauf der Monoterpenemission und des Gasaustausches von Fichten in Kammer FK4 (A, B) und FK5 (C, D) während der Applikation eines Trockenstresses. Die Bewässerung wurde jeweils am Tag 0 für 3 bis 4 Wochen unterbrochen (siehe Pfeile). A, C: Monoterpenemission F, 30°C-temperaturbereinigte Emission F30, Bodenwasserpotential Ψ ; B, D: CO₂-Assimilation A, Transpiration E, Blattleitfähigkeit gH₂O; alle Werte sind Mittel aus drei Tagesmessungen um 9:00, 12:00 und 15:00 Uhr

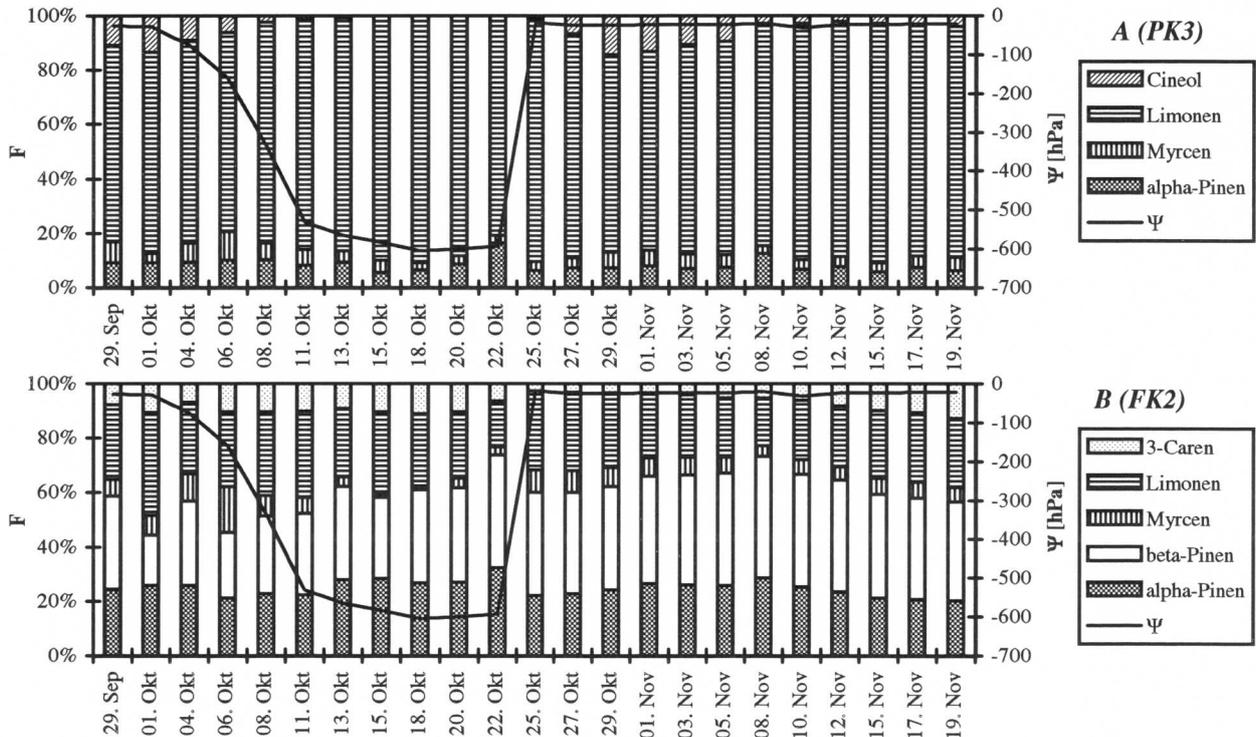


Abb. 53: Prozentuale Zusammensetzung der Monoterpenemissionen F von Pinie PK3 (A) und Fichte FK2 (B) vor, während und nach der Applikation eines Trockenstresses. Die Linien zeigen das Bodenwasserpotential Ψ . Alle Werte sind die Mittel aus drei Tagesmessungen.

3.8. Einfluß einer Kronenbenetzung auf die Monoterpenabgabe

Die Wirkung einer künstlichen Befeuchtung der Fichten- und Pinienkronen in den Kammern auf ihre Monoterpenabgabe wurde in fünf Experimenten untersucht. Die Benetzung erfolgte mit einem Gemisch aus deionisiertem Wasser und abgekochtem Leitungswasser, welches mittels der eingebauten Benebelungsdüsen auf die Kronen aufgebracht wurde. Bei einwandfreiem Funktionieren der Düsen war der Sprühnebel so fein, daß er sich durch die Kammerturbulenzen an allen Innenflächen verteilte.

In zwei Experimenten wurde zunächst die Wirkung einer 12stündigen, nächtlichen Benebelung überprüft. Die Emissionen wurden 2mal während der Benebelung und 5mal am folgenden Tag während des Abtrocknens der Kammern gemessen. Diese Versuche wurden während der beiden Trockenstreßexperimente (s. 3.7.) wiederholt. Hierbei wurde überprüft, ob sich die Wirkung der Benetzung bei ausgetrockneten Bäumen von der bei normal wasserversorgten Bäumen unterscheidet. In einem anderen Versuch wurde der Effekt einer 60stündigen Dauerbenetzung getestet. Die Messungen wurden an zwei "Pinien-" und an zwei "Fichtenkammern" durchgeführt, wobei die Emissionen 4mal pro Tag über drei Tage aufgezeichnet wurden. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse aus allen Experimenten einschließlich der Messungen während der Trockenstreßversuche für die wichtigsten Einzelterpene zusammengefaßt.

Tab. 10: Wirkung einer künstlichen Kronenbenetzung auf die Monoterpenabgabe von Fichten (A) und Pinien (B). Angegeben ist der Quotient aus den mittleren Emissionen $F_{\text{wet}} F_{\text{dry}}^{-1}$, den mittleren 30°C-temperaturbereinigten Emissionen $F_{30_{\text{wet}}} F_{30_{\text{dry}}}^{-1}$ sowie die mittlere Temperaturdifferenz $T_{\text{wet}} - T_{\text{dry}}$ bei künstlicher Benebelung (= wet) und bei normalen Bedingungen (= dry). Die Zahl in Klammer hinter der Kammerbezeichnung ist die Anzahl der Messungen. Unter "Versuch" ist die Benebelungsdauer, und bei den Messungen in Kombination mit Trockenstreß die Wasserversorgung der Bäume angegeben (-H₂O = Trockenstreß; +H₂O = normale Wasserversorgung). n.n. = nicht nachweisbar.

A: <i>Picea abies</i>			$F_{\text{wet}} F_{\text{dry}}^{-1}$							$F_{30_{\text{wet}}} F_{30_{\text{dry}}}^{-1}$		
Versuch	Kammer	$T_{\text{wet}} - T_{\text{dry}}$	Tricyclen	α -Pinen	Camphen	Sabinen	Myrcen	3-Caren	Limonen	Cineol	α -Pinen	Limonen
12h	FK3 (7)	-1,4 °C	3,3	2,2	2,2	1,4	1,0	1,8	1,0	1,1	2,4	1,1
12h	FK4 (7)	-0,7 °C	2,0	2,1	1,9	0,8	0,9	2,4	1,1	1,4	2,2	1,2
60h	FK2 (12)	+0,1 °C	4,7	4,2	7,6	2,7	2,1	2,7	2,3	2,1	4,9	2,6
60h	FK4 (12)	-3,6 °C	6,4	5,0	4,8	2,6	2,1	3,4	2,9	3,0	7,4	4,2
12h, -H ₂ O	FK3 (3)	-3,2 °C	2,2	1,3	3,0	n.n.	0,9	1,1	1,0	n.n.	1,8	1,3
12h, +H ₂ O	FK3 (3)	-1,6 °C	3,9	5,1	8,1	1,7	2,7	4,9	3,6	n.n.	7,4	6,2
12h, -H ₂ O	FK4 (3)	-2,8 °C	1,6	1,6	2,3	1,4	1,6	2,3	1,5	n.n.	2,0	1,7
12h, +H ₂ O	FK4 (3)	-2,8 °C	2,8	2,8	4,0	1,6	1,9	2,2	2,3	n.n.	3,8	3,0
12h, -H ₂ O	FK2 (3)	-6,7 °C	2,2	1,6	3,0	0,5	1,1	0,8	0,9	n.n.	3,1	1,8
12h, +H ₂ O	FK2 (3)	-1,0 °C	1,9	2,3	3,9	1,6	1,4	2,1	1,7	n.n.	2,6	1,9
12h, -H ₂ O	FK4 (3)	-1,5 °C	2,8	3,5	4,5	2,6	1,8	2,9	2,3	n.n.	3,7	2,5
12h, +H ₂ O	FK4 (3)	-5,0 °C	3,2	1,3	2,0	1,0	0,8	1,2	1,0	n.n.	2,3	1,7

B: <i>Pinus pinea</i>			$F_{\text{wet}} F_{\text{dry}}^{-1}$							$F_{30_{\text{wet}}} F_{30_{\text{dry}}}^{-1}$		
Versuch	Kammer	$T_{\text{wet}} - T_{\text{dry}}$	α -Pinen	Sabinen	Myrcen	Limonen	Cineol	Ocimen	Linalool	α -Pinen	Myrcen	Limonen
12h	PK1 (7)	-2,4 °C	7,9	0,8	1,9	5,0	0,7	0,2	0,3	12,1	2,6	6,9
12h	PK3 (7)	+1,8 °C	4,7	1,8	2,3	3,1	1,3	5,3	2,0	4,3	2,2	2,8
12h	PK5 (7)	-2,2 °C	12,9	1,0	3,1	12,3	0,6	0,1	0,4	21,3	4,5	14,6
60h	PK1 (12)	+1,2 °C	7,0	1,1	1,6	6,1	1,2	2,6	1,1	8,4	1,8	6,2
60h	PK3 (12)	-2,2 °C	5,4	0,8	0,8	1,3	0,7	0,1	0,2	6,8	1,0	1,6
12h, -H ₂ O	PK1 (3)	-1,7 °C	3,3	n.n.	1,2	2,2	n.n.	n.n.	4,6	3,8	1,4	2,5
12h, +H ₂ O	PK1 (3)	-5,8 °C	0,8	0,7	0,3	0,7	n.n.	n.n.	0,5	1,7	0,6	1,2
12h, -H ₂ O	PK3 (3)	-6,5 °C	1,3	3,7	0,6	1,2	n.n.	n.n.	1,7	2,9	1,1	1,2
12h, +H ₂ O	PK3 (3)	-0,8 °C	3,6	0,8	1,3	2,4	0,7	n.n.	1,9	3,9	1,4	2,4

Jede Untersuchung wurde parallel an zwei oder mehr Kammern in zwei Teilversuchen (Test und Gegenprobe) durchgeführt: Im ersten Teilversuch wurde Kammer(gruppe) A behandelt, während Kammer(gruppe) B als Kontrolle unbehandelt blieb. Im anschließenden Gegenversuch wurde dann umgekehrt verfahren, also Kammer(gruppe) B behandelt und Kammer(gruppe) A als Kontrolle verwendet. Bei den Messungen in Kombination mit Trockenstreß lagen 3 bis 4 Wochen Wartezeit zwischen den Teilversuchen, da die Kammergruppen alternierend ausgetrocknet wurden und die Messungen am Ende der jeweiligen Trockenphase durchgeführt wurden (s. 3.7.).

Die Nebelung bewirkte im allgemeinen eine Abkühlung der Kammerluft und der Nadeln. Die Lufttemperaturen der feuchten Kammern waren im Mittel 0,5 bis 2,0 °C geringer als die der nichtbehandelten Parallelen (s. "Twet-Tdry" in Tab. 10). Die Nadeltemperaturfühler zeigten erhöhte Untertemperaturen bis zu - 2 °C während der Abtrocknung der Baumkronen. Die Assimilationsraten erschienen entweder unverändert oder leicht erniedrigt zu sein. Eine verminderte Photosynthese könnte durch eine behinderte CO₂-Diffusion der tropfnassen Pflanzenoberflächen und durch die Abkühlung der Nadeln verursacht worden sein.

In Abbildung 54 sind die Emissionsverläufe der Versuche zur nächtlichen Benetzung und in Abbildung 55 die der Dauerbenetzung dargestellt. In den Graphiken sind jeweils die Gesamtterpenemissionen sowie die Summe der temperaturbereinigten Hauptkomponenten der befeuchteten Baumkronen denen der trockenen Baumkronen gegenübergestellt. Bei den Emissionssummen blieben die Terpene β -Pinen, trans- β -Ocimen und Linalool unberücksichtigt. β -Pinen wurde bei den Analysen der Luftproben häufig von einer anderen Substanz überlagert, die durch die Befeuchtung vermehrt auftrat (s. 3.1.2.). Die Emissionsdaten von trans- β -Ocimen und Linalool wurden weggelassen, da sie während des jeweiligen Versuchszeitraumes unabhängig von den Behandlungen zu- oder abnahmen und daher das Ergebnisbild verzerrten (s. Tab. 10).

Trotz der teils erheblich niedrigeren Temperaturen waren die Gesamtemissionen der feuchten Kronen stets höher. Die Emissionszunahme war fallweise unterschiedlich. Sie betrug minimal 30 Prozent, konnte aber auch einen Faktor 10 und mehr erreichen. Die Versuche zur nächtlichen Nebelung deuteten unterschiedliche Reaktionen der beiden Baumarten an (Abb. 54). Bei den Pinien war die Reaktion insgesamt deutlicher: Überhöhte Emissionen traten vor allem während der Nebelung auf, die sich nach Nebelungsstop zunehmend normalisierten (Abb. 54A, B, C). Die Fichten hingegen emittierten etwas höhere Mengen nur während der Phase des Abtrocknens der Baumkronen (Abb. 54D, E). Diese Eindrücke bestätigten sich nicht im Versuch zur Dauerbenetzung (Abb. 55). Hier zeigten Fichten und Pinien gleichermaßen eine deutliche Emissionszunahme bereits während der 60stündigen Nebelungsphase.

Die Ergebnisse der Benetzungsversuche in Kombination mit den Trockenstreßexperimenten ergaben kein klares Bild bezüglich eines Einflusses des Wasserzustandes der Bäume auf die Emissionszunahme. Die ohnehin erniedrigten Emissionen der trockengestreßten Bäume schienen im Versuch 1 nur in geringerem Maße auf die Nebelung zu reagieren als die Emissionen der gut wasserversorgten Parallelen (Tab. 10A, Zeile 5 bis 8). Dies bestätigte sich allerdings nicht im zweiten Versuch, bei dem in allen Varianten vergleichbar hohe Emissionszunahmen registriert wurden (letzte vier Zeilen in Tab. 10A und 10B).

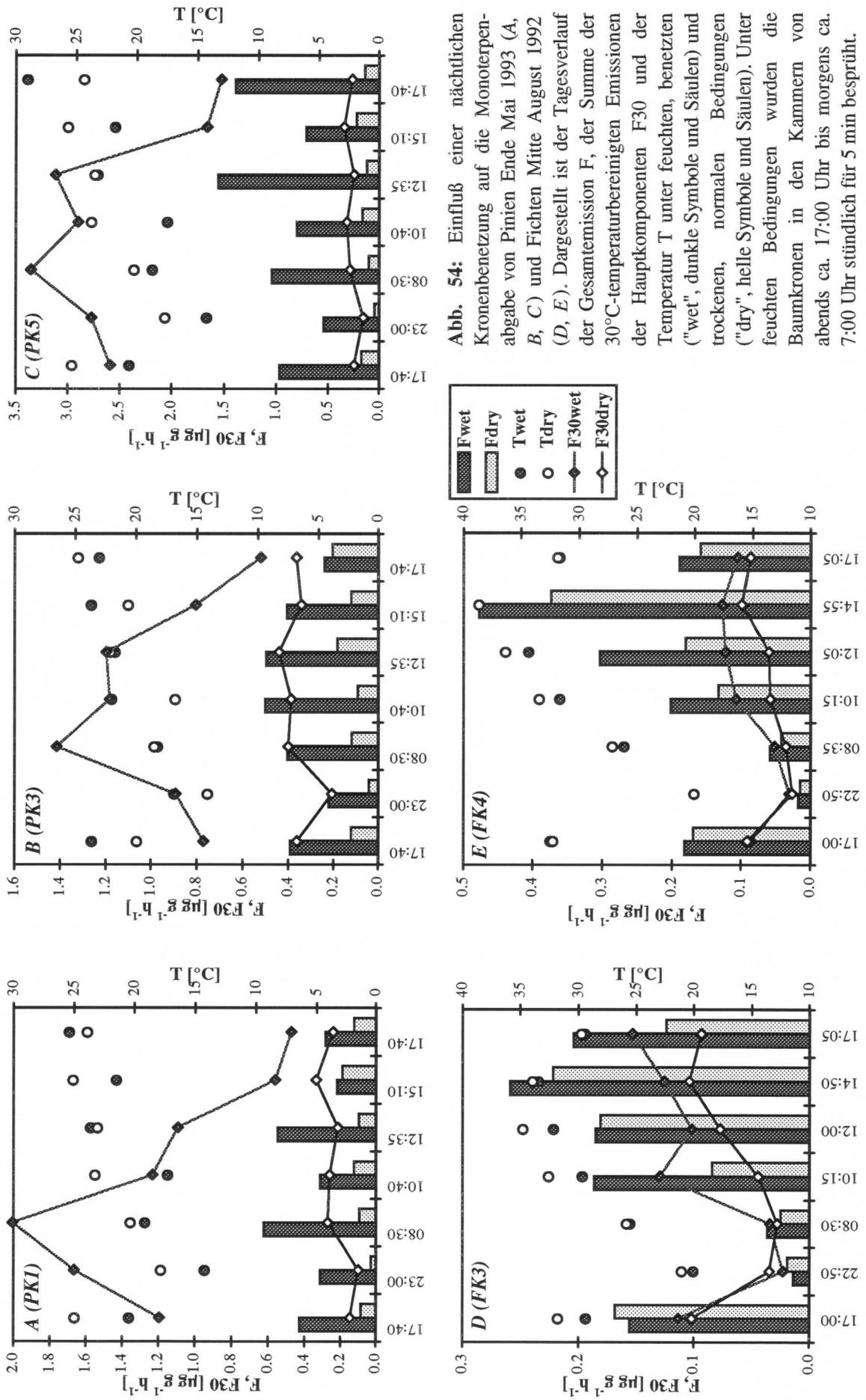


Abb. 54: Einfluß einer nächtlichen Kronenbenetzung auf die Monoterpenabgabe von Pinien Ende Mai 1993 (A, B, C) und Fichten Mitte August 1992 (D, E). Dargestellt ist der Tagesverlauf der Gesamtemission F, der Summe der 30°C-temperaturbereinigten Emissionen der Hauptkomponenten F30 und der Temperatur T unter feuchten, benetzten ("wet", dunkle Symbole und Säulen) und trockenen, normalen Bedingungen ("dry", helle Symbole und Säulen). Unter feuchten Bedingungen wurden die Baumkronen in den Kammern von abends ca. 17:00 Uhr bis morgens ca. 7:00 Uhr stündlich für 5 min besprüht.

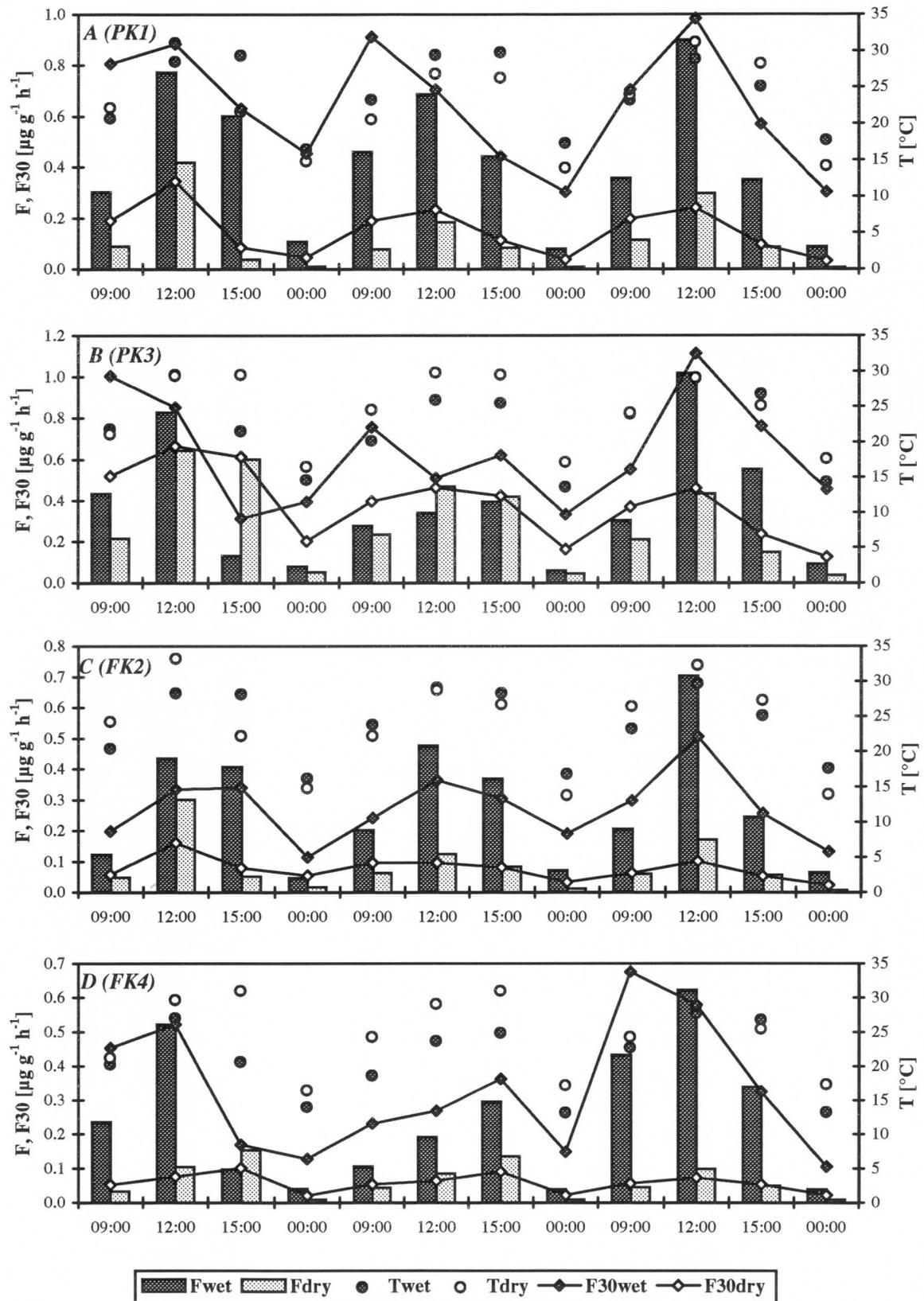


Abb. 55: Einfluß einer 60stündigen Kronenbenetzung auf die Monoterpenabgabe von Pinien (A, B) und Fichten (C, D). Dargestellt ist der Verlauf der Gesamtemission F, der Summe der 30°C-temperaturbereinigten Emissionen der Hauptkomponenten F30 und der Temperatur T während drei Tage unter feuchten, benetzten ("wet", dunkle Symbole und Säulen) und normalen, trockenen Bedingungen ("dry", helle Symbole und Säulen). Unter feuchten Bedingungen wurden die Bäume vom Vorabend des 1. Meßtages an (ca. 19:00 Uhr) bis zum Morgen des 3. Tages (ca. 8:00 Uhr) stündlich für 5 min besprüht. Die Messungen wurden in der zweiten Augushälfte 1993 durchgeführt.

Die Emissionsspektren der Bäume waren unter feuchten Bedingungen verändert. Die einzelnen Monoterpene reagierten unterschiedlich intensiv auf die Benetzung, wobei alle Versuchsergebnisse eine ähnliche Rangordnung der Terpene aufwiesen (Tab. 10). Bei beiden Baumarten zeigte α -Pinen die höchste Zunahme unter den Hauptkomponenten. Die feuchten Kronen emittierten im Mittel die 3fache bzw. 5fache Menge an α -Pinen im Vergleich zu den trockenen Kronen. Unter Berücksichtigung der Temperaturunterschiede betrug die Verhältnisse sogar 4 bzw. 6. Hohe Zunahmen fanden sich auch bei den Emissionsraten von Tricyclen und Camphen der Fichten. Die Reaktion der Limonenemissionen war dagegen stets etwas schwächer als die von α -Pinen (Fichte und Pinie), ebenso die von 1,8-Cineol und 3-Caren (nur Fichte). Schwache bis überhaupt keine Reaktionen zeigten die Terpene Sabinen und Myrcen bei beiden Baumarten sowie 1,8-Cineol bei den Pinien.

3.9. Wirkung von mechanischer Belastung auf die Monoterpenabgabe

Die stimulierende Wirkung von mechanischen Reizen auf die Monoterpenabgabe von Fichten wurde bereits in einer vorangegangenen Arbeit festgestellt (STAUDT 1991). Basierend auf dieser Beobachtung wurden im Rahmen dieser Studie einige Experimente zur Untersuchung folgender Aspekte durchgeführt:

- Die Intensität, Schnelligkeit und Dauer der Emissionsänderung nach Applikation einer einmaligen mechanischen Belastung;
- das Verhalten der Emissionsreaktion bei wiederholter Streßapplikation;
- die Reaktion auf verschiedene Belastungsarten.

Zur Durchführung eines Teils der Versuche wurde eine eigens hierfür hergestellte Schüttelvorrichtung verwendet. Die Apparatur bestand aus einem untersetzten, stufenlos regelbaren Elektromotor, der mit einer Halterung versehen wurde, die außen an die Türgriffe der Kammer festgeschraubt werden konnte. An die Motorwelle wurde ein Exzenter angebaut, der wiederum über ein doppeltes Gelenk mit einer horizontal in einer Führung gelagerten Schubstange verbunden wurde. Die Schubstange war ein dünner Stab aus Edelstahl, der durch eine verschleißbare Foliendurchführung in die Kammer eingeführt wurde und mit einer mit Silikonschlauch gepolsterten Drahtschleife am Stamm in mittlerer Kronenhöhe befestigt wurde. Mit Hilfe dieser Apparatur konnten die Baumkronen mit einer wählbaren Auslenkung und Frequenz automatisch geschüttelt werden.

Die Wirkung eines 5minütigen Schüttelns mit einer Frequenz von ca. 5 Hertz und einer Auslenkung von 23 mm wurde an einer "Fichtenkammer" Anfang August 1992 getestet. Der Versuch wurde Ende April 1993 an einer 2 Wochen vorher neu installierten Fichte wiederholt. Das Bäumchen war zuvor ausschließlich im Freiland gestanden, während die Fichte vom ersten Versuch zum Zeitpunkt der Messung bereits zwei Austriebe in den Kammern geschoben hatte. Um die Dynamik der Emissionsreaktion zu erfassen, wurden die Luftproben aus der Kammer über einen Meßluftverteiler in möglichst hoher zeitlicher Auflösung genommen. Nach Beendigung der Kontrollprobe startete die erste Probenahme zeitgleich mit Beginn des Schüttelns und endete 5 Minuten danach (Probenahmedauer: 10 min) mit dem Start der nächsten Probe und so fort. Die Meßfrequenz wurde dann im weiteren Tagesverlauf zunehmend reduziert bis zum zweiten Tag, an dem der Emissionsverlauf nur noch mit vier Messungen weiterverfolgt wurde. In den darauffolgenden Tagen wurde eine Mittagsmessung zur Beobachtung der Langzeitwirkung durchgeführt. Beim ersten Versuch wurde zusätzlich noch ein Tagesgang vor dem Versuchstag gemessen. In Abbildung 56 ist der Emissionsverlauf beider Versuche dargestellt.

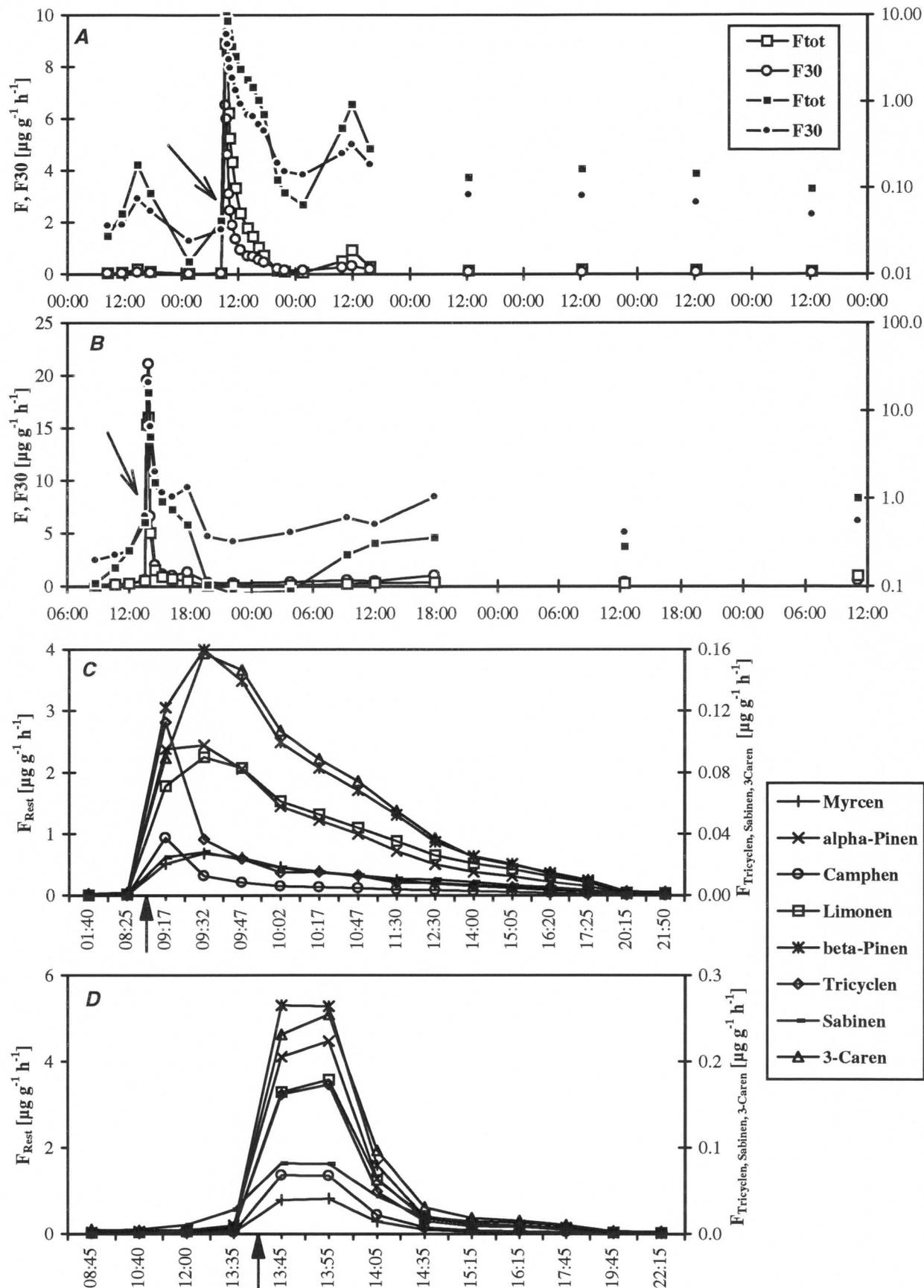


Abb. 56: Wirkung eines 5minütigen mechanischen Stresses (Pfeile) auf die Monoterpenabgabe von Fichte FK1 am 7.8.92 (A, C) und von Fichte FK2 am 29.4.93 (B, D). In A und B ist der Verlauf der Gesamtmonoterpenemission F (Vierecke) und der Summe der 30°C-temperaturbereinigten Emissionen der Hauptkomponenten F_{30} (Kreise) in linearer (große, offene Symbole) und in logarithmischer Skala (kleine, gefüllte Symbole) dargestellt. C und D zeigt den Emissionsverlauf der einzelnen Monoterpene unmittelbar vor und nach der Streßapplikation in einer nichtproportionalen Zeitachse.

Die Bäume reagierten mit einer drastischen Emissionszunahme um einen Faktor 200 im ersten und um einen Faktor 30 im zweiten Versuch. Unter Berücksichtigung der Temperaturunterschiede während der einzelnen Messungen gleichen sich die Zunahmeraten auf einen Faktor 90 und 50 an. Dem Emissionsanstieg, der verzögerungsfrei auftrat, folgte eine exponentielle Emissionabnahme. Die Abnahme in den ersten Stunden nach Streßapplikation erfolgte im ersten Versuch etwas langsamer, was darauf zurückzuführen ist, daß die Kammertemperaturen während dieser Zeit anstiegen, hingegen im zweiten Versuch zurückgingen. Am zweiten Tag waren die Emissionen noch um einen Faktor 2 bis 5 erhöht, zeigten aber bereits wieder ein typisches Tagesprofil. Die Stichprobenmessungen an den nachfolgenden Tagen wiesen keine eindeutige Überhöhung mehr auf. Harzfluß durch Verletzungen oder Nadelfall konnte nicht festgestellt werden. Auch der CO₂ - und Wasserdampfgaswechsel der Bäume zeigte keine Reaktion während der oder auf die Behandlung (nicht abgebildet).

Alle Terpene reagierten weitgehend gleich (Abb. 56C, D), so daß sich die prozentuale Zusammensetzung trotz der enormen quantitativen Reaktion kaum änderte. Die Terpene erreichten ihre maximale Abgaberate bereits wenige Minuten nach Streßapplikation, meist in der zweiten Messung, einige Terpene sogar bereits in der Messung während des Schüttelns. Dies waren Camphen und Tricyclen im ersten Versuch und Camphen und β -Pinen im zweiten Versuch. Durch die starke Emissionszunahme bestätigte sich die Abgabe einzelner Spurenkomponenten, bzw. wurden neue Monoterpene entdeckt, die unter normalen Bedingungen aufgrund ihrer geringen Emissionsraten nicht nachgewiesen werden konnten. Bei der Fichte gehörten hierzu α -Thujen, α -Terpinen, γ -Terpinen und auch Borneol. Im ersten Versuch war der Limonenanteil in den Tagen nach dem Schütteln höher als zuvor.

Die Versuche zur Reaktion auf verschiedene mechanische Belastungsarten und auf Belastungswiederholung wurde an einer kleinen, 10jährigen Fichte durchgeführt, deren Krone in eine umgebaute Bodenküvette installiert worden war. Das Emissionsverhalten wurde auf die Wirkung von Schütteln mit unterschiedlichen Schüttelfrequenzen sowie auf Berührungsreize und Erschütterungen getestet. Alle Behandlungen wurden über einen Zeitraum von fünf Minuten appliziert. Bei der Behandlung "leichte Berührung" wurden einzelne Zweige mit leicht geschlossener Hand von der Zweigbasis zum distalen Ende hin berührt, so daß die Nadeln in Richtung ihres natürlichen Nadelstrichs gebogen wurden. Zur Erzeugung der Erschütterungen wurde der Pflanztopf mit dem Bäumchen wiederholt um ca. fünf Zentimeter angehoben und fallen gelassen.

Die Schüttelversuche erfolgten automatisch mit der Schüttelvorrichtung, wobei die Auslenkung so gering gehalten wurde, daß wippende Äste die Küvettenwand nicht berührten. Beim Schütteln mit Drehzahlen bis 200 U min⁻¹ wippte die gesamte Krone in der vorgegebenen Frequenz von ein bis drei Auslenkungen pro Sekunde mit, ohne daß es zu starken Eigenschwingungen der Zweige kam. Diese traten erst bei höheren Drehzahlen auf und verursachten zunehmend Kollisionen zwischen den einzelnen Zweigen.

Tabelle 11 zeigt die Zunahme und 30min-Abnahmeraten der Monoterpenemissionen, die infolge der Behandlungen auftraten. Die Fichte reagierte nur beim Schütteln mit höheren Frequenzen mit einer deutlichen Emissionszunahme. Bei niedrigen Frequenzen sowie nach Berührungen und Erschütterungen blieb die Emissionsrate weitgehend unverändert.

Ein 5minütiges Schütteln mit ca. 400 U min⁻¹ wurde bei den Versuchen zur Wirkung von wiederholtem Streß angewendet (Abb. 57).

Tab. 11: Wirkung verschiedener, 5minütiger mechanischer Belastungsarten auf die Monoterpenabgabe von einer 10jährigen Fichte. Die Emissionen wurden jeweils unmittelbar vor, unmittelbar nach und 30 min nach Streßapplikation bestimmt. Die Werte präsentieren die Zu- und Abnahmeraten (unveränderte Emission = 1,0) der Gesamtmonoterpenabgabe F und der Summe der 30°C-temperaturbereinigten Emission der Hauptkomponenten F_{30} .

Belastungsart (5 min)	Zunahmerate		30min-Abnahmerate	
	F	F_{30}	F	F_{30}
leichte Berührung	1,4	1,3	1,0	0,7
Erschütterung	1,2	1,1	0,8	0,9
Schütteln 90 U min ⁻¹	0,9	0,9	1,1	1,1
Schütteln 100 U min ⁻¹	1,4	1,5	1,3	1,2
Schütteln 120 U min ⁻¹	1,5	1,4	1,1	1,2
Schütteln 200 U min ⁻¹	1,0	1,1	1,5	1,3
Schütteln 300 U min ⁻¹	6,8	5,3	1,8	1,8
Schütteln 470 U min ⁻¹	39,0	30,3	2,0	2,1

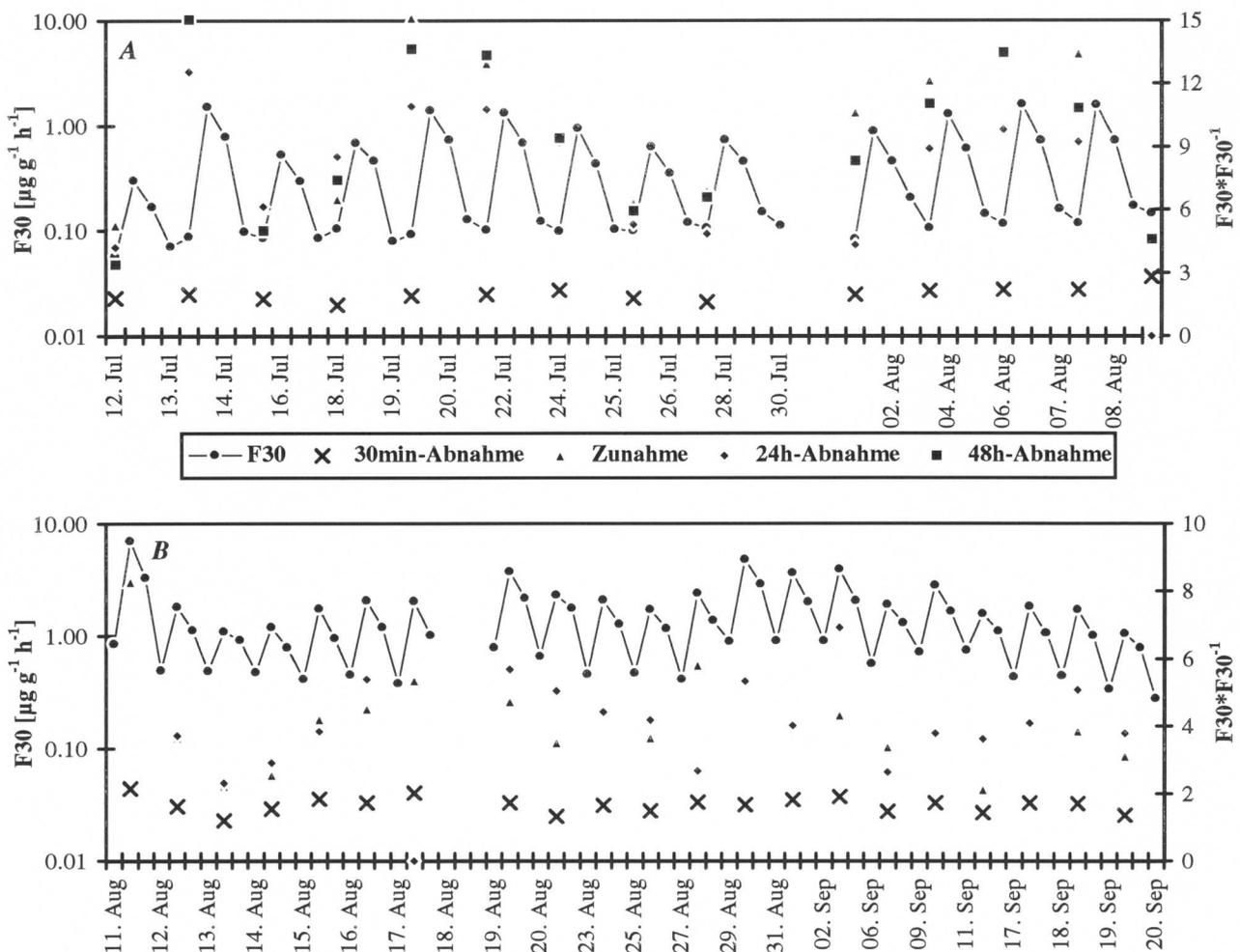


Abb. 57: Wirkung wiederholter mechanischer Belastungen auf die Monoterpenabgabe von Fichte. Im ersten Versuch (A) wurde die Krone des Bäumchens alle zwei Tage um 11 Uhr für 5 min automatisch geschüttelt. Im zweiten Versuch (B) wurde täglich 11mal für 5 min geschüttelt (stündlich von 11 Uhr bis 21 Uhr). Die Emissionen wurden jeweils unmittelbar vor, unmittelbar nach und 30 min nach Streßapplikation bestimmt. In Versuch A wurde zusätzlich zwischen den Behandlungstagen (nach 24 Stunden) gemessen. Dargestellt sind die 30°C-temperaturbereinigte Emission der Hauptkomponenten F_{30} sowie die streßbedingten Zu- und Abnahmeraten der Emission $F_{30} \cdot F_{30}^{-1}$. Zu- und Abnahmeraten sind das jeweilige Verhältnis der Emissionsrate unmittelbar nach Streß zu den anderen Meßdaten.

Im ersten Versuch wurde das Bäumchen einmal pro 48 Stunden geschüttelt (Abb. 57A). Die Ergebnisse ergaben kaum zeitlich gerichtete Veränderungen der Emissionen über den einmonatigen Versuchszeitraum. Die 30°C-temperaturbereinigten Emissionsraten (F30) der Messungen vor Streßapplikation bzw. nach 24stündiger Erholung stiegen geringfügig aber kontinuierlich von ca. 0,08 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ auf 0,11 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ an. Da aber keine Kontrollküvette zur Verfügung stand, läßt sich nicht sagen, ob die Emissionszunahme eine Reaktion auf die Behandlung oder eine versuchsunabhängige Zunahme der Grundemissionsrate war. Die Zu- und Abnahmeraten schwankten unregelmäßig an den einzelnen Behandlungstagen, was auf die schlechte Reproduzierbarkeit des "Schüttelstresses" zurückzuführen ist. Einzig die 30min-Abnahmeraten waren mit einem Wert um 2 relativ konstant.

Im nachfolgenden Versuch (Abb. 57B) wurde über sechs Wochen der mechanische Reiz auf 11mal pro Tag erhöht (stündlich von 11 Uhr bis 21 Uhr). Die sehr häufige Belastung führte nach einer Woche zu irreversiblen Schädigungen, die zunächst in Form eines geringen Nadelfalls sichtbar wurde. Nach zwei bis drei Wochen wiesen die durch häufige Kollisionen stark belasteten Zweige zunehmend Nadelverluste auf und waren am Versuchsende fast vollständig entnadelt. Die Emissionsreaktionen der Fichte zeigten keine auffälligen Veränderungen. Die Erholungszeit zwischen dem letzten Schütteln am Abend und dem ersten am Morgen betrug in diesem Versuch nur 15 Stunden gegenüber 48 Stunden in Variante A. Infolgedessen lagen im Versuch B die Emissionsraten vor Schütteln um einen Faktor 5 bis 10 höher und waren die Zunahme- und 15h-Abnahmeraten ungefähr um den gleichen Betrag reduziert. Die 30min-Abnahmeraten waren hingegen nur geringfügig niedriger und wiederum relativ stabil. Die Emissionsmengen sowie die Zu- und Abnahmeraten gingen erst gegen Ende des Versuchs, also mit Auftreten zunehmender Nadelverluste, etwas zurück.

Im Meßbetrieb kann mechanischer Streß vor allem während des Einbaus des Pflanzenmaterials in Küvetten oder Kammern auftreten, was bei kurzfristigen Expositionen zu einer fehlerhaften Einschätzung der Terpenabgabe führen kann. Zur Überprüfung dieser potentiellen Fehlerquelle wurde die Emissionentwicklung von Zweigen sechs verschiedener Baumarten nach Einbau der Zweige in die Meßküvetten über einen Zeitraum von 36 bis 48 Stunden verfolgt. Abbildung 58 zeigt die Emissionen samt Temperaturmittel zu den Probenahmezeiten, wobei die erste Probenahme jeweils ungefähr 15 min nach Küvetteninstallation erfolgte. Die Monoterpenabgabe aller untersuchten Koniferen, jedoch nicht die der Steineiche (Abb. 58E), wiesen stark überhöhte Emissionen nach der Küvetteninstallation auf. Die Emissionsraten aus den ersten Messungen waren zwischen 4mal (*P. pinaster*) bis 70mal (*P. halepensis*) höher als unter vergleichbaren Bedingungen 24 bis 48 Stunden später. Manche Bäume zeigten dabei eine Veränderung des Emissionsmusters. So nahm bei *P. halepensis* der Myrcenanteil von ca. 70 % auf ca. 25 % und bei *P. pinaster* der β -Pinenanteil von ca. 35 % auf 20 % kontinuierlich während den Messungen ab.

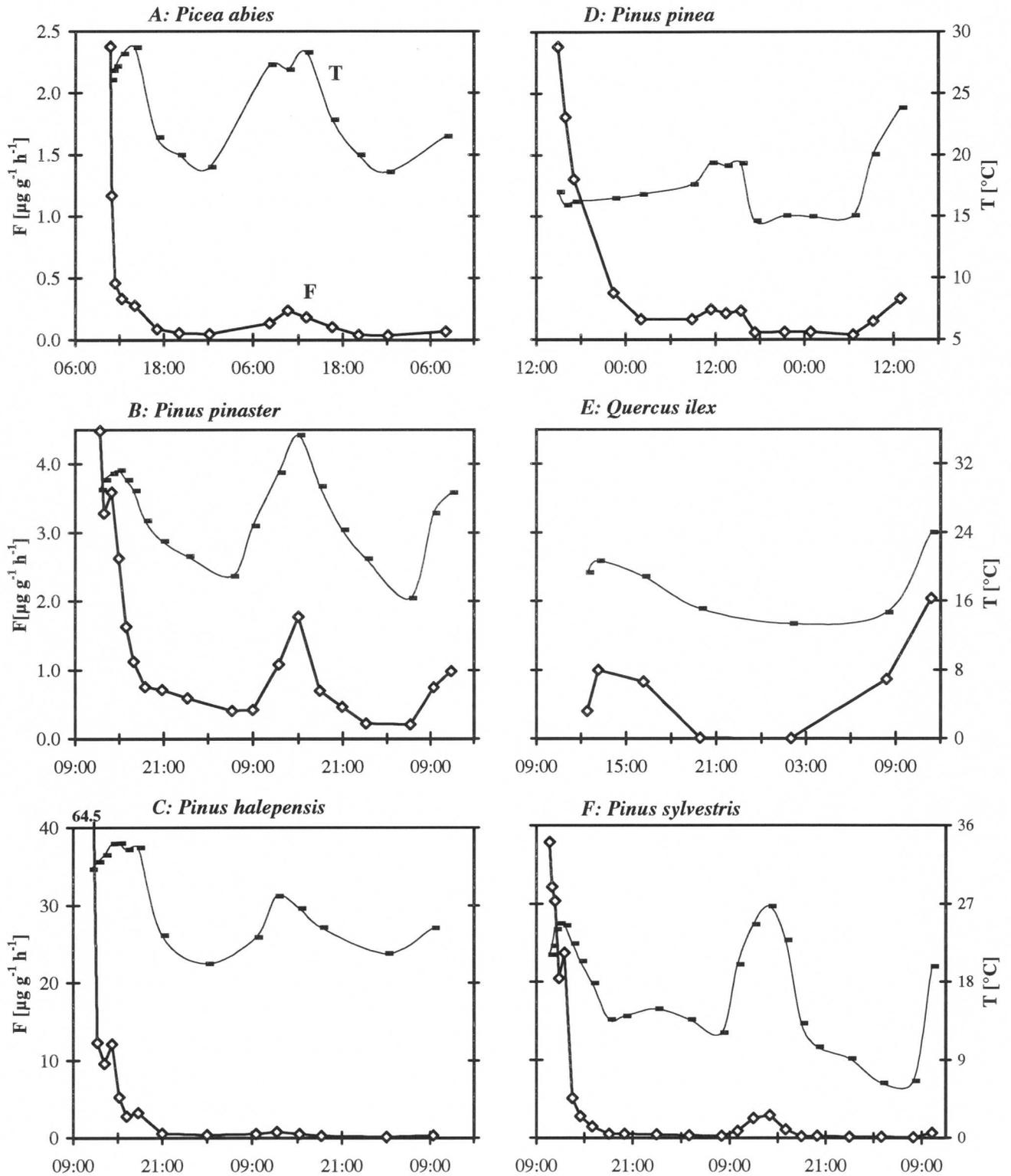


Abb. 58: Zeitliche Entwicklung der Monoterpenemissionen F (Rauten) von sechs verschiedenen Baumarten nach Einbau der Meßzweige in eine Gaswechselküvette. Die erste Messung erfolgte jeweils ca. 15 min nach Einbau. Die Balken zeigen die mittleren Lufttemperaturen T in den Küvetten zu den Emissionsmeßzeiten.

4. Diskussion

4.1. Vorbemerkungen

Die treibende Kraft der Terpenemission ist der Konzentrationsgradient des Terpengases von der Quelle im Blatt zur freien Atmosphäre außerhalb. Die Konzentration außerhalb des Blattes kann aufgrund von Transport und chemischem Abbau als verschwindend klein betrachtet werden (SHARKEY 1991, s.a. 4.2.). Die interne Konzentration hängt unter anderem vom Dampfdruck der Terpene ab, welcher exponentiell mit steigender Temperatur zunimmt.

In den folgenden Kapiteln werden neben der physikalischen Temperaturwirkung andere mögliche Ursachen der kurz- und langfristigen Veränderung der Emissionsrate diskutiert, die sich in zwei Gruppen unterteilen lassen: Änderungen der internen Terpenmenge (Größe des Terpenpools) und Änderungen der internen Transportwiderstände. Eine Veränderung der Poolgröße wird sich um so schneller und stärker auf die Abgaberate auswirken je kleiner der Terpenpool ist (s. 1.5.). Eine Erhöhung des Pools kann durch Terpensynthese oder durch Umbau abgelagerter, wasserlöslicher Terpenderivate geschehen. Eine Verringerung des Terpenpools kann durch Verflüchtigung (Emission) oder durch enzymatischen Umbau oder Abbau (Terpenkatabolismus) erfolgen.

Außer den freien Terpenen wurden in Pflanzen auch verschiedene, an Zucker gebundene Monoterpenglykoside nachgewiesen, deren Bedeutung als wasserlösliche Zwischenprodukte, Speicher- oder Transportformen in einigen Arbeiten diskutiert wird (VASSEROT ET AL. 1995, FUJITA & NAKAYAMA 1993, YANI ET AL. 1993). Als quantitativ wichtige Derivate von Monoterpenalkoholen scheinen sie am ehesten bei Früchten und Blüten eine Rolle zu spielen (PICHERSKY ET AL. 1994, BRAVDO ET AL. 1990).

Das Vorkommen dieser Derivate steht in engem Zusammenhang mit der Frage nach der Existenz eines Terpenkatabolismus, da die in Drüsengewebe akkumulierten Monoterpene zum biochemischen Abbau in eine wasserlösliche Form überführt werden müßten. Im Vergleich zur Monoterpenbiosynthese ist über einen Monoterpenkatabolismus in Pflanzen nur sehr wenig bekannt (MCGARVEY & CROTEAU 1995).

Einige ältere Arbeiten aus der Arbeitsgruppe um R. Croteau (z.B. CROTEAU ET AL. 1987) weisen auf eine relativ hohe Umsatzrate von Monoterpenalkoholen in pflanzlichen Geweben hin. In jüngeren Veröffentlichungen derselben Arbeitsgruppe werden jedoch die ursprünglichen Befunde teilweise revidiert und in Frage gestellt. So zeigten MIHALIAK ET AL. (1991) und GERSHENZON ET AL. (1993) mit Markierungsversuchen an *intakten* Pflanzen verschiedenster Gattungen, daß ein metabolischer Terpenumsatz im ausdifferenzierten Gewebe nur sehr gering ist oder völlig fehlt (s.a. JÜTTNER & BUFLER 1988). Diese Ergebnisse bestätigen auch, daß die Terpenegehalte in ausgereiften Nadeln relativ stabil sind (s. 1.2.).

Diese neueren Befunde lassen darauf schließen, daß in nicht seneszenten Blatt- und Sproßorganen ein enzymatischer Terpenabbau sowie das Vorkommen von Monoterpenglykosiden oder anderen wasserlöslichen Derivaten quantitativ unbedeutend sind. Diese Punkte werden daher in den nachfolgenden Diskussionen ausgeschlossen. Der Terpenmetabolismus als mögliche Ursache der beobachteten Emissionsvariationen wird also nur hinsichtlich einer Terpenbiosynthese erwogen.

Auch bei den Transportwiderständen in den vermuteten Abgabewegen der Terpene gibt es einige physiologische und physikalisch-chemische Aspekte, die nicht oder wenig bekannt sind und daher in der Diskussion nicht berücksichtigt werden können. Es wäre z. B. denkbar, daß die durch ein Medium diffundierenden Monoterpene die Permeationswiderstände des Mediums rückkoppelnd beeinflussen. Hierbei sind in erster Linie die lignifizierte Harzkanalscheide, die Zellmembranen, die Kutikula und die epikutikuläre Wachsschicht zu erwähnen. Auch der stomatäre Widerstand wird möglicherweise beeinflusst, immerhin berichten einige ältere Arbeiten von der Wirkung ätherischer Öle als Antitranspirantien (z.B. HAFEZ 1958). Bezüglich der Membranen gibt es Berichte, die einerseits eine schützende Wirkung von Isopren (SHARKEY & SINGSAAS 1995, s.a. LITVAK ET AL. 1996) und andererseits eine desintegrierende Wirkung von Monoterpenen auf Zellmembranen nahelegen (RHIZOPOULOU & WAGNER 1995, FROSCH ET AL. 1990). Die eigenen Versuche können zur Beantwortung dieser Fragen wenig beitragen, da das angewandte Meßsystem hierfür zu ungenau ist.

Der nachfolgende Diskussionsteil beginnt mit einem Kapitel über die Eignung und Eigenschaften des relativ großen Meßsystems "Kammern". Hierbei sollen die Genauigkeitsgrenzen und mögliche Fehlerquellen der Messungen in den Kammern erörtert und deren Konsequenzen für die Aussagekraft der Ergebnisse diskutiert werden. Dies ist insbesondere in einem nicht klimakontrollierten Meßsystem, wie den verwendeten Kammern, wichtig, da unter den ständig sich ändernden Bedingungen keine echten Wiederholungsmessungen durchgeführt werden können, die die Anwendung statistischer Verfahren erlauben würden.

Im darauffolgenden Kapitel werden der Gaswechsel und das Austriebsverhalten der Pflanzen in den Umschließungssystemen besprochen und anschließend die Ergebnisse zu den Einflüssen von Temperatur, Licht, mechanischem Streß, Nadelbenetzung und Trockenstreß auf die Terpenabgabe diskutiert. Die Befunde werden, sofern vorhanden, mit Literaturergebnissen verglichen und die möglichen Mechanismen diskutiert. Auf Basis der Befunde zu den untersuchten Einflußgrößen wird abschließend die beobachtete Emissionsvariabilität erörtert, also die Emissionsmuster und -mengen der Kammer- und Freilandbäume im Tages- und Jahresverlauf.

4.2. Eignung des Meßsystems Kammern zur Studie der Emissionen von Monoterpenen

Eine Untersuchung des Verhaltens der reaktiven Monoterpene innerhalb des Kammerystems wurde durch die Terpenbegasung ermöglicht. Kammerartefakte in Form von Terpenverlusten, wie sie in einigen Studien erwähnt werden (z. B. LURMAN & LLOYD 1986, NOLTING ET AL. 1990, ZETSCH ET AL. 1991), konnten in den Kammern bei den untersuchten Komponenten nicht beobachtet werden. Beim Kammerdurchtritt trat eine geringfügige Verunreinigung der gefilterten Zuluft auf, so daß es sich als korrekter erwies, die Kammerbilanzen aus der Abluftkonzentration der Leerkammer und nicht aus den Zuluftkonzentrationen zu berechnen. Die Kammerluft war insgesamt aber deutlich reiner von störenden Kohlenwasserstoffen als die Umgebungsluft. Dies gewährleistete eine relativ fehlerfreie Identifizierung und Quantifizierung niedriger Terpenkonzentrationen. Die Bedeutung der Luftfilter lag vor allem aber im Entfernen des Ozons, welches zu erheblichen Terpenverlusten bei der Anreicherung auf TENAX führen kann. Durch die Ozonfilterung entfiel somit die Verwendung von sogenannten Ozon-Scrubbern bei der Probenahme, welche selbst eine potentielle Fehlerquelle darstellen können (LARSEN ET AL. 1997, CALOGIROU ET AL. 1996, HOFFMANN ET AL. 1990, JÜTTNER 1988a, PETERS ET AL. 1994).

Die mit dem künstlichen Monoterpen β -Citronellen durchgeführten Begasungsversuche deuteten auf eine geringfügige Terpendeposition an den Baumoberflächen hin. Die Depositionsraten waren aber zu niedrig ($< 0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ Nadel Trockengewicht h^{-1}) und zu variabel, um unter den gegebenen experimentellen Bedingungen eine verlässliche Aussage machen zu können. Experimente hierzu sollten mehrere Terpene verwenden und in Umschließungssystemen durchgeführt werden, deren Klima kontrollierbar ist und die ein schnelles Austauschen des Pflanzenmaterials zulassen. In der Literatur finden sich keine Ergebnisse über Untersuchungen zu diesem Thema, obwohl GUENTHER ET AL. (1995) darauf hinweisen, daß die Deposition von biogenen VOCs bzw. deren Folgeprodukten im Bestand und am Boden eine erhebliche Fehlerquelle bei den Emissionsinventaren darstellen könnte. Ferner wird in einigen Arbeiten vermutet, daß Monoterpene sich in der epikutikulären Wachsschicht von Nadeln und Blättern lösen und deren Struktur verändern können (BERMADINGER-STABENTHEINER 1995, GÜTH & FRENZEL 1989).

Als Meßsystem für den pflanzlichen Gasaustausch sind die verwendeten Kammern relativ groß und umschließen eine Baumkrone mit komplexer Struktur und Biomasseverteilung. Da alle Meßgrößen nur punktuell gemessen wurden, ist die Homogenität der Kammeratmosphäre eine wichtige Voraussetzung.

Die Kammerkonstruktion nach dem Prinzip der "Continuous Stirred Tank Reactors" (SEUFERT ET AL. 1990, JUUTI ET AL. 1990) garantiert eine optimale Durchmischung bei relativ geringen Windgeschwindigkeiten von $0,5 - 2 \text{ m s}^{-1}$. Die erzeugten Turbulenzen sind richtungslos und homogen in der Kammer verteilt. Die Windgeschwindigkeiten sind ausreichend, um den atmosphärischen Grenzflächenwiderstand (aerodynamischen Diffusionswiderstand) zwischen Nadeloberfläche und Atmosphäre auf einen vernachlässigbaren Wert zu minimieren (z.B. LANDSBERG & LUDLOW 1970, GRACE ET AL. 1975, DIXON & GRACE 1984, SCHUEPP 1993). Der aus Transpiration und Feuchtegradient ermittelte Gesamtblattwiderstand der Wasserdampfdiffusion läßt sich somit auf den Stomatawiderstand und den Kutikularwiderstand reduzieren. Bei ungestreßten Blättern mit geöffneten Stomata ist die Stomataleitfähigkeit ca. zwei Zehnerpotenzen höher als die Leitfähigkeit der Kutikula (VAN GARDINGEN & GRACE 1991, NOBEL 1994). Unter den turbulenten Bedingungen in den Kammern sind somit kurzfristige Änderungen der Wasserdampfblattleitfähigkeit auf Schließzellenbewegungen zurückzuführen.

Bei laufendem Impeller sind die Konzentrationen der Meßgase innerhalb der Kammer und im Abluftrohr nahezu gleich (s. 3.1.1., Tab. 5). Auch die mittleren Temperaturunterschiede zwischen Nadel und Luft sind gering ($\leq 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$), wobei eine negative Korrelation zwischen der verbleibenden Temperaturdifferenz und der Transpiration besteht (s. 3.2.). Bei hoher Einstrahlung sind die Turbulenzen jedoch nicht ausreichend, um die Bildung eines vertikalen Temperaturgradienten von ca. $2 \text{ }^\circ\text{C}$ zu vermeiden.

Aus technischen Gründen konnte bei vielen Versuchen und Meßreihen keine Messung der Nadeltemperaturen durchgeführt werden. Bei der Auswertung mußten daher die Temperaturwerte des PT1000-Meßfühlers im Abluftstutzen am Kammerboden verwendet werden. Die Werte zeigen die Temperaturuntergrenze an und bedingen daher eine Temperaturunterschätzung, die bei einem Gesamtgradienten von $2 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 1°C beträgt. Der Gradient und somit auch der Meßfehler hängen von der Einstrahlung, der Luftverweildauer, der transpirierenden Biomasse und von der Temperaturdifferenz zwischen Gewächshaus- und Kammerluft ab. Da die Temperatur die Emissionsrate stark beeinflußt ($Q_{10} \approx 3$), kann der Temperaturmeßfehler zu einer falschen Interpretation der kurzfristigen Klimaeinflüsse auf die Monoterpenabgabe beitragen. Wenn z. B. die Temperatur bei Dunkelheit oder geringen Lichtbedingungen korrekt gemessen, jedoch bei Sonneneinstrahlung oder künstlicher Beleuchtung um $1 \text{ }^\circ\text{C}$ unterschätzt

wird, erscheinen infolgedessen die Emissionen durch einen Lichteinfluß um 30 % erhöht zu sein. Entgegen dieser strahlungsabhängigen Temperaturunterschätzung wirkt die oben erwähnte Transpirationskühlung auf die Nadeltemperaturen, die zu einer Temperaturüberschätzung führt. Wie in Abbildung 10 beispielhaft gezeigt wurde, entstehen während des Tagesverlaufes parallel zur Kurve der Einstrahlung Nadeluntertemperaturen gegenüber der Umgebung von bis zu $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ein weiterer, wichtiger Diskussionspunkt sind Meßträgheiten, da die mit diversen Meßtechniken gewonnenen Ergebnisse zu Klimagrößen und Gaskonzentrationen miteinander verglichen und in Beziehung gesetzt werden. Hinzu kommt noch die Möglichkeit, daß die Terpenabgabe aus der Pflanze eventuell verzögert auf Änderungen der Umweltbedingungen erfolgt.

Mit Ausnahme der Strahlungsmessung findet bei jeder der hier verwendeten Meßmethoden eine Meßverzögerung statt. Ein Trägheitsfaktor ist die Kammerluftverweildauer, die zwischen zwei und vier Minuten beträgt. Sie betrifft vor allem die Meßgase (Monoterpene, CO_2 , Wasserdampf). Speziell bei der Erfassung der CO_2 - und H_2O -Konzentration kommt noch der Trägheitsfaktor der Meßgasverteilung und der Meßinstrumente von drei bis fünf Minuten hinzu. Bei der Temperaturmessung hängt die Trägheit stark vom Typ des Meßfühlers ab. Die permanent installierten PT1000 benötigen eine Anpassungszeit von einigen Minuten, wobei sich der Meßwert asymptotisch dem Sollwert angleicht.

Im Tagesverlauf könnte dies zu einer Temperaturunterschätzung während des Vormittages (Temperaturzunahme) und zu einer Temperaturüberschätzung während des Nachmittages (Temperaturabnahme) führen, was als eine mögliche Ursache für den im Tagesverlauf beobachteten Hysteresiseffekt in der Kovariation zwischen Emission und Temperatur (s. 3.5.3. u. Abb. 37) in Betracht gezogen werden muß. Drei Gründe sprechen jedoch gegen ein solches Artefakt:

- 1) Nicht alle, sondern nur bestimmte Terpene zeigen relativ zur Temperatur höhere Vormittagsemissionen.
- 2) Die Emissionsmessung ist aufgrund der Kammerluftverweildauer ebenfalls träge (s.o.).
- 3) Die Terpenabgabe aus den Pflanzenteilen reagiert nur mit Verzögerung auf veränderte Umweltbedingungen.

Die meisten Literaturergebnisse zu Punkt 3 beziehen sich auf die Kinetik der Isoprenoidemissionen bei Lichtänderung, die sich technisch einfacher durchführen läßt als eine Temperaturänderung. Die Reaktionszeiten nach Zu- oder Abschalten einer Lichtquelle bis die Emissionsraten zu einem neuen Gleichgewicht kommen ("steady-state"), liegen je nach Versuchsbedingungen und -objekt zwischen zwei Minuten und einer Stunde (LORETO & SHARKEY 1990, 1993b, GUENTHER ET AL. 1991, STAUDT & SEUFERT 1995, LORETO ET AL. 1996a). Bezüglich der Emissionskinetik nach einer Temperaturänderung geben nur zwei Literaturstellen Auskunft: GUENTHER ET AL. (1991) gibt für die Isoprenabgabe von Eukalyptusblättern eine Stabilisierungszeit von ca. 10 Minuten an, LORETO ET AL. (1996a) für die Monoterpenabgabe von Steineichenblättern 20 bis 40 Minuten.

Aufgrund solcher Literaturergebnisse bezog PIER (1995) die in einer Freilandstudie an Rot-eiche erzielten Isoprenemissionsraten auf die Strahlungswerte, die 15 Minuten zuvor gemessen worden waren. In der vorliegenden Arbeit wurden keine entsprechenden, zeitlichen Korrekturen durchgeführt, da keine Ergebnisse über die Reaktionszeiten der Emissionen der untersuchten Baumarten vorliegen und andere Literaturangaben stark streuen. Ferner unterliegen fast alle erhobenen Meßgrößen einer meßtechnisch bedingten, zeitlichen Verzögerung in ähnlicher Größenordnung (5-10 min).

4.3. Kammerklima und Verhalten der Bäume in den Kammern:

Die in Gewächshaus- und Freilandmessungen ermittelten Werte zur CO₂-Assimilation, Transpiration und Stomataleitfähigkeit (s. 3.2.) entsprechen den Literaturangaben zum Gasaustausch von Koniferen allgemein (NOBEL 1994), bzw. stimmen weitgehend mit den Werten von speziellen Gaswechselstudien an den hier untersuchten Baumarten überein (SCHULZE ET AL. 1977a, 1977b, ZIMMERMANN ET AL. 1988, OREN ET AL. 1986, GUEHL ET AL. 1990, KESSELMEIER ET AL. 1997, BEMA 1995).

Bei der Fichte ergaben die Freilandmessungen an Zweigenden der sonnenexponierten Kronenseite deutlich höhere Assimilationsraten als die Gesamtkronenmessungen im Gewächshaus. Hierfür mögen der reduzierte Lichtgenuß in den Kammern sowie die starke Eigenbeschattung der unteren Kronenteile der sehr dichten, kompakten Kammerfichten verantwortlich sein. Daneben war in den Kammern der Anteil an Schattennadeln und älteren Nadeljahrgängen höher. Nach OREN ET AL. (1986) nimmt die Assimilationsrate mit zunehmendem Alter ab, bzw. ist bei Sonnennadeln pro Oberflächeneinheit höher als bei Schattennadeln.

Demgegenüber waren die Assimilationsraten der sehr viel lichtereren Pinienkronen in den Kammern, die auch nur einen geringfügigen Anteil älterer (dreijähriger) Nadeljahrgänge hatten, nur wenig niedriger als die der obersten Zweige der Freilandbäume in Castelporziano. Im Unterschied zu den Kammerbäumen zeigten die Freilandpinien im Sommer (Juni, August) niedrigere Assimilationsraten als im Frühjahr und Herbst (Mai, Oktober). Dies wird zum einen auf die sehr hohen Küvettentemperaturen von bis zu 40 °C zurückzuführen sein (s. Abb. 34). Die im Winter durchgeführten Gewächshausexperimente zur Temperaturabhängigkeit zeigten eine Abnahme der CO₂-Assimilation bereits bei Temperaturen über 25 °C (s. Abb. 14D). Als weiterer Grund ist die begrenzte Wasserverfügbarkeit unter der Sommertrockenheit in Castelporziano zu nennen, auf die die Bäume mit einer Drosselung des Wasserverbrauches durch Verringerung der Stomataleitfähigkeit reagierten (s. Abb. 34; vgl.a. GRATANI 1995, BEMA 1995). Die an den Meßbäumen ermittelten Dämmerungswerte des Xylemwasserpotentials lagen im August bei ca. -1,5 MPa gegenüber -0,5 MPa im Mai und Oktober (BEMA 1995).

Der Austrieb erfolgte bei den Kammerbäumen früher und war von kürzerer Dauer als bei den Freilandbäumen in Ispra und Castelporziano. Während der 15monatigen Kammerexposition von April 1993 bis Juli 1994 trieben die Bäume im zweiten Jahr früher aus als im ersten. Beides erklärt sich aus den hohen Wintertemperaturen und den allgemein günstigen Wuchsbedingungen in den Kammern. Der Austriebszeitpunkt von Bäumen hängt im allgemeinen von der zuvor erhaltenen Wärmesumme ab, wobei die Temperaturschwelle genetisch festgelegt ist (z.B. SCHMIDT-VOGT 1986).

4.4. Untersuchungen zur Temperatur- und Lichtabhängigkeit

4.4.1. Temperatur

Der kurzfristige Temperatureinfluß auf die Monoterpenabgabe konnte sowohl bei der Fichte als auch bei der Pinie nachgewiesen werden. Die hierzu durchgeführten Küvetten- und Kammerexperimente im Winter ergaben einen exponentiellen Anstieg der Emission mit Temperaturzunahme, was im Einklang mit den Literaturbefunden steht. TYSON ET AL. (1974) und DEMENT ET AL. (1975) zeigten dies erstmals bei der Campherabgabe einer Salbeiart und betonten dabei die Ähnlichkeit zwischen der Emissionskurve und der Dampfdruckkurve des Terpens. TINGEY ET AL. (1980) bestätigten dies für die Monoterpenemissionen von *Pinus elliotii* und formulierten aus den Ergebnissen die logarithmisch-lineare Beziehung zwischen Emission

und Temperatur mit der Steigung s als den die Temperaturabhängigkeit charakterisierenden Parameter (s. 1.5.). Die Autoren fanden keinen Lichteinfluß, aber eine ähnliche Temperaturabhängigkeit auch bei Bäumchen, die durch eine siebenstündige Exposition bei 60 °C abgetötet worden waren. TINGEY ET AL. (1980) schlossen daraus, daß die Emission aus vorangelegten Terpendepots erfolgt und neben der Depotgröße vom Dampfdruck bestimmt wird. Die logarithmisch-lineare Beziehung wurde in vielen nachfolgenden Studien bestätigt (Überblick in LAMB ET AL. 1987, GUENTHER ET AL. 1993), wobei als wichtigster, jüngerer Beitrag die Arbeit von GUENTHER ET AL. (1991) an Eukalyptusblättern zu nennen ist. GUENTHER ET AL. (1991) untersuchten u.a. die Temperaturabhängigkeit der Isopren- und Monoterpenabgabe bis zu einer Temperatur von 50 °C und stellten fest, daß die Isoprenabgabe bei höheren Temperaturen (ab 40 °C) zunehmend zurückgeht, dagegen die der Monoterpene weiter exponentiell ansteigt.

Die in der Literatur berichteten Steigungen der logarithmisch-linearen Beziehungen bewegen sich zwischen 0,057 und 0,144 °C⁻¹, wobei die meisten Angaben um den Wert 0,09 °C⁻¹ liegen, der deshalb als globaler Richtwert angegeben wird (FEHSENFELD ET AL. 1992, GUENTHER ET AL. 1993). Tabelle 12 zeigt eine Auswahl der Steigungen aus der Literatur sowie die aus den eigenen Messungen.

Tab. 12: Steigungen $S_{\text{Monoterpen}}$ ($= \text{dln}F \text{ d}T^{-1}$) der logarithmisch-linearen Beziehungen zwischen Temperatur T und Monoterpenemission F (s.a. Gleichung [1] in 1.5.) und 30°C-temperaturbereinigte Emissionsraten der Gesamtmonoterpenabgabe F_{30} aus Literaturangaben und aus den Ergebnissen dieser Arbeit. Eingeklammerte Zahlen hinter den F_{30} -Werten geben die Prozentanteile der jeweiligen Hauptkomponente in den Emissionen von Fichte (α -Pinen) und Pinie (Limonen) an.

<i>Species</i>	$S_{\text{Monoterpen}}$	F_{30} (% α -Pinen, Limonen)	<i>Quelle</i>
Picea abies	0,100	0,15 - 3,0 (15-65)	diese Arbeit
Picea abies ¹	0,099	3,78	STEINBRECHER (1989)
Picea abies	0,0624-0,078	2,8 (23)	SCHÜRMAN (1993)
Picea abies	0,25*	4,8	KNÖPPEL ET AL. (1982)
Picea abies		0,4 - 2,3	JÜTTNER (1991)
Picea abies	0,124*	0,10 - 5,2 (6-70)	JANSON (1993)
Picea abies ¹		0,86	LINDSKOG & POTTER (1995)
Pinus pinea	0,10 - 0,12	1,0-15,0 (10-70)	diese Arbeit
Pinus pinea		0,42 (55)	CORCHNOY ET AL. (1992)
Pinus pinea		1,66 - 2,44 (12-49)	PIO ET AL. (1993)
Pinus pinea		1,0 - 1,5 (48)	KESSELMEIER ET AL. (1997)
Pinus pinea		2,01-15,86	STREET ET AL. (1997)
Pinus pinea		3,73	OWEN ET AL. (1997)
Pinus elliotii	0,065-0,07	7,24	TINGEY ET AL. (1980)
Pinus densiflora	0,108	0,2-0,3	YOKOUCHI & AMBE (1984)
Picea engelmannii	0,060-0,114	3,5	EVANS ET AL. (1985)
Picea sitchensis	0,060-0,100	0,93	EVANS ET AL. (1985)
Eucalyptus globulus	0,094-0,100		GUENTHER ET AL. (1991)
Quercus ilex	0,12-0,13	4-20	STAUDT & SEUFERT (1993)
Pinus ponderosa	0,08-0,17*	2,2-2,8	LERDAU ET AL. (1994a)
Pinus, Picea spec.		3	GERON ET AL. (1994)
diverse Species	0,057-0,144		GUENTHER ET AL. (1993)
Koniferen allg.	0,09	1,2-2,4	GUENTHER ET AL. (1993)

¹⁾ Angaben von STEINBRECHER (1989) und LINDSKOG & POTTER (1995) beziehen sich nur auf die α -Pinenabgabe

^{*)} Steigungen sind aus der Temperatur-Emissions-Kovariation von Messungen unter nichtkontrollierten Bedingungen abgeleitet

Zusätzlich sind in Tabelle 12 die 30°C-temperaturbereinigte Gesamtmonoterpenabgaben (F_{30}) aufgelistet. Die Zahlen in Klammern hinter den F_{30} -Werten sind Angaben zu den Prozentanteilen der jeweiligen Hauptkomponente bei den Emissionen der Fichte (α -Pinen) und Pinie (Limonen).

Die in dieser Arbeit an Fichten- und Pinienzweigen ermittelten Steigungen der Temperaturabhängigkeit (s. 3.4.1.2, Abb. 15) stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Für die Terpenemissionen der Fichte gibt SCHÜRMAN (1993), der wie STEINBRECHER (1989) die Emissionen mit einer Miniküvette auf dem Blattniveau untersucht hat, etwas niedrigere Steigungen an. Von Pinie liegen keine Literaturergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Monoterpenemissionen vor. In KESSELMEIER et al. (1997), STREET ET AL. (1997) und OWEN ET AL. (1997) werden Angaben zur Temperatur-Emissions-Kovariation unter Freilandbedingungen gemacht.

Die semikontrollierten Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit an den Kammerbäumen ergaben ebenfalls einen logarithmisch-linearen Zusammenhang zur Monoterpenemission (s. 3.4.2., Abb. 19, 21). Die resultierenden Steigungen waren im Mittel aber etwas höher (Fichten: 0,165; Pinien: 0,169) und die Werte streuten stärker um die Regressionsgeraden (geringere Korrelationskoeffizienten) als bei den Küvettenmessungen. Als mögliche Gründe für die abweichenden Ergebnisse sind zu nennen:

- 1) Temperaturmeßfehler in dem sehr viel größeren Umschließungssystem Kammern (s.a. 4.2.);
- 2) Wertestreue durch den engeren Temperaturbereich (15 °C gegenüber 25 °C bei der Küvettenstudie) und durch die Änderung der Grundemissionsrate während des zweimonatigen Meßzeitraums;
- 3) höherer Anteil an Rinde, Holz und älteren Nadeljahrgängen, die eventuell ein anderes Emissionsverhalten haben;
- 4) Einfluß der Luftfeuchte auf die Terpenabgabe, die bei den Kammermessungen nicht reguliert werden konnte.

JÜTTNER (1990) untersuchte die Monoterpenabgabe der Gesamtkrone adulter Freilandfichten in "Open-Top-Kammern" und vermutete, daß auch über die Rinde bedeutsame Mengen emittiert werden, die neben der Temperatur von anderen Faktoren wie z.B. dem Quellungsstatus beeinflusst werden. Untersuchungen von GABRIEL (1991) an Fichte und RHOADES (1990) an *Pinus contorta* zeigten aber, daß die unverletzte Rinde nur ein sehr schwacher Emittent ist.

Die relative Luftfeuchte nahm in den Kammern im allgemeinen mit steigender Temperatur ab (s. Abb. 9, 23 u 25). Die höheren Steigungen könnten demnach dadurch entstanden sein, daß die relative Luftfeuchte einen negativen Einfluß auf die Emission hat.

Eine geringfügige, negative Korrelation zwischen Emission und relativer Luftfeuchte wird von SCHÜRMAN (1993) angegeben, nicht jedoch von STEINBRECHER (1989), der mit demselben Küvetten-System und ebenfalls an Fichtenzweigen gemessen hat. YOKOUCHI und AMBE (1984) und JANSON (1993) geben an, daß die Luftfeuchte keinen Einfluß auf die Monoterpenabgabe von *Pinus densiflora* bzw. *Picea abies* und *Pinus sylvestris* hat. GUENTHER ET AL. (1991) beschreiben einen schwachen positiven Einfluß auf die Isoprenabgabe, fanden aber keinen Effekt bei der Monoterpenabgabe von Eukalyptusblättern. Ähnlich verhalten sich die Isoprenemissionen von Pappelblättern, die mit abnehmender Luftfeuchte geringfügig sinken (MONSON & FALL, 1989). DEMENT ET AL. (1975) und CROTEAU (1977) stellten bei ihren Untersuchungen an Salbei bzw. an Minze fest, daß die Monoterpenemissionen mit der Luftfeuchtigkeit steigen (bei Salbei sogar bei toten Ästen). Ein geringfügiger Anstieg wurde ebenfalls von LORETO ET

AL. (1996a) bei der Monoterpenabgabe von *Quercus ilex* beobachtet. In den Modellbetrachtungen von TINGEY ET AL. (1991) und LERDAU (1991) wird ebenfalls ein fördernder Einfluß der Luftfeuchte auf die Monoterpenemission angenommen.

Gemäß den genannten Literaturergebnissen zum Einfluß der Luftfeuchte auf die Isoprenoidemissionen ist sie als Ursache für die höheren Steigungen bei den Kammerstudien unwahrscheinlich.

4.4.2. Strahlung

Die Mehrzahl der Studien zur Licht- und Temperaturabhängigkeit, die mit klimakontrollierten Umschließungssystemen an zahlreichen monoterpenspeichernden Pflanzen durchgeführt wurden, fanden keinen Einfluß der Strahlung auf die momentane Monoterpenabgabe der Pflanzen (RASMUSSEN 1972, TYSON ET AL. 1974, TINGEY ET AL. 1980, EVANS ET AL. 1985, GUENTHER ET AL. 1991). Demgegenüber stehen die Arbeiten an *Pinus densiflora* von YOKOUCHI und AMBE (1984) sowie an *Picea abies* von STEINBRECHER (1989) und SCHÜRSMANN (1993), die eine Lichtabhängigkeit postulieren: YOKOUCHI und AMBE (1984) verfolgten die Emissionen im Tagesverlauf bei konstanter Temperatur und relativer Luftfeuchte und fanden, daß die Emissionsraten mit der Strahlung zunehmen. STEINBRECHER (1989) stellte bei seinen Untersuchungen mit einer kleinen, klimatisierten Zweigkuvette eine positive, lineare Korrelation zwischen der α -Pinenemission und der Strahlung fest. Schürsmann bestätigte Steinbrechers Ergebnisse und konnte weiterhin mittels Markierungsexperimenten zeigen, daß zumindest ein Teil der abgegebenen Terpenmengen neu synthetisiert sein muß (SCHÜRSMANN 1993, SCHÜRSMANN ET AL. 1993).

In der vorliegenden Arbeit wurde ein kurzfristiger Einfluß der Strahlung auf die Monoterpenabgabe von Fichte und Pinie bei den Gewächshausexperimenten im Winter nicht deutlich (s. 3.4.). Bei den temperatur- und feuchtekontrollierten Küvettenmessungen zeigten die Emissionen keine Reaktion auf die Strahlung, weder bei plötzlichen Dunkel-Hell-Übergängen noch bei einer langsamen, schrittweisen Zu- oder Abnahme der Beleuchtungsstärke (s. 3.4.1.3., Abb. 16, 17). Auch die analog hierzu durchgeführten Untersuchungen an den Kammern zeigten keinen Zusammenhang zwischen Strahlung und Emissionsrate (s. 3.4.2.). Nur bei den Pinien deutete sich ein positiver Einfluß in der 25°-Temperaturklasse an (Abb. 22). Da dieser Lichteinfluß nur im höchsten Temperaturbereich und nur bei den Pinienkammern auftrat, scheint es sich nicht um einen möglichen Temperaturmeßfehler (s.o., 4.2.), sondern um einen echten Lichteinfluß zu handeln. Ferner wurde während des Zeitraumes der Experimente eine Zunahme der Grundemissionsrate beobachtet, was auf eine Vergrößerung des Terpenpools hinweist.

Ein langfristiger Einfluß des Lichtes ist auch bei der im Kapitel 3.4. beschriebenen Langzeitabnahme der Monoterpenemissionen zu vermuten. Die im Winter für die Prüfung der Temperatur- und Lichtabhängigkeit verwendeten Pinien und Fichten zeigten während der Messungen rückläufige Emissionsraten. In einem speziellen Experiment (s. 3.4.1.4.) wurde die langfristige Wirkung hoher Strahlung und Temperatur auf die Monoterpenabgabe einer winteradaptierten Pinie über vier Wochen verfolgt. Unter konstanten Meßbedingungen (Strahlung, Temperatur und Luftfeuchte) gingen die Emissionsraten einen Tag nach Beginn des Beleuchtens und Beheizens der Kuvette (Tag 7) kontinuierlich zurück (s. Abb. 18).

GUENTHER ET AL. (1991) beobachteten bei den Monoterpenemissionen von Eukalyptusblättern ebenfalls eine langfristige Abnahme. Die Autoren vermuten, daß die durch das wiederholte Aufkleben der Mikrokuvette verursachten heftigen Emissionspulse zur Abnahme beigetragen haben könnten.

Eine Abnahme der Grundemissionsrate könnte demnach durch eine beschleunigte Entleerung der vorhandenen Monoterpenreservoirs verursacht werden. Dieser Erklärungsversuch ist aber im vorliegenden Falle aus mehreren Gründen abzulehnen:

- 1) Ein mechanischer Streß fand höchstens einmal am Tag der Installation der Küvette statt. Weiterhin konnte bei den speziellen Experimenten zur Wirkung von mechanischem Streß keine deutliche Abnahme der Grundemissionsraten festgestellt werden (s. 3.9. u. 4.5.).
- 2) Es ging vor allem die Limonenabgabe zurück, dagegen blieb die Emissionsrate des flüchtigeren α -Pinen weitgehend konstant.
- 3) Der Abnahme ging eine kurzfristige Zunahme voraus.

Die genannten Gründe legen den Schluß nahe, daß die Emissionsänderung durch die Änderung einer fortlaufenden Terpenbiosynthese verursacht wird. Nach Einschalten der Beleuchtung erreichten die Emissionsraten erst am zweiten Tag ein Maximum, gingen dann aber langsam asymptotisch zurück. Photosynthese, Transpiration und Blattleitfähigkeit stiegen dagegen sofort an und blieben weitgehend konstant (s. Abb. 18). Die schatten- und winteradaptierte Pflanze erhielt durch die künstliche Beleuchtung somit eine plötzliche Energiezufuhr, wodurch u.U. erhebliche Stoffwechsellumstellungen ausgelöst werden, die eventuell auch auf die Terpenbiosynthese rückwirken. Die Emissionsabnahme könnte z.B. im Zusammenhang mit einer langsamen Entwicklung anderer assimilatverbrauchender "Sinks" stehen, die in Konkurrenz zur Terpensynthese stehen. Auf diesen Aspekt wird in den Diskussionen zu den Trockenstreßexperimenten und dem Jahresverlauf noch ausführlicher eingegangen. Ein andere Möglichkeit wäre, daß die Monoterpensynthese von der Biosynthese anderer Isoprenoide abhängt, z.B. der Carotinoide und Chlorophylle in den Chloroplasten, die im Zuge der Adaptation an die abrupt veränderten Lichtverhältnisse neu gebildet werden. Nach Feldmessungen von SHARKEY ET AL. (1995) an Blättern von *Quercus alba* bestehen Parallelen zwischen der Verteilung von Xanthophyllpigmenten und der Isopren-Emissionskapazität innerhalb der Krone.

Gegenüber der undeutlichen und eher langfristigen Lichtwirkung auf die Emissionen im Winter, zeigten die Emissionen der Pinien im Sommer sehr klare Hinweise auf eine kurzzeitige Einflußnahme des Lichtes. Die nur tagsüber und nur im Sommerhalbjahr auftretenden Emissionen von trans- β -Ocimen, 1,8-Cineol und Linalool sind, wie in einem Lichtausschlußversuch (s. 3.5.1.3., Abb. 36) gezeigt werden konnte, lichtabhängig und erinnern somit an die Verhältnisse bei der Isoprenabgabe (z.B. MONSON ET AL. 1995) bzw. an die bei der Monoterpenabgabe von *Quercus ilex* (STAUDT & SEUFERT 1995, LORETO ET AL. 1996a). Die im Kapitel 3.5.4. beschriebene Analyse der Emissionsdaten ergab, daß die Emission dieser Komponenten sich auch in der Temperaturabhängigkeit unterscheidet: Die Steigungen sind mit Werten von 0,16 und 0,19 deutlich höher als die der anderen Monoterpene (s. Tab. 8 u. Abb. 38).

Diese bei den Emissionen der Pinien festgestellte Heterogenität einzelner Monoterpene bezüglich deren Temperatur- und Lichtabhängigkeit ist neuartig. In der Literatur finden sich keine vergleichbaren Befunde. Cis- und trans- β -Ocimen werden als Nebenkomponeenten auch von *Quercus ilex* abgegeben (BERTIN & STAUDT 1996). Laboruntersuchungen an einzelnen Blättern der Steineiche zeigten, daß die Temperaturabhängigkeitskurve von cis- und trans- β -Ocimen anders verlaufen als die der zyklischen Monoterpene α -Pinen, Sabinen und β -Pinen mit ähnlich hohen Steigungen wie die hier berichteten Werte der Pinie (BERTIN, unveröffentlichte Ergebnisse).

Aufgrund der Lichtabhängigkeit und dem jahreszeitlichen Auftreten der Emissionen läßt sich schließen, daß trans- β -Ocimen, Linalool und 1,8-Cineol unmittelbar vor Abgabe synthetisiert werden und nicht aus vorher angelegten Terpendepots stammen (s. 1.5.). Die Gehaltsanalysen

von ROUSSIS ET AL. (1995) an Piniennadeln bestätigen diesen Schluß: In den Extrakten von im Juli genommenen Nadelproben finden sich hauptsächlich Limonen, α -Pinen und β -Phellandren, dagegen trans- β -Ocimen und Linalool nur in Spuren.

4.4.3. Stomataleitfähigkeit

Ein wichtiger Nebenaspekt der Ergebnisse aus den Lichtübergangsexperimenten im Gewächshaus ist die offensichtliche Unabhängigkeit der Monoterpenabgabe von der Stomataleitfähigkeit. Die Emissionen der Fichten und Pinien reagierten nicht auf die durch die Hell-Dunkelübergänge induzierten Schließzellenbewegungen. Auch die anderen Experimente zur Temperatur- und Lichtabhängigkeit sowie die Ergebnisse aus den Tagesgängen zeigten keine Korrelation zwischen Emissionsrate und Stomataleitfähigkeit. Dies steht im Einklang mit Literaturergebnissen, in denen in speziellen Experimenten die Abhängigkeit der Monoterpen- und Isoprenemissionen von der Stomataleitfähigkeit durch Applikation von Trockenstreß, Dunkelexposition, Exposition zu hoher CO_2 -Konzentration, Schneiden und anschließendes Trocknenlassen von Zweigen, Eintauchen in Paraffin oder Applikation von Abscisinsäure (ABA) getestet wurden: Die Isoprenemissionen von *Quercus virginiana* (TINGEY ET AL. 1981), *Populus tremuloides* (MONSON & FALL 1989), *Eucalyptus globulus* (GUENTHER ET AL. 1991), *Populus tremuloides*, *Quercus alba*, *Populus fremonii* (FALL & MONSON 1992) und *Pueraria lobata* (SHARKEY & LORETO 1993), sowie die Monoterpenemissionen von *Pinus elliotii* (TINGEY ET AL. 1980), *Picea abies* (STEINBRECHER 1989), *Eucalyptus globulus* (GUENTHER ET AL. 1991) und *Quercus ilex* (LORETO ET AL. 1996a) zeigten in diesen Experimenten keine Abhängigkeit vom Spaltöffnungszustand. Abweichend hierzu sind die Ergebnisse von SCHÜRSMANN (1993) an *Picea abies*, der bei geschnittenen Fichtenzweigen, die in ABA-Lösung gestellt wurden, eine stärkere Emissionsabnahme feststellte als bei den Kontrollen in reinem Wasser. Die Emissionen gingen allerdings nur um ca. 50 Prozent zurück, obwohl die Blattleitfähigkeitswerte einen vollständigen Spaltenschluß anzeigten. Einschränkend ist ferner anzumerken, daß ABA vielseitig im pflanzlichen Metabolismus wirken kann. SEEMANN und SHARKEY (1987) konnten z.B. nachweisen, daß der Rückgang der CO_2 -Assimilation nach ABA-Behandlungen zu einem erheblichen Anteil durch eine Hemmung der Enzymaktivität der Ribulose-1,5-bisphosphat-carboxylase-oxygenase (Rubisco) verursacht wird.

In einigen der zitierten sowie in anderen Arbeiten wurde mittels Mikroküvetten untersucht, ob flüchtige Isoprenoide nur durch die mit Stomata versehenen Blattseiten abgegeben werden. Im Falle von Isopren wurde eine quantitativ bedeutsame Abgabe stets nur an Blattseiten mit Stomata gefunden: So bei *Quercus virginiana*, *Platanus occidentalis* (TINGEY ET AL. 1981), *Quercus rubra* (LORETO & SHARKEY 1990), *Eucalyptus globulus* (GUENTHER ET AL. 1991) sowie bei *Populus tremuloides*, *Quercus alba* und *Populus fremonii* (FALL & MONSON 1992). Auch die Monoterpenabgabe der hypostomatären Blätter von *Quercus ilex* erfolgt durch die Blattunterseite (LORETO ET AL. 1996a). Bei den ebenfalls hypostomatären Blättern von *Eucalyptus globulus* wurden allerdings 75 % und mehr der Monoterpenemissionen an der stomatafreien Blattoberseite gefunden, dagegen 98% der Isoprenemissionen an der Blattunterseite (GUENTHER ET AL. 1991). Die Autoren vermuten, daß die hohe Monoterpenabgabe durch die Blattoberseite in Zusammenhang mit mechanischem Streß steht.

Bei einigen Pflanzenarten konnte demnach nachgewiesen werden, daß Isopren und Monoterpene zwar überwiegend durch die Spaltöffnungen abgegeben werden, die Emissionsraten aber nicht durch den Öffnungszustand begrenzt werden. Nach MONSON ET AL. (1991) und SHARKEY (1991) erklärt sich dies durch den Umstand, daß die Spurengaskonzentrationen in

den Interzellularen unter dem Sättigungswert liegen. Bei Schließen der Stomata erhöhen sich die interne Konzentration und damit der Konzentrationsgradient nach außen und kompensieren somit den erhöhten Diffusionswiderstand. Experimentelle Untersuchungen und Modellrechnungen zur blattinternen Isoprenkonzentration bestätigten diese Erklärung (FALL & MONSON 1992, s.a. 4.7.).

Abschließend zum Thema Stomata sei angemerkt, daß in den zitierten Arbeiten nur die unmittelbare, physikalische Wirkung der Stomataleitfähigkeit auf die Isoprenoidemissionen betrachtet wird. Nicht erwogen werden physiologische Reaktionen auf anhaltend hohe Konzentrationen in den Interzellularen, zum Beispiel eine durch die Akkumulation ausgelöste "feed-back-Hemmung" der Isopren- bzw. Monoterpensynthese. Darüberhinaus wurde in angrenzenden Forschungsbereichen bereits mehrfach über physiologische Wirkungen von Monoterpen- oder Isoprendämpfen auf den pflanzlichen Organismus berichtet: Als allelopathische (TARAYRE ET AL. 1995), photosynthesehemmende (BERNARD-DAGAN 1988), membrandesintegrierende (FROSCH ET AL. 1990, RHIZOPOULOU & WAGNER 1995) und membranschützende Agenzien (SHARKEY & SINGSAAS 1995), oder als Antitranspirantien (HAFEZ 1958).

4.5. Wirkung mechanischen Stresses

Über die Wirkung von mechanischem Streß und Verletzungen auf die Isoprenoidabgabe der Pflanzen liegen sehr wenige Untersuchungen vor. In einigen Literaturstellen wird jedoch aufgrund zufälliger Beobachtung auf die Wirkung hingewiesen.

JUUTI ET AL. (1990) untersuchten den Effekt mechanischer Belastung auf die Monoterpenemissionen von *Pinus radiata*, indem sie über 15 Minuten wiederholt die Küvettenfolie gegen ein eingeschlossenes Bäumchen preßten. Die Emissionen waren aufgrund der Behandlung 10 bis 50mal höher als normal. GUENTHER ET AL. (1991) beobachteten eine heftige Emissionszunahme der Monoterpenabgabe von Eukalyptusblättern bei grobem, unvorsichtigem Umgang oder infolge des Aufsetzens einer Miniküvette auf die Blattoberseite. AREY ET AL. (1995) berichten, daß die ersten Messungen nach Umschließen von Salbeipflänzchen in Küvetten ca. 10mal höhere Emissionsraten ergaben als die späteren Messungen. Das Emissionsspektrum änderte sich dabei nicht. CORCHNOY ET AL. (1992) weisen wiederholt auf eine durch mechanischen Streß verursachte Variabilität der Emissionsmessungen hin. Die Autoren untersuchten die Emissionen von 12 Baumarten und fanden z.B., daß sich die trans- β -Ocimen-Emissionen des Kampherbaumes durch den Einbau in die Meßküvette stark erhöhten. Ähnliche Bemerkungen finden sich auch in KNÖPPEL ET AL. (1982), AREY ET AL. (1991a, b), JÜTTNER (1991), RASMUSSEN (1972) und ZIMMERMAN (1979).

STEINBRECHER (1989) fand bei Fichte 100fach erhöhte Emissionen nach Anritzen von Sproß und Nadeln mit einem Skalpell. Die Monoterpenabgabe von Baumwolle war nach Schädigung durch Raupenfraß stark erhöht (MCCALL ET AL. 1994). Die Erhöhung hielt über mehrere Stunden an, wobei mit zunehmender Zeitdauer neue Komponenten auftraten. Erwähnenswert ist ferner die Arbeit von YATAGAI ET AL. (1995), die Sämlinge von *Chamaecyparis obtusa* und *Cupressus sempervirens* zur Stimulierung der Monoterpenabgabe in eine rotierende Apparatur einsetzten. Mit dieser als "emission accelerator" bezeichneten Apparatur konnten ungefähr zwei- bis hundertfach höhere Emissionsraten erzielt werden.

Eine gegenteilige Reaktion wurde bei den Isoprenemissionen von *Mucuna deeringiana* (velvet bean) und *Pueraria lobata* (kudzu vine) gefunden (LORETO & SHARKEY 1993a). Die an einzelnen Blättern gemessenen Emissionsraten reduzierten sich nachhaltig, wenn benachbarte Blätter mechanisch belastet, beschädigt oder entfernt wurden. Die Reaktion verringerte sich

mit zunehmender Distanz vom Meßblatt zum Streßort. MONSON ET AL. (1994) fanden in ihren Emissionsstudien an *Populus tremuloides*, daß die Isoprenemissionen von Zweigen nach Abschneiden über eine geraume Zeit unverändert sind.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten mechanischen Belastungen an Koniferen erzeugten innerhalb weniger Minuten eine Emissionszunahme von bis zu zwei Zehnerpotenzen (s. 3.9.). Die nachfolgende Abnahme erfolgte steil exponentiell, aber deutlich langsamer als die Zunahme (s. Abb. 56). Ca. 30 Minuten nach Streß waren die Emissionsraten nur noch halb so hoch. Die Zeit, bis die Emissionsraten vollständig wieder auf die Ausgangswerte abgesunken waren, betrug ein bis zwei Tage. Die Zu- und Abnahme erfolgten in ähnlicher Intensität auch noch nach vielfacher Belastungswiederholung (s. Abb. 57) und waren unabhängig davon, ob das Versuchsbäumchen vorher überwiegend im Freiland oder im Gewächshaus aufgewachsen war. Eine deutliche Reaktion ließ sich bereits bei relativ geringen Belastungen feststellen, so nach Zweig- bzw. Kronenschütteln mit geringer Auslenkung oder nach Installieren der Meßküvetten (s. Tab 11, Abb. 56 u. 58). Dies widerspricht den Angaben von SCHÜRSMANN (1993), der keine erhöhte Monoterpenabgabe von Fichtenzweigen nach Berührung oder nach Einbau in Meßküvetten fand.

Die sehr heftige und verzögerungsfreie Reaktion schließt aus, daß es sich bei der Emissionszunahme um eine Neusynthese von Terpenen handelt. Zwar wurde mehrfach von einer erhöhten Monoterpensynthese in Rindengewebe von Koniferen nach deren Verletzung berichtet, die Induktion der Synthese erfolgt aber stets langsam, innerhalb von Tagen, und hält dann bis zu mehreren Wochen an (CHENICLET ET AL. 1988, MARPEAU ET AL. 1989, LEWINSOHN ET AL. 1991b, 1993, FUNK ET AL. 1994). Die plötzlich ausgestoßenen, großen Terpenmengen müssen demnach aus den vorhandenen Terpendepots in den Harzkanälen stammen. Dies wurde indirekt dadurch bestätigt, daß nur die Koniferen mit überhöhten Emissionen reagierten, nicht aber die Steineiche, die keine Monoterpendepots besitzt (STAUDT ET AL. 1993, SEUFERT ET AL. 1995, LORETO ET AL. 1996a). Desgleichen wurde von Isoprenemissionen nie eine Emissionszunahme berichtet (LORETO & SHARKEY 1993a, MONSON ET AL. 1994). Die in den Kanten der Fichtennadeln längs verlaufenden beiden Harzkanäle werden durch eine dickwandige, mit lignin- und suberinartigen Substanzen imprägnierte Harzkanalscheide umschlossen, die als die wichtigste Diffusionsbarriere eine rasche Verflüchtigung der eingeschlossenen Terpene verhindert (DELL & MCCOMB 1978, BERNARD-DAGAN 1988, VON RÜTZE ET AL. 1988, LERDAU 1991, JÜTTNER 1990, 1991, LEWINSOHN ET AL. 1991a).

Beim Berühren der Zweige und bei der Kollision wippender Zweige werden die Nadelspreiten gebogen, was speziell bei den kurzen und starren Fichtennadeln vor allem an der Nadelbasis geschieht. Die dadurch bedingte lokale Quetschung und Streckung des Nadelgewebes könnte Mikroläsionen an der Harzkanalscheide hervorrufen, die zu einem plötzlichen Austritt des unter Druck stehenden Inhalts führen. Austrittsmenge und -schnelligkeit der einzelnen Komponenten hängt von deren Konzentration, Flüchtigkeit und Permeationseigenschaften ab. Den hochflüchtigen Monoterpenkohlenwasserstoffen folgen oxygenierte Monoterpene, Sesquiterpene und schließlich die polaren Harzsäuren (Di- und Triterpene). Unter dem Einfluß von Luftsauerstoff unterliegen Harzsäuren einer oxydativen Polymerisierung und bilden somit einen physikalischen Wundverschluß (FUNK ET AL. 1994), der die Diffusion wieder zunehmend behindert. Dies erklärt die relativ schnelle Abnahme der Emission nach Streßapplikation.

Daß die Abnahme durch eine Entleerung der Monoterpendepots ("Pooldepletion") bedingt ist, ist auszuschließen, da auch bei häufig wiederholter Streßapplikation keine deutliche Änderung der Streßreaktion oder der Grundemissionsrate gefunden wurde (s. Abb. 57). Untersuchungen

zum Monoterpengehalt und zur Monoterpenemission von Koniferennadeln ergaben, daß die emittierten Mengen im Vergleich zu den gelagerten Mengen sehr gering sind (JÜTTNER 1991, SCHINDLER & KOTZIAS 1989, LERDAU ET AL. 1994a). Nach Berechnungen von SCHINDLER und KOTZIAS (1989) würden bei Fichtennadeln unter günstigen Emissionsbedingungen im Sommerhalbjahr nur 4 bis 5 Prozent des Nadelgehaltes abgegeben werden. JÜTTNER (1991) schätzt, daß bei einer Tagestemperatur von 16 °C der Monoterpenvorrat in Fichtennadeln für 1646 Tage Emission ausreichen würde.

Unklar ist, ob die aus den Harzkanälen austretenden Terpene vor allem über das Interzellularsystem durch die Stomata oder auch über die angrenzende Epidermis durch die Kutikula in die Atmosphäre gelangen. Falls die Abgabe vorwiegend über die Stomata erfolgt, bedeutet dies, daß die Interzellularkonzentrationen unter normalen Bedingungen weit unter Sättigung liegen (s.a. 4.4. u. 4.7.). Andererseits zeigen die Befunde von GUENTHER ET AL. (1991) an Eukalyptusblättern, daß Monoterpene in großen Mengen über die Blattepidermis und Kutikula abgegeben werden können. Dieser Abgabeweg könnte zusätzlich durch Verletzungen gefördert werden. WILSON (1984) beobachtete an Ahornblättern, daß die durch Wind hervorgerufenen Blattkollisionen zu Rissen und Einkerbungen der Kutikula führen, was weiterhin ein Aufbrechen und Kollabieren der Epidermis und der darunter liegenden Zellschichten hervorrufen kann.

In drei Fällen der durchgeführten Versuche veränderten sich die Prozentanteile der emittierten Monoterpene durch die Streßbehandlungen (bei *Picea abies* im Versuch von Abb. 56A, bei *Pinus halepensis* und *Pinus pinaster* in den Messungen von Abb. 58). Eine Änderung des Monoterpen-Emissionsspektrum kann als Hinweis aufgefaßt werden, daß neben den Monoterpen-depots eine andere Terpenquelle existiert. Ein unverändertes Emissionsspektrum besagt jedoch nicht das Gegenteil.

Der beobachtete Monoterpenausstoß infolge Schüttelns oder Berührungen kann als Abwehrreaktion gegen Tierfraß gedeutet werden (vgl. MCCALL ET AL. 1994, MONSON ET AL. 1995). Hohe Monoterpenkonzentrationen können eine abschreckende Wirkung auf phytophage Säuger und Insekten haben (Bsp. FARENTINOS ET AL. 1981, ELLIETT & LOUDON 1987, BRYANT ET AL. 1983, BELL & HARESTAD 1987, RAFFA 1991, WEAVER ET AL. 1994). Ferner wurden bei Monoterpenen toxische Eigenschaften auf die mikrobielle Aktivität im Intestinaltrakt von Wiederkäuern (OH ET AL. 1967, SCHWARTZ ET AL. 1980, zitiert in ESTELL ET AL. 1994) und auf die Funktion der Mitochondrien in Leberzellen (CLEGG ET AL. 1980, URIBE ET AL. 1984) nachgewiesen.

4.6. Wirkung der Nadelbenetzung

Die Literaturangaben zum Einfluß der Nadelbenetzung auf die Isoprenoidabgabe von Bäumen beschränken sich auf wenige Beobachtungen:

LAMB ET AL. (1985) untersuchten die Monoterpenabgabe von Zweigen an *Pseudotsuga menziesii* mittels Teflonsäcken und bemerkten, daß bei gleicher Temperatur die Emissionsraten feuchter Zweige ca. eine Zehnerpotenz höher waren als die trockener Zweige. JANSON (1993) beschreibt, daß die Nachtemissionen der Waldkiefer bei Nebel und Wasserkondensation innerhalb der Meßküvette sehr viel höher waren als unter trockenen Bedingungen, wobei auch Änderungen der Terpenanteile im Emissionsspektrum stattfanden.

CROTEAU (1977) fand beim Pfefferminzanbau, daß die Kulturen unter Sprinkler-Bewässerung 4- bis 5fach höhere Emissionsraten und nach der Ernte einen 23 Prozent niedrigeren Gehalt an

ätherischen Ölen haben als Kulturen mit Tröpfchenbewässerung. Laut CROTEAU soll die Hauptursache der erhöhten Emissionen nicht eine mechanische Schädigung der epidermalen Öldrüsen sein, sondern eine durch Hydratation hervorgerufene Permeabilitätsänderung der die Öldrüsen umschließenden Kutikularmembran.

Die in den Kammern durchgeführte Benetzung der Fichten- und Pinienkronen bewirkte eine Emissionszunahme von bis zu einer Zehnerpotenz (s. 3.8., Abb. 54, 55 u. Tab. 10). Unabhängig von der Baumart wurden dabei bestimmte Terpene eindeutig mehr gefördert als andere (z.B. α -Pinen > Limonen > Myrcen). Die Reaktionsstärke war von Experiment zu Experiment sehr variabel, zeigte aber keinen Zusammenhang zur physiologischen Aktivität der Bäume (Messungen im Sommer, im Winter, unter normaler Wasserversorgung und unter starkem Trockenstreß).

Nach diesen Befunden ist es sehr unwahrscheinlich, daß eine erhöhte Terpensynthese innerhalb der Pflanzen die Ursache für die Emissionszunahme ist. Die Daten des CO₂-Gaswechsels gaben keinerlei Hinweise auf durch die Nebelung bedingte Stoffwechsellumstellungen. Ferner zeigten bei den Emissionen der Pinien gerade jene Substanzen, die aufgrund ihrer Lichtabhängigkeit sehr wahrscheinlich aus einer fortlaufenden Synthese stammen (z.B. trans- β -Ocimen), keine klaren Reaktionen auf die Behandlungen.

Eine Emissionserhöhung während des Abtrocknens der Baumkronen wäre möglich, wenn eine vorangehende Interzeption der Monoterpene stattfinden würde, z.B. durch ein Lösen der Terpene im Wasserfilm oder durch einen Terpenstau in den Interzellularen oder in der Kutikula und der aufliegenden Wachsschicht aufgrund einer behinderten Diffusion. Solche Vorgänge wurden bei Untersuchungen zur Ozon deposition beobachtet (z.B. GRANTZ ET AL. 1995, PLEIJEL ET AL. 1995), scheinen aber bei der Monoterpenemission unbedeutend zu sein, da die Emissionsraten bereits während der Nebelung erhöht waren und die Ergebnisse der künstlich begasten Terpene keine erhöhten Depositionsraten während der Kammernebelung anzeigten (s. 3.1.2. u. Abb. 8C). Einzig bei den Emissionsraten von Linalool, welches ein relativ gut wasserlösliches Terpen ist, findet sich eine Tendenz für niedrigere Werte während und höhere nach der Nebelung. Ansonsten läßt sich aus den Angaben zur Wasserlöslichkeit von Monoterpenen in SCHMID ET AL. (1992) und in WEIDENHAMMER ET AL. (1993), die teilweise nicht übereinstimmen, kein Zusammenhang zur beobachteten Terpenhierarchie in der Emissionszunahme feststellen.

Die terpenspezifisch erhöhten Emissionsraten der feuchten Baumkronen, die unabhängig von der Baumart, der CO₂-Assimilation und der Stomataleitfähigkeit auftreten, lassen sich am ehesten durch eine Änderung der kutikulären Emission erklären, wie es bereits von CROTEAU (1977) und DEMENT ET AL. (1975) bei der Monoterpenabgabe von Minze und Salbei und von MONSON und FALL (1989) bei der Isoprenabgabe von Pappel vermutet wurde.

Die Kutikula ist permeabel für Terpene und vermag Terpene zu akkumulieren (SCHMID & ZIEGLER 1991). Permeations- und Akkumulationsrate hängen von der Polarität der Terpene (unpolare akkumulieren stärker) und vom Vorhandensein von polaren Gruppen sowie phenolischen Komponenten in der Kutikula ab (SCHMID ET AL. 1992). SCHMID ET AL. (1992) fanden für α -Pinen etwas höhere Verteilungskoeffizienten als für Limonen und argumentieren, daß die Verteilungskoeffizienten negativ mit der Wasserlöslichkeit der Terpene korreliert sind. Auch epikutikuläres Wachs enthält Monoterpene in variablen Konzentrationen (ESTELL ET AL. 1994), welche unter bestimmten Bedingungen die Wachsstruktur beeinflussen können (BERMADINGER-STABENTHEINER 1995).

Die Kutikula ist ferner quellbar und enthält relativ viel Wasser, welches überwiegend als Hydrathülle der Carboxylgruppen des Kutinskeletts gebunden ist (LUQUE ET AL. 1995, BECKER ET AL. 1986). Die Kutikula ist nicht impermeabel für Wasser, sondern bildet einen Verdunstungsschutz, weil sie eine Mobilitätsbarriere darstellt (BECKER ET AL. 1986). Die Permeabilität kann durch Alterung und Umwelteinflüsse verändert werden (MORESHET 1970, VAN GARDINGEN & GRACE 1992, SCHREIBER & SCHÖNHERR 1990, PERCY & BAKER 1990).

Demnach liegt in der heterogenen Struktur der Kutikula ein Wasser- und Terpengradient vor. Die durch die Benebelung hervorgerufene Quellung der Kutikula bewirkt eine Hydratisierung der polaren Komponenten, die die Verteilung und den Transport von Terpenen fördern könnte. Es erscheint naheliegend, daß die Terpene aus den Harzkanälen stammen, da diese dicht unter der Epidermis liegen (HANOVER 1972, VON RÜTZE ET AL. 1988, LERDAU 1991). Die beobachtete Variabilität in der Reaktionsstärke kann durch Unterschiede im Benetzungsgrad oder im Quellungszustand der Kutikula bei den Kontrollen bedingt sein. Die Benetzung der Baumkronen war aufgrund technischer Mängel der Benebelungsdüsen nicht immer vollständig. Ferner hängt die Benetzbarkeit der Nadeln vom pH-Wert des Wassers, vom Alter der Nadeln und vom Bewuchs mit epiphyller Flora ab (SCHREIBER 1996).

4.7. Wirkung des Trockenstresses

Eine Wirkung des Trockenstresses auf die chemische Zusammensetzung des Terpentinöls von *Pinus taeda* wurde bereits von HODGES und LORIO (1975) und GILMORE (1977) untersucht: Die Trockenheit bewirkte dort eine Zunahme des Monoterpenanteils (HODGES & LORIO 1975) und qualitative Veränderungen innerhalb der Monoterpenfraktion (HODGES & LORIO 1975, GILMORE 1977). In einer jüngeren Arbeit von KAINULAINEN ET AL. (1992) an Fichtensämlingen erhöhte ein achtwöchiger Trockenstreß den Gesamtmonoterpengehalt in den Nadeln, wobei insbesondere die Zunahme der Terpene Tricyclen, α -Pinen und Camphen signifikant hoch war. LEWINSOHN ET AL. (1993) untersuchten die durch Verwundung induzierte Neusynthese von Monoterpenen in der Rinde von *Abies grandis* bei bewässerten und bei trockengestreßten Bäumen. Sie fanden eine signifikant reduzierte Syntheseaktivität unter starkem Trockenstreß, die durch eine niedrigere Enzymmenge von Monoterpenzyklen bedingt war.

Hinsichtlich der Emissionen von Isoprenoiden finden sich in der Literatur vier experimentelle Arbeiten zur Wirkung von Trockenstreß: TINGEY ET AL. (1981) untersuchten die Isoprenemissionen von Sämlingen von *Quercus virgiliana* während eines fünftägigen und SHARKEY und LORETO (1993) die von Kudzu-Blättern (*Pueraria lobata*) während eines siebentägigen Trockenstresses. YANI ET AL. (1993) applizierten einen 104tägigen Trockenstreß von April bis Juli an drei- bis vierjährigen Zypressensämlingen (*Cupressus sempervirens*) und verfolgten neben den Emissionen von Mono- und Sesquiterpenen auch deren Gehalte in den Zweigen. Über die Monoterpenabgabe von Zweigen zehnjähriger Steineichen während eines 18tägigen Trockenstresses wird in BERTIN und STAUDT (1996) berichtet.

Trotz der sehr unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zeigen diese Literaturbefunde sowie die hier präsentierten Ergebnisse von Fichte und Pinie Gemeinsamkeiten in den Emissionsreaktionen (s. 3.7., Abb. 46 bis 53). Bei allen Untersuchungen gingen die Emissionsraten erst bei fortgeschrittenem Trockenstreß zurück, wenn die Pflanzen netto kein CO₂ mehr aufnahmen. Im Falle von TINGEY ET AL. (1981) und LORETO und SHARKEY (1993) wurde mit Erreichen dieses Zustandes der Versuch abgebrochen, d.h. die Pflanzen wurden wieder bewässert.

Eine temporäre Emissionszunahme zu Beginn des Austrocknens wurde bei der Studie mit Zypressen (YANI ET AL. 1993) sowie bei der mit Steineiche festgestellt (BERTIN & STAUDT 1996). Auch bei den Arbeiten von SHARKEY und LORETO (1993) und TINGEY ET AL. (1981) ist in den dargestellten Ergebnissen eine leichte Emissionszunahme vor dem Rückgang erkennbar, wird aber von den Autoren im Text nicht ausdrücklich erwähnt. Die hier untersuchten Koniferen zeigten in den meisten Fällen ebenfalls einen temporären, aber nur undeutlichen Emissionsanstieg.

Nach Wiederbewässerung stiegen die Emissionsraten der Kammerbäume innerhalb weniger Tage wieder an und erreichten, je nach vorangegangener Streßdauer, mehrfach höhere Abgabemengen als vor dem Streß. Eine fünffach überhöhte Isoprenemission wurde auch von SHARKEY und LORETO (1993) bei Kudzu gefunden. Bei der Monoterpenabgabe von Steineichen blieben die Poststreß-Emissionsraten etwas unter den Ausgangswerten (BERTIN & STAUDT, 1996). YANI ET AL. (1993) und TINGEY ET AL. (1981) führten keine Messungen nach Beendigung des Trockenstresses durch.

TINGEY und Mitarbeiter interpretieren ihre Ergebnisse nur hinsichtlich der Unabhängigkeit der Emissionen von der stomatären Leitfähigkeit. Auch SHARKEY und LORETO machen in der Diskussion keine näheren Angaben zu den möglichen Ursachen der auffällig hohen Isoprenabgabe nach Wiederbewässerung. BERTIN und STAUDT (1996) diskutieren eine streßbedingte Änderung der Terpensynthese, was bei der Steineiche naheliegend ist, da sie keine Monoterpendepots besitzt. YANI ET AL. (1993) verweisen bei der Diskussion der Emissionsdaten auf die Analysen der Monoterpengehalte. Die Gehalte der Zypressenpflänzchen gingen bei fortgeschrittenem Streß stark zurück. In der Anfangsphase erhöhten sich jedoch die Konzentrationen bestimmter Monoterpenalkohole und Glykoside. Die Autoren vermuten, daß die temporäre Gehaltszunahme der oxygenierten und derivatisierten Terpene durch eine Umformung anderer Terpene zustande kommt. Verschiedene experimentelle Gegebenheiten in der Studie relativieren allerdings die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Gehaltsanalysen auf die der Emissionsmessungen, sowie die Aussagekraft der Emissionsmessungen allgemein. YANI ET AL. (1993) führten z.B. die Gehaltsanalysen an den Zweigspitzen des jüngsten, wachsenden Triebjahrganges durch, die Emissionsmessungen jedoch an der gesamten Pflanze. Ferner wurden die Emissionen nur an einem Pflänzchen ohne Kontrolle bestimmt, welches über den gesamten, 104tägigen Versuch permanent in einer gasdichten Glaskammer (Vol. 75 l) mit einem sehr geringen Luftaustausch von $0,1 \text{ l min}^{-1}$ eingebaut blieb.

Zur Erklärung der in der hier vorliegenden Arbeit beobachteten Wirkung von Trockenstreß bei Fichte und Pinie werden zwei mögliche Ursachen erwogen, nämlich eine Veränderung der Diffusionswiderstände oder eine Veränderung der Terpensynthese innerhalb der Nadeln. Bezüglich der Diffusionswiderstände werden Stomata, Kutikula und die Harzkanalscheide betrachtet.

Die Änderung der Stomataleitfähigkeit als Ursache für die beobachtete Emissionsentwicklung ist aufgrund der in Kapitel 4.4. diskutierten Ergebnisse und der dort zitierten Literaturbefunde unwahrscheinlich. FALL und MONSON (1992) konnten experimentell und theoretisch nachweisen, daß die blattinterne Isoprenkonzentration bei *Populus tremuloides* nach Spaltenschluß ansteigt und somit den erhöhten Diffusionswiderstand an den Stomata kompensiert. Eine Limitierung der Emission durch die Stomata wäre demnach nur dann zu erwarten, wenn die blattinterne Atmosphäre gesättigt ist. Dies soll im folgenden beispielhaft an den Ergebnissen der Fichten des Trockenstreßexperimentes 1 überprüft werden, da deren Emissionsverläufe zumindest in der Austrocknungsphase Ähnlichkeiten zu den Verläufen der Stomataleitfähigkeiten

aufweisen (s. Abb. 51 u. 52). Die interne Konzentration eines Monoterpens, z.B. α -Pinen, läßt sich gemäß FALL und MONSON (1992) aus dem allgemeinen Diffusionsmodell herleiten:

$$F_{\alpha\text{-Pinen}} = (C_{i\alpha\text{-Pinen}} - C_{a\alpha\text{-Pinen}}) * g_{\alpha\text{-Pinen}} \quad [7]$$

Dabei sind $F_{\alpha\text{-Pinen}}$ die Emissionsrate, $g_{\alpha\text{-Pinen}}$ die Stomataleitfähigkeit für α -Pinen und $C_{i\alpha\text{-Pinen}}$ und $C_{a\alpha\text{-Pinen}}$ die Konzentrationen des α -Pinsens innerhalb und außerhalb des Blattes. Unter der Annahme, daß das Verhältnis der Stomataleitfähigkeiten g für ein Monoterpen und für Wasserdampf gleich dem Verhältnis ihrer Diffusionskoeffizienten D ist,

$$g_{\alpha\text{-Pinen}} * g_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} = D_{\alpha\text{-Pinen}} * D_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \quad [8]$$

ergibt sich für die interne Monoterpenkonzentration:

$$C_{i\alpha\text{-Pinen}} = C_{a\alpha\text{-Pinen}} + (F_{\alpha\text{-Pinen}} * g_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}) * (D_{\text{H}_2\text{O}} * D_{\alpha\text{-Pinen}}^{-1}) \quad [9]$$

Die Diffusionskoeffizienten sind bei einer Temperatur von 25 °C für Wasser ungefähr 0,25 cm sec⁻¹ (NOBEL 1994) und für α -Pinen ungefähr 0,069 cm sec⁻¹ (STAUDT ET AL. 1995b).

Nach Gleichung [9] finden sich die höchsten internen Monoterpenkonzentrationen bei hohen Emissionsraten und gleichzeitig niedrigen Wasserdampfstromataleitfähigkeiten. Die so kalkulierten Höchstwerte der internen α -Pinenkonzentrationen, die bei den Fichten während der Austrocknungsphase auftraten, liegen bei 1 bis 5 ppb und sind ungefähr nur um eine Größenordnung höher als die gemessenen Außenkonzentrationen (0,02 - 0,1 ppb). Die Sättigungskonzentration läßt sich aus der Dampfdruckkurve für α -Pinen berechnen (STAUDT ET AL. 1995b und Referenzen darin). Bei den während der betrachteten Emissionsmessungen vorherrschenden Temperaturen von 15 bis 20 °C beträgt sie ca. 3000 bis 5000 ppm (0,3 - 0,5 %), ist also um einen Faktor 10⁶ größer als die maximalen internen Konzentrationen. Selbst bei den extrem hohen Emissionsraten der Freilandpinien im Sommer sind die errechneten internen Konzentrationen immer noch um mehr als einen Faktor 1000 niedriger als die Sättigungswerte. Die beobachtete Emissionsabnahme während der Austrocknungsphase kann demnach nicht durch die Reduktion der Stomataleitfähigkeit bedingt sein.

Die bei Benetzung der Baumkronen beobachtete Emissionszunahme wurde dahingehend interpretiert, daß eine Quellung des Abschlußgewebes der Nadeln die Terpenabgabe fördert (s. 4.6.). Umgekehrt könnte angenommen werden, daß eine zunehmende Dehydratation des Nadelgewebes während eines Trockenstresses die Permeation durch die Kutikula und gegebenenfalls auch durch die Harzkanalscheide behindert. Gegen diese Möglichkeit spricht, daß während des Trockenstresses keine terpenspezifischen Reaktionen festgestellt wurden, die aber nach den Ergebnissen aus den Versuchen zur Kronenbenetzung zu erwarten wären. Darüberhinaus erklären diese Befunde auch nicht die sehr starke, temporäre Emissionszunahme nach Wiederbewässerung, die vor allem diejenigen Bäume zeigten, die intensiveren Trockenstreß erfuhrten.

PALOMÄKI ET AL. (1994) untersuchten an fünfjährigen Fichten ultrastrukturelle Veränderungen im Nadelgewebe, verursacht durch Trockenstreß und fanden nach 19tägiger Bewässerungsunterbrechung erhebliche strukturelle Schäden im Nadelparenchym in Form von Plasmolyse und von kollabierten und desintegrierten Zellverbänden. Solche strukturelle Schädigungen, die insbesondere bei fortgeschrittenem Trockenstreß auftreten, könnten analog zur Wirkung mechanischer Belastungen (s. 4.5.) zu einer erhöhten Terpenpermeation der Harzkanalscheide

führen. Unklar bleibt jedoch auch hier, warum diese erst nach Wiederbewässerung in der Erholungsphase auftreten soll.

In Streßsituationen, wie bei Wassermangel, ist im allgemeinen der Energiegewinn durch die Photosynthese zunächst weniger eingeschränkt als der Energieverbrauch durch Sproß- und Blattwachstum (WARDLAW 1990, GEIGER & SERVAITES 1991). Die Reaktionen, die bei beginnendem oder leichtem Trockenstreß beobachtet werden, sind neben der Reduktion der Stomataleitfähigkeit, eine Verminderung der Respiration und eine Erhöhung der Konzentration osmotisch wirksamer Substanzen, vor allem Zucker und bestimmter Aminosäuren (BRADFORD & HSIAO 1982, WARING 1991, TSCHAPLINSKI & TUSKAN 1994). BERNARD-DAGAN (1988) und LERDAU (1991) vermuten, daß die Konzentrationserhöhung wasserlöslicher Kohlenhydrate im Nadelgewebe von Koniferen zu einer vermehrten Monoterpenbildung führt. Markierungsexperimente von SRIVASTAVA und LUTHRA (1991) an Minzearten zeigten, daß die aus dem Assimilationsparenchym exportierten Zuckerverbindungen zum Aufbau von Monoterpenen in den Drüsenorganen verwendet werden. Darüber hinaus muß jedoch erwogen werden, daß die Monoterpensynthese bei Koniferennadeln nicht nur an den Harzkanälen, sondern auch im Assimilationsparenchym stattfindet (STEINBRECHER 1989, SCHÜRMAN ET AL. 1993, JANSON 1993). Eine Erhöhung der Monoterpensynthese bei leichtem Trockenstreß könnte dort einerseits durch die verminderte Endoxidation in den Mitochondrien verursacht werden, da sie rückwirkend eine Anreicherung von Acetyl-CoA bzw. Acetat oder Pyruvat in der Zelle bewirkt (KIMMERER & KOZLOWSKI 1982). Andererseits legen jüngere Untersuchungen an diversen Isoprenemittern und an der monoterpenemittierenden Steineiche nahe, daß die Synthese dieser Substanzen im Chloroplasten stattfindet, und daß der gesamte benötigte Kohlenstoff direkt aus Photosyntheseprodukten stammt (LORETO & SHARKEY 1990, SANADZE 1991, LORETO ET AL. 1996a, 1996b, SILVER & FALL 1995, WILDERMUTH & FALL 1996). Wie erstmals im Zusammenhang mit der Carotinoidsynthese nachgewiesen werden konnte, ist die Bildung von Isoprenoiden aus Acetyl-CoA im Chloroplasten durch das Vorhandensein einer plastidären Pyruvat-Dehydrogenase und Acetyl-CoA-Synthetase potentiell autonom (SANADZE 1991, SHARKEY ET AL. 1991a). Da jedoch der Export von Triosephosphat und PGA aus dem Chloroplasten durch die Anreicherung von Zuckerderivaten im Zytoplasma behindert wird (SAGE & SHARKEY 1987, SERVAITES & GEIGER 1995, GALTIER ET AL. 1995), könnte wiederum eine Monoterpensynthese im Chloroplasten durch Trockenstreß begünstigt werden.

Falls wenigstens ein Teil der emittierten Terpene von Pinie und Fichte aus einer fortlaufenden Synthese stammt, läßt sich hieraus folgendes Erklärungsmodell für die Beobachtungen an den Kammern ableiten: In der Austrocknungsphase entsteht ab einem bestimmten Bodenwasserpotential zunehmend ein Überangebot an Assimilaten, welches zu einer Förderung der Terpensynthese und damit zur Erhöhung der Terpenabgabe führen kann. Dauer und Intensität dieser Phase hängen von der Austrocknungsgeschwindigkeit ab und sind speziell bei den Topfpflanzen insgesamt nur schwach ausgeprägt, da die Wurzelballen sehr viel schneller austrocknen, als im Freiland. Bei fortgeschrittenem Trockenstreß, wenn die CO₂-Bilanz null erreicht, wird auch die Terpensynthese beeinträchtigt und kommt zum Erliegen. Nach der Wiederbewässerung setzt die Terpensynthese wieder ein und ist aufgrund eines nur verzögert einsetzenden Verbrauchs der wasserlöslichen Assimilate stark erhöht. Ein Teil des Verbrauchs erfolgt über Export aus dem Nadelparenchym ins Phloem, welches bei Koniferen allgemein nur sehr langsam geschieht: Unter normalen Bedingungen beträgt der Verzögerungszeitraum ca. zwei Tage (HANSEN & BECK 1994), kann aber je nach vorangegangener Streßintensität auch länger dauern. Mit zunehmend funktionierendem Assimilatverbrauch nimmt die Terpensynthese wieder ab. Gleichzeitig nimmt die CO₂-Assimilation wieder zu, die durch den Assimilatstau gehemmt

ist. Dadurch erklärt sich auch das gegenläufige, antikorrelierte Verhalten von Monoterpenabgabe und CO₂-Assimilation während der Erholungsphase.

4.8. Zeitliche und räumliche (objektbezogene) Variation der Monoterpenabgabe unter normalen Bedingungen

4.8.1. Mögliche Ursachen der Emissionsvariabilität

Die in Tabelle 12 von Kapitel 4.4. aufgelisteten temperaturbereinigten Emissionsraten (F30) zeigen eine enorme Variabilität der von Koniferen abgegebenen Monoterpenmengen. Die Unterschiede treten nicht nur zwischen den Baumarten auf, sondern auch innerhalb einer untersuchten Spezies (siehe Rubrik Fichte oder Pinie in Tabelle 12). Als Einwand gegen die Vergleichbarkeit dieser Tabellenwerte ist anzuführen, daß die zitierten Studien eine unterschiedliche Anzahl von Monoterpenen in der Emissionssumme berücksichtigen. Alle Literaturwerte beinhalten jedoch die Emission der Hauptkomponente(n), die wenigstens 50 Prozent der Gesamtterpenmenge ausmacht bzw. ausmachen. Ferner wird auch von einzelnen Quellen eine hohe Variabilität von mehr als einer Zehnerpotenz angegeben. Die temperaturbereinigten Emissionsraten in JANSON (1993), die für adulte Freilandbäume in fünf verschiedenen Regionen in Mittel- und Nordeuropa angegeben werden, divergieren bis zu einem Faktor 50. Unabhängig von der Abgabemenge schwanken hierbei auch die Prozentanteile der einzelnen Monoterpene erheblich (Bsp. α -Pinenanteil: 6-70 %). Der Hauptgrund für die Variabilität muß also tatsächlich die unterschiedliche Emissionsrate der Meßobjekte sein. Als mögliche Ursachen hierfür lassen sich folgende Gesichtspunkte nennen:

- Genetische Unterschiede (Populationen, Baumindividuen),
- alters-, entwicklungs- und jahreszeitlichbedingte Unterschiede (Populationen, Baumindividuen, diverse Organe und Kronenteile),
- Adaptionen an Standortbedingungen (Populationen, Baumindividuen, diverse Organe und Kronenteile).

Hinzu kommen gegebenenfalls noch meßbedingte Artefakte wie mechanische Belastungen oder stark unnatürliche Umweltbedingungen in den Umschließungssystemen.

Zu manchen der genannten Themen finden sich nur Literaturangaben hinsichtlich der Terpengehalte in Nadeln, dagegen liegen nur wenige Informationen hinsichtlich der Emissionen vor. Im folgenden kurzen Literaturüberblick werden daher beide Forschungszweige berücksichtigt, da gemäß den Arbeiten von LERDAU ET AL. (1994a), SCHINDLER und KOTZIAS (1989), STEINBRECHER (1989) und JÜTTNER (1990, 1991) von einem qualitativen und semiquantitativen Zusammenhang zwischen Emission und Gehalten ausgegangen werden kann.

Genetisch bedingte Unterschiede im Monoterpenmuster von Pflanzenextrakten wurden häufig beschrieben und in der Chemotaxonomie von Koniferen zur Abgrenzung von Arten und Provenienzen angewendet (Bsp.: SCHÖNWITZ ET AL. 1990a (*Picea abies*), LANG 1994 (*Abies alba*), SCHILLER & GRUNWALD 1987 (*Pinus halepensis*), NERG ET AL. 1994 (*Pinus sylvestris*), ROUSSIS ET AL. 1995 (*Pinus spec.*)).

Signifikante Unterschiede in den Emissionsraten zwischen Jung- und Altbäumen von *Pinus pinea* stellten STREET ET AL. (1997) fest: Die Zweige von fünfjährigen Pinien emittierten nur rund die Hälfte der Zweige adulter Bäume. STEINBRECHER (1989) verwendete in seinen Studien neben adulten Freilandbäumen auch junge Klonfichten. In der Arbeit wird mehrmals er-

wähnt, daß die Abgabemengen der Klonfichten sehr viel niedriger seien, wobei vor allem die α -Pinen-Anteile auffällig gering seien. MERK ET AL. (1988) fanden dagegen keine Unterschiede zwischen den Nadelkonzentrationen junger Klonfichten und adulter Freilandbäume.

Die in Tabelle 12 (s. 4.4.1.) aufgeführten Emissionsstudien untersuchten die Monoterpenabgabe an unterschiedlich großen und komplexen Pflanzenteilen mittels verschiedener Umschließungssysteme. Die umschlossenen Biomassen beinhalteten somit verschiedene Anteile von Achsenorganen, Nadeljährgängen, Sonnen- und Schattenzweigen, die alle unterschiedliche Emissionsquellen darstellen können. Hinzu kommt, daß zu unterschiedlichen Jahreszeiten gemessen wurde, bzw. jahreszeitliche Effekte in den Angaben unberücksichtigt blieben. Neben der hier vorliegenden Arbeit wurden bei Fichte Messungen an der Gesamtkrone von JÜTTNER (1991, s.a. BUFLER & WEGMANN, 1991) und LINDSKOG und POTTER (1995) in "Open-Top-Kammern" durchgeführt. Dagegen wurden die Studien von STEINBRECHER (1989) und SCHÜRMAN (1993) an kleineren und die von JANSON (1993) und KNÖPPEL ET AL. (1982) an etwas größeren Zweigen gemacht. Die Emissionsraten, die an Gesamtkronen gemessen wurden, liegen tendenziell etwas niedriger als die von Einzelzweigmessungen (s. Tab. 12). Die Terpenemissionen der Pinie wurden mit Ausnahme der vorliegenden Arbeit bisher nur an kleineren oder größeren Zweigen von Freilandbäumen untersucht (CORCHNOY ET AL. 1992, PIO ET AL. 1993, KESSELMEIER ET AL. 1997, STREET ET AL. 1997, OWEN ET AL. 1997).

Bei Fichte unterscheidet sich die Terpenzusammensetzung in der Rinde und im Holz von der in den Nadeln vor allem durch einen höheren β -Pinenanteil (BUFLER ET AL. 1990, JÜTTNER 1990). JÜTTNER sah darin die Begründung für seine Beobachtung, daß die Emissionen der Fichtenkronen nachts höhere β -Pinenanteile haben als tagsüber. Demgegenüber zeigen die Arbeiten von GABRIEL (1991) und RHOADES (1990), daß die Terpenabgaben unverletzter Rinde nur sehr gering sind und daher in der Emission der Gesamtkrone für unbedeutend empfunden werden. Männliche Blüten bzw. Blütenstaub verursachen keine zusätzliche Emissionsvariabilität. Nach Messungen von BORG-KARLSON ET AL. (1985) unterscheiden sich nur die Emissionsspektren weiblicher Koniferenblüten von denen der Zweige.

Starke qualitative und quantitative Veränderungen der Terpenemission speziell während des Nadelwachstums wurden von JÜTTNER und BUFLER (1988) und von SCHÜRMAN (1993) bei Fichte festgestellt, ebenso bei den Terpengehalten von *Picea abies* (MERK ET AL. 1988, SCHÖNWITZ ET AL. 1990b), von *Picea sitchensis* (HRUTFIORD ET AL. 1974), von *Sequoia sempervirens* (HALL & LANGENHEIM 1986) und von *Picea engelmannii*, *Pseudotsuga menziesii* und *Abies concolor* (WAGNER ET AL. 1989). Nach Nadelreife bis zur Abszission sind die altersbedingten Gehaltsunterschiede schwächer ausgeprägt, wobei häufiger die Anteile oxygenierter Monoterpene betroffen sind (JÜTTNER 1987, MERK ET AL. 1988, BUFLER ET AL. 1990, SCHÖNWITZ ET AL. 1991b, HRUTFIORD ET AL. 1974, NERG ET AL. 1994). SCHÖNWITZ ET AL. (1991b) fanden auch bei einjährigen Fichtennadeln beträchtliche jahreszeitliche Fluktuationen in den Terpenkonzentrationen, die die Autoren auf einen aktiven Terpenmetabolismus zurückführen. YATAGAI ET AL. (1995) verfolgten bei sieben Koniferenarten die Konzentration von ätherischem Öl und fanden bei vier Baumarten eine ausgeprägte saisonale Entwicklung mit Höchstwerten im Sommer und Niedrigstwerten im Winter.

Jahreszeitliche Effekte bei der Emission von Monoterpenen werden in der Literatur mehrfach erwähnt, wobei aber die Angaben stets nur auf lückenhaften Messungen und/oder auf einer sehr geringen Anzahl von Messungen beruhen. AREY ET AL. (1995) berichteten von starken saisonalen Änderungen im Emissionsmuster von Salbeiblättern. STEINBRECHER (1989) stellte

bei den Emissionen von Fichtennadeln sowohl Unterschiede zwischen Nadeljahrgängen als auch zwischen an gleichen Jahrgängen durchgeführten Frühjahr- und Herbstmessungen fest. SCHÜRMAN (1993) fand dagegen, daß die jahreszeitlichen und jahrgangsbedingten Unterschiede in der Terpenabgabe von Fichtenzweigen nicht signifikant waren. WESTBERG (1981) beobachtete bei *Pinus ponderosa* eine drastische Zunahme der 3-Caren-Emissionen während des Frühjahrs. In einer jüngeren Arbeit von LERDAU ET AL. (1994a) an derselben Baumart wurde dies bestätigt: Die temperaturbereinigten Emissionsraten von Messungen im Juni waren mit auffallend hohen 3-Carenanteilen größer als die der Messungen im September. JANSON (1993) erstellte aus insgesamt 25 Tagesmessungen über 2 Jahre einen temperaturbereinigten Jahresgang für die Monoterpenemissionen von *Pinus sylvestris*. Auch er fand eine deutliche Veränderung der Emissionsanteile der beiden Hauptkomponenten α -Pinen und 3-Caren. Der gezeigte Jahresverlauf gibt ferner die höchsten Emissionsraten für die Monate Juni und Juli an, zeigt aber auch extrem hohe Werte Anfang Mai und Anfang Oktober. JANSON vermutet, daß die erhöhten Emissionen im Zusammenhang mit Nadelwachstum, Knospenbrechen, Knospenbildung, sowie mit Winterabhärtungs- und Enthärtungsprozessen stehen. In der gleichen Arbeit wird ein Jahresgang der Monoterpenemissionen von *Picea abies* dargestellt, der allerdings nur fünf Werte beinhaltet, wovon der Oktoberwert wiederum sehr hoch ist.

YOKOUCHI ET AL. (1984) verglichen die in sechs verschiedenen Monaten gemessenen α -Pinenemissionen von *Pinus densiflora* mit der Temperaturabhängigkeitskurve von TINGEY ET AL. (1980) und kamen zu dem Schluß, daß die Emissionsraten im Jahresverlauf aufgrund einer Lichtabhängigkeit temperaturunabhängig variierten.

Ein Einfluß der Zweigposition in der Krone auf die Terpenkonzentration eines Nadeljahrganges ist bei *Picea sitchensis* (HRUTFIORD ET AL. 1974) und bei *Picea abies* (MERK ET AL. 1988) festgestellt worden. MERK ET AL. (1988) fanden eine Konzentrationszunahme von den älteren Wirteln zu den jüngeren hin. Analog hierzu konnte SCHÜRMAN (1993) mit klimakontrollierten Messungen an Fichtenzweigen ein Drittel höhere Terpenemissionen der Sonnenkrone gegenüber der Schattenkrone feststellen. Nach Messungen von STREET ET AL. (1997) an Pinien sind die Emissionsraten im obersten Kronenbereich bei vergleichbaren Bedingungen ungefähr zwei- bis dreimal höher als die im unteren Kronenbereich. Bei der Monoterpenabgabe von *Quercus ilex* unterscheiden sich die nach Licht- und Temperaturbereinigung gewonnenen Grundemissionsraten von Schatten- und Sonnenzweige um einen Faktor zehn (BERTIN ET AL. 1997).

Eng verknüpft mit diesen Befunden ist die Frage nach dem Einfluß der Wuchsbedingungen auf den Nadelgehalt und die Grundemissionsrate von Monoterpenen. Bezüglich der Isoprenabgabe sind hierzu in den letzten Jahren einige aufschlußreiche Arbeiten erschienen: Gegenüber der CO₂-Assimilation setzt die Isoprenabgabe während der Blattentwicklung verzögert ein und verläuft parallel zur Aktivität der Isoprensynthese (KUZMA & FALL 1993, SHARKEY & LORETO 1993, MONSON ET AL. 1994). Die Grundemissionsrate oder Emissionskapazität der Blätter wird durch höhere Temperaturen und CO₂-Konzentrationen, gute Licht- und Stickstoffversorgung positiv beeinflusst (SHARKEY ET AL. 1991b, SHARKEY & LORETO 1993, MONSON ET AL. 1994, HARLEY ET AL. 1994, LITVAK ET AL. 1996). Speziell während der Blattentwicklung ist vor allem die Exposition zu hohen Temperaturen von Bedeutung (SHARKEY & LORETO 1993, MONSON ET AL. 1994), während beim ausgereiften Blatt die Licht- und Stickstoffversorgung wichtig zu sein scheinen (SHARKEY ET AL. 1991b, MONSON ET AL. 1994, HARLEY ET AL. 1994, LITVAK ET AL. 1996).

Über die Monoterpenabgabe liegen bisher keine entsprechenden Untersuchungen vor. DEMENT ET AL. (1975) berichten von einer emissionsfördernden Wirkung niedriger Nachttemperaturen

bei Salbei. Mehr Literatur findet sich zum Einfluß der Wuchsbedingungen auf die Terpengehalte von Pflanzenteilen, wovon die Arbeiten zur Wirkung der Wasserversorgung bereits im vorigen Kapitel (s. 4.7.) erwähnt wurden. Bezüglich der Lichtversorgung wurde stets eine fördernde Wirkung auf die Terpenkonzentrationen gefunden (GLEIZES ET AL. 1980, KAINULAINEN ET AL. 1992, LETCHAMO ET AL. 1994, SCHILLER 1993, LARSSON ET AL. 1986). Dagegen liegen gegensätzliche Befunde über die Wirkung der Stickstoffversorgung vor (MIHALIAK & LINCOLN 1985, MUZIKA ET AL. 1989, LARSSON ET AL. 1986, MCCULLOUGH ET AL. 1993, BJÖRKMAN ET AL. 1991).

Die in dieser Studie an Fichte und Pinie durchgeführten Messungen zeigten bei beiden Baumarten auffällige quantitative und teilweise qualitative Unterschiede zwischen den Emissionen von jungen Topfpflanzen im Gewächshaus einerseits und den Zweigen von Freilandbäumen andererseits. Die Hintergründe dieser objektbezogenen Variabilität sowie die der beobachteten zeitlichen Emissionsvariationen sollen nachfolgend im Hinblick auf die oben zusammengefaßten Literaturergebnisse erörtert werden.

4.8.2. Variabilität der Monoterpenemission bei Fichte

Die Kammerfichten emittierten nur ungefähr ein Drittel bis ein Fünftel der Monoterpenmenge, die an Ästen einer adulten Freilandfichte gemessen wurde (s. 3.3.2. u. Tab. 6). Diese Diskrepanz blieb auch erhalten, wenn beide Objekte im direkten Vergleich im Freiland untersucht wurden (s. 3.5.1.2). Die hohen Emissionsraten bei der Freilandfichte wurden nur tagsüber und vor allem durch hohe α -Pinenabgaben erreicht. Die Nachtemissionen des Freilandbaumes zeigten dagegen ähnliche Prozentanteile und ähnlich niedrige Emissionsmengen wie die Kammerbäume. Im Tagesverlauf erreichten α -Pinen und Sabinen ihr Emissionsmaximum früher als andere Monoterpene. Die Steigungen aus den Temperatur-Emissions-Kovariationen von α -Pinen aber auch von anderen Monoterpenen waren sehr viel höher als die der Emissionen der Klonfichten, welche nur etwas höher waren als die Steigungen der tatsächlichen Temperatur-Emissions-Beziehungen (s. 3.5.3. u. 3.4.1.2.).

Die Unterschiede im Emissionsverhalten lassen sich dadurch erklären, daß ein Teil der Emissionen der Freilandfichte aus einem lichtabhängigen Monoterpenpool stammten, welcher bei den jungen Klonfichten nur in geringerem Maße vorhanden zu sein scheint. STEINBRECHER (1989) und SCHÜRMAN (1993) konnten speziell an Zweigen von Freilandfichten und insbesondere für α -Pinen einen positiven Einfluß des Lichtes auf die Emission nachweisen. Der Lichteffekt beruht auf einer Terpenneusynthese, die an die CO_2 -Assimilation gekoppelt ist (SCHÜRMAN ET AL. 1993). JANSON (1993) vermutet aufgrund der beobachteten Emissionsvariationen im Tagesverlauf ebenfalls einen positiven Lichteinfluß auf die Monoterpenabgabe von *Picea abies* und *Pinus sylvestris*.

Gemäß den Befunden zur Lichtabhängigkeit der Isoprenoidemissionen von nicht isoprenoid-speichernden Pflanzen kann davon ausgegangen werden, daß eine lichtabhängige Synthese bei Dunkelheit vollständig oder nahezu vollständig aufhört (z.B. LORETO & SHARKEY 1990, STAUDT ET AL. 1993, LORETO ET AL. 1996a). Demnach handelt es sich bei den Nachtemissionen der Freilandmessungen, deren Mengen im Bereich der winterlichen Tagesemissionen der Kammerfichten liegen, um Emissionen aus vorhandenen Terpendepots, die sich bei Kammer- und Freilandbäumen nicht wesentlich unterscheiden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von MERK ET AL. (1988) und STEINBRECHER (1989), die zwischen jungen Klonfichten und adulten Freilandfichten nur Unterschiede in den Emissionen, nicht aber in den Nadel-

gehalten fanden. Daß Monoterpene aus den vorhandenen Depots abgegeben werden können, zeigen die Ergebnisse zur mechanischen Stimulation der Emission (s. 4.5.).

In den Emissionen der Kammerbäume waren deutlich mehr oxygenierte Monoterpene vorhanden. Dies könnte im Zusammenhang mit dem höheren Anteil älterer Nadeljahrgänge stehen, da SCHÖNWITZ ET AL. (1991b) eine altersbedingte Zunahme solcher Verbindungen in Fichtennadeln feststellen konnten.

Andererseits weisen verschiedene Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, vor allem die Emissionsvariation im Jahresverlauf, darauf hin, daß auch bei den Kammerfichten ein geringer Anteil der emittierten Monoterpene neusynthetisiert ist (s. 3.6.1). An Fichte konnte im Jahresverlauf zunächst eine temperaturunabhängig erhöhte Emission während der Austriebsphase festgestellt werden, die sich durch die in den wachsenden und reifenden Nadeln stattfindende Neuanlage von Monoterpendedpots erklären läßt. Darüberhinaus wurden auch außerhalb der Austriebsphasen temporäre Emissionszunahmen (z.B. im November) und signifikante Veränderungen in der prozentualen Zusammensetzung der Emissionen beobachtet (s. Abb. 40 u. 41).

Die Menge neusynthetisierter Monoterpene hängt von der Aktivität monoterpensynthetisierender Enzyme (Enzymmenge und Aktivitätszustand) und von der Substratverfügbarkeit ab (GERSHENZEN & CROTEAU 1990). Unter den verschiedenen Enzymen im Mevalonatweg ist dabei vor allem an die Monoterpensynthasen (oder -zyklen) zu denken, da sie bei der Synthese anderer Isoprenoide formal nicht beteiligt sind (s. 1.5.). Diese Enzyme benötigen als Kofaktor zweiwertige Kationen und katalysieren die Bildung zyklischer oder azyklischer Monoterpene aus GPP unter Abspaltung des Pyrophosphatrestes. In Höheren Pflanzen scheint die Regulation der Enzymaktivität vor allem auf dem Niveau der Enzymmenge stattzufinden, also durch Auf- und Abbau der Monoterpensynthasen (GERSHENZEN & CROTEAU 1990, FUNK ET AL. 1994, PICHESKY ET AL. 1994).

Neben der Aktivität der eingebundenen Enzyme wird die Monoterpensynthese durch Verfügbarkeit der Substrate bestimmt. Das Kohlenstoffskelett der Monoterpene und des Isoprens wird aus Acetyl-CoA gebildet, welches im assimilierenden Gewebe primär über PGA und Pyruvat angeliefert wird (SHARKEY ET AL. 1991a). Ebenfalls aus Photosyntheseprozessen stammt das für die Synthese notwendige ATP, welches zusammen mit PGA die Synthese begrenzt und somit die kurzfristige Lichtabhängigkeit der Emissionen bedingt (LORETO & SHARKEY 1993b, LORETO ET AL. 1996a).

Es ist zunächst nicht bekannt, wo eine fortlaufende Monoterpensynthese in den Fichtennadeln lokalisiert sein könnte. Falls, wie bei anderen Koniferen, die den Harzkanal umgebenden sekretorischen Zellschichten mit der Ausdifferenzierung desaktiviert werden (BERNARD-DAGAN ET AL. 1980), müßten auch andere Gewebe als Bildungsort in Frage kommen. STEINBRECHER (1989) und SCHÜRMAN (1993) vermuten den Bildungsort im Assimilationsparenchym, das nach Untersuchungen von JÜTTNER (1988b) keine Monoterpene enthält. Dies erscheint richtig, da eine kurzfristige und ausgeprägte Lichtabhängigkeit der Emission nur auftritt, wenn die gebildeten Terpene nicht akkumuliert werden und eine räumliche Nähe zwischen Monoterpensynthese und CO₂-Assimilation besteht (MONSON ET AL. 1995, STAUDT ET AL. 1997). Die Lichtabhängigkeit der Monoterpensynthese in den Harzkanälen während der Nadelentwicklung beruht auf Import und Umformung von Assimilaten (GLEIZES ET AL. 1980), wodurch eine teilweise zeitliche Entkoppelung zur CO₂-Assimilation zustande kommt (vgl. GEIGER & SERVAITES 1991). Aus diesem Grund und durch die vorhandene und fortschreitende Akkumulation von Monoterpenen ist bei den Emissionen aus den Harzkanälen eine kurzfristige Lichtabhängigkeit nicht zu erwarten, selbst wenn die Synthese lichtabhängig ist. Tatsächlich wurden bei den Kammerfichten während der Austriebsphase auch keine höheren Steigungen in

der Temperatur-Emissions-Kovariation gefunden, die auf einen kurzfristigen Lichteinfluß hinweisen würden (s. 3.6.3. u. STAUDT ET AL. 1995b).

Demnach existieren zwei Emissionsquellen in den Nadeln, nämlich ein licht- und temperaturabhängiger kleiner Terpenpool und ein rein temperaturabhängiger großer Terpenpool, die sich je nach Tages-, Jahreszeit und pflanzlichem Objekt in unterschiedlichem Maße überlagern. Die im Freiland aufgestellte Kammerfichte zeigte auch nach einer Adaptionszeit von mehr als einer Woche kein verändertes Emissionsverhalten. Die geringere Kapazität der Kammerbäume für eine Terpenneusynthese scheint daher relativ festgelegt und reaktionsträge zu sein, was auf eine durch die Enzymmenge limitierte Synthese hindeutet. Die geringe Enzymaktivität bei den Kammerbäumen mag altersbedingt sein, oder kann, wie bei der Isoprensynthese, aus einer Prädetermination durch Umweltfaktoren resultieren (s.o.). Die allgemeinen Wuchsbedingungen in den Kammern zeichneten sich durch niedrige Strahlungsmaxima, geringe jahreszeitliche und tageszeitliche Temperaturschwankungen sowie durch regelmäßige Bewässerung und Nährstoffzufuhr aus. Alle genannte Faktoren können nach der oben genannten Literatur die Isoprensyntheseaktivität beeinflussen bzw. Änderungen der Monoterpengehalte bewirken (Bsp. HARLEY ET AL. 1994, KAINULAINEN ET AL. 1992). Weiterhin wurde in unabhängigen Studien an verschiedenen Baumarten festgestellt, daß schattenadaptierte Zweige in den unteren Kronenschichten von Beständen, die ähnlich wie die Kammerbäume einem Klima mit geringerer Einstrahlung und ausgeglicheneren Temperaturen ausgesetzt sind, niedrigere Grundemissionsraten aufweisen (STREET ET AL. 1997, BERTIN ET AL. 1997, SCHÜRSMANN 1993). Falls die Wuchsbedingungen in den Kammern eine geringere Kapazität für eine Monoterpensynthese bewirken, müßten die Emissionen der Gesamtkronen mit jedem in den Kammern stattfindendem Austrieb zurückgehen. Bei Betrachtung der temperaturbereinigten Jahresverläufe in Abb. 40 und 41 (s. 3.6.1.) erscheint diese Annahme bestätigt: Beide Fichten (FK2 und FK4) weisen 1994 etwas geringere Emissionsraten als im Vorjahr auf.

Enzymaktivität und Substratverfügbarkeit stehen häufig in Wechselbeziehungen. Eine Einflußnahme der Assimilatverteilung auf die Monoterpensynthese wurde bereits in Verbindung mit der Wirkung von Trockenstreß erwogen (s. 4.7.). Nach BERNARD-DAGAN (1988) wirken auch jahreszeitlich bedingte Änderungen im Assimilathaushalt auf die Terpensynthese. Zwar vermögen immergrüne Koniferen wie Fichte und Pinie ganzjährig zu assimilieren, Transformation und Verteilung der Assimilate unterliegen jedoch zeitlichen Veränderungen. Im Herbst und im Frühjahr finden sich in Koniferennadeln durch Mobilisierung und Transport von Assimilaten deutlich veränderte ATP/ADP-Gehalte sowie hohe Zuckerkonzentrationen (BERNARD-DAGAN 1988, WEIDMANN ET AL. 1990, HANSEN & BECK 1994). Zu diesen Jahreszeiten wurden sowohl in der vorliegenden Arbeit als auch in anderen Studien (WESTBERG 1981, JANSON 1993) temperaturunabhängig erhöhte Emissionsraten beobachtet.

4.8.3. Variabilität der Monoterpenemission bei Pinie

Die temperaturbereinigten Emissionsraten der Kammerbäume waren im Sommer ca. zehnmals und im Herbst und Frühjahr ca. fünfmal niedriger als die entsprechenden Werte der Freilandbäume (s. 3.3.2.). Beide, Kammer- und Freilandpinien, wiesen einen starken, temperaturunabhängigen Jahresverlauf auf (s. 3.6., Abb. 42-44). Auch die in Tagesverläufen auftretenden Emissionsvariationen ließen sich nur unzureichend durch die experimentell bestimmten oder abgeleiteten Temperatur-Emissions-Beziehungen erklären (s. 3.5.). Wie oben bei der Diskussion der Emissionen aus Fichten argumentiert wurde, mögen sich auch bei der Pinie die Emissionen neusynthetisierter Monoterpene mit denen aus vorhandenen Depots überlagern, deren

Quellstärken durch genetische und altersbedingte Unterschiede, durch an phänologische Prozesse gebundene Stoffwechsellumstellungen und durch Adaptionen an Wuchsbedingungen variieren. Gegenüber den Fichten traten im Emissionsverhalten der Pinien jedoch sehr viel ausgeprägtere Unterschiede zwischen den einzelnen Monoterpenen auf, die aber sowohl bei den Kammer- als auch bei den Freilandbäumen erkennbar waren:

Die hohen Terpenabgaben im Sommer wurden überwiegend durch die Emission von azyklischen Monoterpenen erreicht, die im Winterhalbjahr nicht abgegeben wurden. Dies sind vor allem trans- β -Ocimen und in geringerem Umfang Linalool. Beide Komponenten wurden zudem nur tagsüber gefunden, was, wie durch ein Lichtausschlußexperiment gezeigt werden konnte, auf einer kurzfristigen Lichtabhängigkeit der Emissionen beruht. Da diese Substanzen nach den Gehaltsanalysen von ROUSSIS ET AL. (1995) nur in sehr geringen Mengen in den Piniennadeln vorkommen, müssen die Emissionen an eine fortlaufende Synthese gebunden sein. ROUSSIS ET AL. (1995) fanden dagegen reichlich Limonen und α -Pinen in den Nadeln, welche von den hier untersuchten Pinien sowohl Tag und Nacht, als auch Sommer und Winter emittiert wurden. Demnach stammen diese Monoterpene teilweise oder vollständig aus vorhandenen Depots.

Bei den Freilandmessungen trat die Emission von trans- β -Ocimen erstmals im Mai auf, wobei innerhalb von drei Wochen eine graduelle Zunahme beobachtet werden konnte (s. Abb. 45). Während der Messungen Anfang August wurden die höchsten Emissionsraten registriert, dagegen fanden sich in der Meßkampagne im Oktober nur noch Spuren dieser Substanz. Im Jahresverlauf der "Kammerpinien" wurden höhere Emissionsraten von trans- β -Ocimen erstmals im Mai 1993 gefunden. Nach einem Maximum von Juni bis August war im September die Emission bereits wieder sehr gering. Im darauffolgenden Jahr trat trans- β -Ocimen erst mit vier- bis sechswöchiger Verzögerung auf, wobei die Emissionsraten 1994 insgesamt deutlich niedriger blieben als im Vorjahr. Von den beiden Pinienkammern PK1 und PK3 emittierte PK3 weniger trans- β -Ocimen.

Von den möglichen Faktoren, welche den zeitlichen Verlauf und die Höhe der Emissionen bestimmen, scheint vor allem die Temperatur von Bedeutung zu sein. Der Austrieb spielt wahrscheinlich keine entscheidende Rolle, da er in den Kammern umgekehrt zum Emissionsverlauf 1994 früher erfolgte als 1993 (s. 3.2.). Die Strahlung könnte dagegen ein Parameter sein, der, wie oben bei den Fichten angesprochen, die Unterschiede zwischen der Grundemissionsrate der "Kammerpinien" und den Meßzweigen im Kronendach der Freilandpinien determiniert. Speziell beim Jahresverlauf der trans- β -Ocimenemissionen erklärt sie aber nicht die schnelle Zunahme im Mai und ebenso schnelle Abnahme im September, das verzögerte Auftreten im Frühjahr 1994 bei den "Kammerbäumen" und auch nicht die Unterschiede zwischen den Kammern. Diese Beobachtungen lassen sich am ehesten mit der Häufigkeit der Exposition zu hohen Temperaturen erklären. Hohe Temperaturen wurden in der Kammer PK1 früher und häufiger erreicht als in der kühleren Kammer PK3 (s. 2.2.3. u. 3.2., vgl. a. Abb. 42 u. 43). Ebenso waren 1994 aufgrund eines erhöhten Kammerluftdurchsatzes und einer besseren Leistung der Gewächshauskühlung die Kammertemperaturen insbesondere in den Monaten April und Mai deutlich niedriger als im Vorjahr (s. Abb. 42 u. 43). Betrachtet man die Einzelmessungen im Jahresverlauf, scheint die Temperaturschwelle für das Auftreten von trans- β -Ocimen bei ungefähr 30 °C zu liegen. Eine Induktion von pflanzlichen Isoprenemissionen durch hohe Temperaturen wurde bereits festgestellt (SHARKEY & LORETO 1993, MONSON ET AL. 1994).

Eine temperatur- und lichtunabhängige Variabilität konnte auch im Tagesverlauf der Emissionen beobachtet werden. Auffallend war hierbei das gegensätzliche Verhalten der Hauptkomponenten Limonen und trans- β -Ocimen (s. 3.5.4). Auch in der Emissionsentwicklung wäh-

rend des Sommerhalbjahres fielen und stiegen die Grundemissionsraten von Limonen konträr zu denen von trans- β -Ocimen.

NIELSEN ET AL. (1995) berichten ebenfalls von einem abweichenden, asynchronen Emissionsrhythmus in der trans- β -Ocimen-Freisetzung von *Hesperis matronalis* Blüten. Nach ROBERTSON ET AL. (1995) tritt im Jahresverlauf der Emissionen von *Rubus idaeus* trans- β -Ocimen vor allem während der vegetativen Phase auf. In der generativen Phase geht die Abgabe zurück und die Emissionen von zyklischen Monoterpenen nehmen gleichzeitig zu. Interessant sind ferner die Beobachtungen zur Temperaturabhängigkeit der cis- und trans- β -Ocimen-Emissionen von Steineiche (BERTIN, unveröffentlichte Ergebnisse): Die Emissionsraten dieser Substanzen steigen insbesondere bei höheren Temperaturen (> 38 °C) steil an, wenn die Emissionen anderer, zyklischer Monoterpene bereits rückläufig sind.

All diese Ergebnisse können als Hinweise für eine kompetitive Emission zwischen Ocimenen und anderen zyklischen Monoterpenen aufgefaßt werden. GLEIZES ET AL. (1982) untersuchten die Monoterpensynthese von *Pinus pinaster* mittels $^{14}\text{CO}_2$ -Exposition und fanden im zeitlichen Verlauf der ^{14}C -Einbaurrate eine ausgeprägte, negative Korrelation zwischen azyklischen und zyklischen Monoterpenen. Die Autoren schlossen daraus, daß die azyklischen Monoterpene trans- β -Ocimen und Myrcen als Intermediäre oder Übergangsformen in der Synthese von α -Pinen und β -Pinen auftreten. Neuere Untersuchungen an isolierten und gereinigten Enzymextrakten von Monoterpensynthasen ergaben, daß in einzelnen Pflanzen verschiedene Isoenzyme vorliegen, die darüberhinaus nicht streng produktspezifisch arbeiten. Z.B. entstehen bei der Reaktion der Limonensynthese von Minze neben dem Hauptprodukt Limonen auch α -Pinen, β -Pinen und Myrcen (COLBY ET AL 1993). Sieben verschiedene Monoterpene (ohne deren Enantiomere) treten in variablen Anteilen bei der enzymatischen Dephosphorylierung von GPP durch Pinenzyklasen I und II auf, wobei als Nebenprodukt auch trans- β -Ocimen entsteht (CROTEAU ET AL. 1988, CROTEAU & SATTERWHITE 1989). In CROTEAU ET AL. (1988) wird ferner gezeigt, daß sich die Produktanteile azyklischer Monoterpene, darunter trans- β -Ocimen, erheblich erhöhen, wenn andere Substrate, wie Linalylpyrophosphat (LPP) oder Nerylpyrophosphat (NPP), anstelle des normalen Isomers GPP verwendet wird (s.a. 1.2.). Laut CROTEAU (1987) sei jedoch GPP das einzige in Pflanzen natürlich vorkommende Substrat. Demgegenüber fanden AKHILA und THAKUR (1989) bei Rosa und Mentha eine von den Jahreszeiten abhängige, enzymatische Isomerisierung der Vorläufersubstanzen Geraniol und Nerol.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Hintergründe des auffallend abweichenden Verhaltens bestimmter azyklischer Komponenten innerhalb der Terpenemissionen von Pinie unbekannt sind, aufgrund der genannten Literaturstellen scheint es sich jedoch um ein allgemein im Pflanzenreich verbreitetes Phänomen zu handeln, welches Wechselwirkungen zwischen einzelnen Monoterpenen beinhalten könnte. Eine Verschiebung des Emissionsspektrums zugunsten höherer trans- β -Ocimen-Anteile könnte durch eine temperatur- bzw. jahreszeitlich gesteuerte Veränderung der Aktivität von Monoterpensynthese-Isoenzymen oder durch Konzentrationsänderungen der Substratisomere GPP, LPP und NPP verursacht werden. Als weitere Möglichkeit muß erwogen werden, daß hohe Temperaturen sich direkt während einer Monoterpensynthesereaktion auf die Produktbildung auswirken, z.B. durch sterische Veränderungen am Enzym (vgl. CROTEAU ET AL., 1988; CROTEAU & SATTERWHITE, 1989). Dieser Temperatureffekt müßte dann aber relativ persistent sein, da die Ergebnisse zum Jahresverlauf der Pinie eine induktive Temperaturwirkung implizieren.

4.9. Kohlenstoffverlust durch die Monoterpenabgabe

Der in der Tagesbilanz berechnete Verlust an assimiliertem Kohlenstoff durch Monoterpenemissionen (C-Verlust) betrug bei den Fichten 0,015 - 0,1 % in den Kammern und 0,1 - 0,3 % im Freiland, und bei den Pinien 0,1 - 0,3 % in den Kammern und 0,2 - 7,5 % im Freiland (s. 3.5.2., Tab. 7). Die Variabilität des C-Verlustes begründet sich im wesentlichen in den variablen Emissionsraten, da die Assimilationsraten keine entsprechend hohen Schwankungen aufwiesen.

In der Literatur zur Monoterpenabgabe finden sich folgende Angaben: Fichtenzweige: 0,01-0,2 % (STEINBRECHER 1989) und 0,02 % (SCHÜRSMANN 1993); Pinienzweige: 0,12 % (KESSELMEIER ET AL. 1997 (Maikampagne von BEMA in Castelporziano)); *Salvia mellifera*: 0,06 % (TYSON ET AL. 1974), *Rosmarinus officinalis* und *Pistacia lentiscus*: 0,01 - 0,1 % (HANSEN ET AL. 1997). Ferner fanden TINGEY ET AL. (1980) für die sehr hohen Monoterpenemissionen ($3-21 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$) von *Pinus elliotii* C-Verluste von 0,4 %.

Die C-Verluste durch Isoprenemissionen liegen im allgemeinen etwas höher, üblicherweise zwischen 0,1 und 2,0 % (FEHSENFELD ET AL. 1992). Höhere Werte von 2 bis 8 % berichten FALL und MONSON (1989) von Pappelblättern bei Temperaturen zwischen 35 bis 45 °C. In einer jüngeren Studie an der Mucuna-Bohne werden je nach Wuchsbedingungen und Alter der Blätter C-Verluste von 0,5 bis 2,0 % angegeben (HARLEY ET AL. 1994).

Die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Werte stehen weitgehend im Einklang mit den zitierten Literaturangaben. Die außergewöhnlich hohen Sommerwerte bei den Freilandpinien sind vergleichbar mit den C-Verlusten bei Isoprenemittern. Als Gründe für die hohen Kohlenstoffverluste im Sommer sind neben den hohen Grundemissionsraten der azyklischen Monoterpene trans- β -Ocimen und Linalool die hohen Temperaturen bis 40 °C zu nennen, die einerseits die Emissionen stark förderten und andererseits die CO₂-Assimilation erniedrigten. Der C-Verlust mag insgesamt noch höher liegen aufgrund einer unbekanntem Emission nicht identifizierter Monoterpene, Sesquiterpene und anderer flüchtiger Substanzen. Dies gilt speziell für die Fichte, die, wie andere Picea-Arten (EVANS ET AL. 1985, GERON ET AL. 1994), auch erhebliche Mengen an Isopren emittiert (STEINBRECHER 1994).

Allgemein muß noch beachtet werden, daß bei der Monoterpensynthese nach dem Mevalonatweg ein CO₂ bei der Umformung von Mevalonat zu IPP frei wird (s. 1.2.). Wenn das Ausgangssubstrat Acetyl-CoA ausschließlich aus Pyruvat gebildet wird, kommen pro Isopren-Einheit noch drei weitere CO₂ aus der Pyruvatdehydrogenase-Reaktion hinzu. Zur Bildung des C₁₀-Kohlenstoffskeletts eines Monoterpens würden so 18 CO₂ verbraucht werden.

Der Assimilatverbrauch durch Monoterpen- und Isoprenemissionen ist somit nicht unerheblich, zumal durch die Verflüchtigung eine Regeneration entfällt. Nach Aussage von SHARKEY ET AL. (1991a) beträgt der Assimilatverbrauch durch die Fettsäuresynthese, die ebenfalls im Chloroplasten stattfindet und von Acetyl-CoA ausgeht, im Vergleich zum Assimilatverbrauch durch die Isoprensynthese nur ca. 1 %. Andererseits sind bei C₃-Pflanzen die C-Verluste durch Photorespiration deutlich größer. Die Werte liegen hier je nach Temperatur zwischen 10 und 30 % (LEEGOOD ET AL. 1995).

5. Schlußfolgerungen

5.1. Bedeutung der Monoterpensynthese und Emission für die Pflanze

Koniferen und viele andere Pflanzensippen entwickeln hochspezialisierte Organe, in denen Monoterpene gebildet und gespeichert werden (s. 1.2.). Die Existenz dieser aufwendigen Strukturen legt nahe, daß Monoterpene in der Pflanze ökologische Funktionen einnehmen, was in zahlreichen Fällen bei der Erforschung der Krankheits- und Schädlingsabwehr sowie der Bestäuberanlockung nachgewiesen werden konnte (s. 1.3.).

Monoterpene, ebenso wie Isopren, finden sich jedoch nicht nur in Höheren Pflanzen, sondern auch in anderen Organismen wie Pilzen, Bakterien, Tieren und dem Menschen (BANTHORPE ET AL 1972, SHARKEY ET AL. 1991a, BACH 1995). Die für die Bildung dieser Substanzen maßgeblichen Enzyme sind die Isoprensynthase und die Monoterpensynthesen (s. 1.2.). Die Enzyme katalysieren eine Reaktion, in der ein unter hohem Energieaufwand hergestellter, wasserlöslicher Isoprenoidphosphatester in eine wasserunlösliche, flüchtige Form überführt wird (s. 1.2.). Aufgrund des universellen Vorkommens dieser Enzyme ist es naheliegend, daß sie in der Entwicklungsgeschichte nicht primär infolge der oben angesprochenen ökologischen Funktionen entstanden sind.

Die Synthese von Monoterpenen und Isopren ist an das Vorhandensein von ATP, Reduktionsäquivalenten und Kohlenstoffverbindungen gebunden, welche in Blättern Höherer Pflanzen primär durch die Photosynthese geliefert werden. Unter Bedingungen, in denen das pflanzliche Wachstum stärker eingeschränkt ist als die Photosynthese, könnte chemische Energie vermehrt in den Aufbau flüchtiger Isoprenoide fließen (s. 1.3. u. 4.7.). Ein solches Ungleichgewicht zwischen Photosynthese und Assimilatverbrauch stellt sich bei hohem Lichtgenuß und gleichzeitig niedrigem CO₂-Angebot, niedrigen Temperaturen oder Trockenstreß ein, welches rückwirkend eine Hemmung der Photosynthese ("feed-back-limitation") verursachen kann (SAGE & SHARKEY 1987, LABATE & LEEGOOD 1988, WARDLAW 1990, SERVAITES & GEIGER 1995, s.a. 4.5.). Dies wiederum kann zu Schädigungen des Photosyntheseapparates führen, so z.B. durch Überreduktion der Elektronentransportkette im Photosystem bei der Photoinhibition (SCHREIBER & BILGER 1987). Der pflanzliche Organismus „schützt“ sich durch verschiedene Mechanismen, wie Änderungen des Pigmenthaushaltes (BRESTIC ET AL. 1995) und Aufbau von Antioxidantien (POLLE & RENNENBERG 1992), Aktivitätsänderungen von Schlüsselenzymen in den Photosynthese-Sekundärprozessen und Assimilatverteilung (STITT & SONNEWALD 1995, LAFTA & LORENZEN 1995, PORTIS 1995).

Auch eine Synthese flüchtiger Kohlenwasserstoffe, die infolge eines gehemmten Assimilatverbrauchs zunimmt, würde zur Aufrechterhaltung des physiologischen Gleichgewichtes zwischen Energiegewinn und Energieverbrauch beitragen. In diesem Zusammenhang wird erwo-gen, daß die Isopren- und Monoterpensynthese speziell zur Regeneration von NADP⁺ beitragen könnten (z.B. OSMOND ET AL. 1982, ROSS & SOMBRERO 1991). SHARKEY ET AL. (1991a) bezweifeln dies jedoch, da im Vergleich zum Zuckeraufbau die Isoprensynthese wenig Reduktionsequivalente und viel ATP verbraucht. Das NADPH/ATP-Verhältnis beträgt bei der Zuckersynthese ca. 0,67, dagegen bei der Synthese von Isopren und Monoterpen-Kohlenwasserstoffen nur ca. 0,52.

Die Monoterpen- bzw. Isoprensynthese bewirkt daher neben dem Verlust assimilierten Kohlenstoffs einen relativ hohen Verbrauch von ATP bzw. eine Freisetzung von anorganischem Phosphat und ADP. Die durch die Synthese vermehrte Phosphatregeneration könnte einer "feedback-limitation" der Photosynthese entgegenwirken, da die Photosynthesehemmung primär durch unzureichende Rückführung von anorganischem Phosphat in das Stroma der Chloroplasten verursacht wird, welches dort die ATP-Bildung begrenzt. Der Phosphatmangel entsteht, wenn Phosphat in PGA und Triosephosphat aufgrund einer fehlenden Weiterverarbeitung zu Zuckern oder Stärke gebunden bleibt (SAGE & SHARKEY 1987). Im Unterschied zu den wasserlöslichen Zuckern entziehen sich Isopren oder Monoterpene nach der Synthese dem enzymatischen Gleichgewicht durch Verflüchtigung und könnten somit einen Assimilatverbrauch aufrechterhalten. Die bisherigen Untersuchungen zeigten jedoch eher eine negative Korrelation zwischen Isoprenemissionen und dem Auftreten einer phosphatlimitierten Photosynthese (z.B. LORETO & SHARKEY 1990).

Dennoch scheint die Emission durch streßbedingte Umstellungen in der Assimilatverwertung erhöht zu werden (s. 4.5.), wobei der an der Emissionsrate gemessene ATP- und Assimilatumsatz erstaunlich hoch sein können. SHARKEY und LORETO (1993) fanden bei der Isoprenemission von Kudzu-Blättern nach einem kurzen, mäßigen Trockenstreß stark erhöhte Emissionsraten. Diese führten zu einem fortlaufenden Kohlenstoffverlust von 67 % bei normaler Photosyntheserate, d.h. daß nach dem Trockenstreß zwei Drittel des assimilierten Kohlenstoffs sofort wieder von der Pflanze abgegeben wurden.

In einer jüngeren Arbeit von SHARKEY und SINGSAAS (1995) wird die Hypothese vertreten, daß die stark temperaturkontrollierte Isoprensynthese eine Schutzfunktion gegen Hitzeschäden an den Thylakoidmembranen darstelle. Die Autoren untersuchten die Wirkung von Hitze und Isopren auf die photosynthetischen Primär- und Sekundärprozesse in Chloroplasten mit Hilfe von Chlorophyllfluoreszenzmessungen.

Ein wenig beachteter Aspekt hinsichtlich der möglichen physiologischen Funktion der Isopren- und Monoterpensynthese ist ihre Einbindung in den Gesamthaushalt des Isoprenoidstoffwechsels. Die Reaktion der Monoterpensynthesen verbraucht GPP, welches zum Aufbau anderer, höherer Isoprenoide verwendet werden könnte (s. 1.2.). Wenn eine Enzymhemmung durch die Verflüchtigung der Endprodukte minimal ist, könnte die Enzymaktivität einen regulativen Einfluß auf andere Isoprenoidsynthesen haben, die im gleichen Zellkompartiment stattfinden. Darüberhinaus gibt es Befunde, die belegen, daß Isoprenoidphosphatester wie IPP durch Membranen, z.B. die äußere Plastidenmembran, transportiert werden können (SOLER ET AL. 1992, MCCASKILL & CROTEAU 1995). Ein Hinweis auf Wechselwirkungen zwischen dem Isopren- und dem Carotinoidstoffwechsel findet sich in SHARKEY ET AL. (1995), die einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Xanthophyllpigmenten und der Isopren-Emissionskapazität in Blättern von *Quercus alba* feststellten. FRASER ET AL. (1995) untersuchten die Gehalte von Carotinoiden, Phyten, Sterolen und isoprenoiden Hormonen (Gibberelline, Abscisinsäure) an carotinoiddefizienten Mutanten und transgenen Pflanzen der Tomate. Es stellte sich heraus, daß die diversen Isoprenoidklassen sich gegenseitig beeinflussen. Andere Beispiele von kompetitiven Wechselwirkungen zwischen der Enzymaktivität von Sesquiterpenzyklasen und Squalensynthese finden sich in GERSHENZON und CROTEAU (1990). Das in FRASER ET AL. (1995) formulierte Konzept eines integrierten Isoprenoidstoffwechsels könnte auch für das Vorkommen und die Aktivität der Monoterpensynthesen und Isoprensynthese relevant sein.

5.2. Konsequenzen für die Schätzung der Monoterpenabgabe in Emissionsinventaren

Alle bisherigen Modelle zur Inventarisierung der regionalen oder globalen Monoterpenabgabe terrestrischer Vegetation verwenden die Temperatur als die einzige, die Emissionsrate eines Blattes bestimmende Einflußgröße. Bei dem Temperaturabhängigkeitsmodell handelt es sich um die von TINGEY ET AL. (1980) formulierte logarithmisch-lineare Beziehung, die die Kurzzeitwirkung der Temperatur auf die Emission beschreibt (s. 1.5., Gleichung [1]). Zur Schätzung der Jahresabgabe wird für alle Emissionen eine mittlere Steigung angenommen und für jeden vordefinierten Vegetationstypen eine Grundemissionsrate (oder Emissionsfaktor) festgelegt (s. 1.4.). Diese werden dann mit den verfügbaren Temperatur- und Landnutzungsdaten verrechnet, wobei neuere Modelle die komplexe Temperaturverteilung innerhalb der Bestände berücksichtigen (Bsp. LAMB ET AL 1993, GERON ET AL. 1994).

Unberücksichtigt bleiben jedoch Faktoren wie Strahlung, Kronenbenetzung, Bodenwasserversorgung, mechanische Belastungen sowie saisonale Effekte, deren Kurz- oder Langzeitwirkung auf die Monoterpenabgabe im Rahmen der vorliegenden Arbeit nachgewiesen werden konnte. Es stellt sich hierbei die Frage, welche Bedeutung diese Befunde in natürlichen Beständen haben und welche möglichen Konsequenzen die Nichtberücksichtigung bei der Schätzung der Jahresabgabe mit sich bringen.

Alle hier untersuchten Koniferen reagierten auf mechanischen Streß mit einer starken aber variablen Emissionszunahme. In der Natur findet eine mechanische Belastung oder Verletzung durch starken Wind, Hagel, Schneelast, Insektenbefall und Tierfraß statt. Dies tritt aber überwiegend lokal und nur episodisch auf. Da überdies die Wirkung auf die Monoterpenabgabe wenig vorhersehbar ist, wird eine Berücksichtigung in den Emissionsinventaren nur schwierig durchführbar sein. Entsprechend den Ergebnissen dieser Arbeit wäre es vertretbar, daß für Zonen, in denen häufig hohe Windgeschwindigkeiten oder regelmäßig Schnee- und Hagelfall auftreten, z.B. bestimmte Küstengebiete oder Bergregionen, eine höhere Grundemissionsrate für die entsprechenden Vegetationstypen angenommen wird.

Von größerer Bedeutung dürfte die Gefahr der Emissionsüberschätzung durch die beim Einbau von Pflanzenmaterial in Küvetten hervorgerufenen überhöhten Abgabemengen sein (z.B. ALTSHULLER 1983). Zur genauen Schätzung der Grundemissionsrate eines Vegetationstyps muß möglichst vollständig die vorhandene Variabilität zwischen den Arten, innerhalb einer Art und innerhalb eines Individuums bestimmt werden. Dies erfordert Messungen an vielen Meßobjekten, wodurch zwangsläufig die Untersuchungsdauer pro Meßobjekt begrenzt wird. Gemäß den Ergebnissen dieser Arbeit ist das Risiko einer Emissionsüberschätzung aber erst nach einer 24stündigen Wartezeit minimal.

Die Kammerbäume gaben unter Benebelung trotz der dadurch hervorgerufenen Abkühlung deutlich mehr Monoterpene ab als unter normalen, trockenen Bedingungen. Im Mittel emittierten die feuchten Fichtenkronen bei einer Abkühlung von 2,5 °C die 2,4fache und die feuchten Pinienkronen bei einer Abkühlung von 2,1 °C die 3,3fache Menge an Monoterpenen.

Eine Benetzung von Baumkronen erfolgt unter natürlichen Bedingungen durch Regen, Nebel oder Taubildung, deren Intensität und Dauer aus meteorologischen Meßdaten geschätzt werden kann. BURKHARDT und EIDEN (1994) untersuchten die durchschnittliche Nadelbenetzung innerhalb einer 40jährigen Fichtenkrone von Mai bis Oktober und fanden, daß die Nadeln während 28 % des Beobachtungszeitraumes naß waren und daß während 40 % ein dünner Wasserfilm vorhanden gewesen sei, der sich nach Ansicht der Autoren bereits bei hoher Luftfeuchte bilden würde. Falls die Benetzung gleichermaßen über alle Tages- und Jahreszeiten verteilt ist, würde bei einer 40prozentigen Häufigkeit nach den oben genannten Durchschnitts-

werten mit nahezu einer Verdopplung der Abgabemenge über den Gesamtzeitraum zu rechnen sein. Tatsächlich ist aber die Wirkung auf die Gesamtemission etwas geringer einzuschätzen, da Tau- und Nebelbildung vorzugsweise zu Zeiten niedriger Emissionsaktivität auftreten.

Die Befunde zur Wirkung von Trockenstreß dürften für die Inventarisierung von eher geringer Bedeutung sein, da eine deutliche Veränderung der Terpenabgabe nur bei intensivem Trockenstreß festgestellt werden konnte: Stark erniedrigte Emissionsraten während der Trockenphase, gefolgt von stark überhöhten Emissionsraten während der Erholungsphase traten typischerweise erst dann auf, wenn die CO₂-Assimilation aufgrund des Wasserentzugs über mehrere Tage null oder negativ gewesen war (s. 3.7.). Ein solch intensiver Trockenstreß wird in der Vegetationsphase von Fichten- und Pinienbeständen kaum vorkommen, am ehesten noch bei der im mediterranen Raum verbreiteten Pinie, die einem Klima mit Sommertrockenheit ausgesetzt ist (GRATANI 1995, DAMESIN & RAMBAL 1995, ROUSSIS ET AL. 1995, PEREIRA ET AL 1987). Nach Angaben von GRATANI (1995) beträgt der durchschnittliche Jahresniederschlag in Castelporziano 767 mm, wobei die Niederschlagsmenge in den Monaten Mai bis September geringer ist, als die potentielle Evapotranspiration.

Auch der Sommer 1994 war in Castelporziano sehr niederschlagsarm, was sich bei den Pinien und anderen Gehölzen durch eine hohes Xylemwasserpotential bemerkbar machte (s. 2.3.3. u. 3.2.). In den Meßkampagnen von Juni 93 und August 94 waren aber trotz vorherrschender Trockenheit die CO₂-Bilanzen der Pinien noch durchaus positiv und die temperaturbereinigten Emissionsraten (F30) ergaben gegenüber Mai und Oktober nicht niedrigere, sondern sehr viel höhere Werte (s. 3.6.2.). Die hohen F30-Werte im Sommer könnten als Effekt eines moderaten Wasserstress interpretiert werden (s. 4.7.). Die Tatsache, daß die F30-Werte bei den gut wasserversorgten Kammerbäumen ebenfalls im Sommer am höchsten waren (s. 3.6.1.), unterstützt diese Vermutung jedoch nicht.

Mit den unter kontrollierten Bedingungen für jede Baumart und für jedes Monoterpen getrennt ermittelten Temperatur-Emissions-Beziehungen konnten nur unzureichend die unter normalen Bedingungen auftretenden Emissionsverläufe vorausgesagt werden (s. 3.5.4.). Diese Unzulänglichkeit äußerte sich in den temperaturbereinigten Tages- und Jahresverläufen der Emissionen. Sie zeigte sich ferner in den teils sehr niedrigen Korrelationskoeffizienten (R^2) und den von der Temperatur-Emissions-Abhängigkeit abweichenden Steigungswerten (s) der Temperatur-Emissions-Kovariationen im Tagesverlauf (s. 3.5.3. u. 3.5.4.). Die Steigungen aus den Temperaturkovariationen waren in der Regel höher als die der Temperaturabhängigkeiten. Die tatsächliche Emissionsdynamik war also größer, als die der kurzfristigen Emissionsmodulation durch die Temperatur. Demnach überlagerten sich zum Temperatureinfluß andere gleichsinnig gerichtete Einflüsse wie z.B. die Strahlung.

Die temperaturunabhängige Variation wurde um so deutlicher, je größer der Meßzeitraum der betrachteten Meßdaten war. Wurden die Kovariation zur Temperatur getrennt für verschiedene, kurze Meßzeiträume bestimmt (z.B. verschiedene Tagesgänge), ergaben sich nicht selten ähnliche Steigungen bei relativ hohen Korrelationskoeffizienten. Wurden die Datensätze jedoch vereinigt, fand sich eine höhere Steigung mit starker Streuung (s. 3.5.3. u. 3.6.3.).

Dies bestätigt die Aussage von MONSON ET AL. (1995), daß sich langfristig vor allem die Grundemissionsraten der Komponenten ändern, nicht jedoch deren kurzfristige Temperaturabhängigkeiten. Speziell für die Schätzung der Jahresabgabe ist daher die Kenntnis der jahreszeitlichen Änderung der Grundemissionsrate besonders wichtig.

In der vorliegenden Arbeit wurden für zwei Fichten- und zwei Pinienkammern aus jeweils 150 über 15 Monate unregelmäßig verteilten Tagesmessungen Jahresverläufe der Emissionen er-

stellt (s. 3.6.). Von den bisher veröffentlichten Ergebnissen zum Jahresverlauf von Monoterpen- oder Isoprenemissionen sind sie bei weitem der vollständigste Beitrag. Die Werte werden daher im folgenden zur Berechnung der Jahresabgabe und des potentiellen Fehlers bei Nichtberücksichtigung temperaturunabhängiger Emissionsvariationen verwendet.

Zur Berechnung der Jahresabgabe müssen zunächst die Anteile der Nachtemissionen geschätzt werden, da sie in den Jahresverläufen nicht enthalten sind. Diese lassen sich durch Interpolation der Meßwerte von Tagesgängen herleiten, wie es bereits zur Bestimmung der Tagessummen bzw. täglichen C-Verluste durch Emission durchgeführt wurde (s. 3.5.2., Tab. 7). Im Sommer stellen die Nachtemissionen bei Fichten nur ca. 14 % und bei Pinien nur ca. 10 % der Gesamttagesabgabe. Im Winter sind die Anteile aufgrund der verkürzten Tageslänge größer. Bei Fichten erhöht sich dann der Nachtanteil um ungefähr das Doppelte (30 %), bei Pinien sogar um das 3½fache (37 %), da die speziell lichtabhängigen Komponenten trans- β -Ocimen, Linalool und 1,8-Cineol im Winter nicht emittiert werden. Geht man jeweils von mittleren Werten aus, so ergeben sich folgende Gesamtjahresabgaben pro g Nadelrockengewicht der Kammerbäume: Fichte FK2: 1,09 mg g⁻¹ a⁻¹, Fichte FK4: 0,65 mg g⁻¹ a⁻¹; Pinien PK1: 2,37 mg g⁻¹ a⁻¹, Pinien PK3: 1,49 mg g⁻¹ a⁻¹.

Höhere Werte sind bei den untersuchten Freilandbäumen zu erwarten, die bei beiden Baumarten höhere Emissionsraten aufwiesen als die Kammerbäume. Eine Berechnung der Jahresabgabe läßt sich jedoch anhand der wenigen Messungen nicht durchführen.

Bei beiden Baumarten, ganz speziell aber bei der Pinie, wurden starke jahreszeitliche Veränderungen beobachtet, deren Nichtberücksichtigung auch dann zu einer fehlerhaften Schätzung der Jahresabgabe führen, wenn die verwendeten Steigungen der Temperaturabhängigkeiten für Baumart und emittierte Komponenten richtig sind. Die Größenordnung des Schätzfehlers läßt sich beispielhaft an den Jahresverläufen der temperaturbereinigten Monatsmittel F30 zeigen, die als saisonale Variation der Grundemissionsrate aufgefaßt werden können (s. Abb. 40C-43C). Nimmt man an, daß die Grundemissionsrate F30 zur Berechnung der Jahresabgabe nur in einer 1monatigen Meßkampagne während eines beliebigen Monats m_j (j = 1-12) bestimmt würde (= F₃₀m_j), ist der Fehler (Δ_j) ausgedrückt als prozentuale Abweichung zwischen der geschätzten und der beobachteten Jahresabgabe:

$$\Delta_j(\%) = \left(\sum_{i=1}^{12} F_{30} m_i - 12 \times F_{30} m_j \right) / \sum_{i=1}^{12} F_{30} m_i \times 100 \quad \text{für } j = 1:12 \quad [10]$$

Der Schätzfehler wäre demnach um so größer, je stärker F30 im Jahresverlauf variiert und je mehr das verwendete Monatsmittel F30 vom Jahresmittel der F30-Werte abweicht. Bei beiden Baumarten wurden die höchsten F30-Werte im Frühsommer und die niedrigsten im Januar und Februar gemessen. Die Verwendung dieser Extremwerte führt zur größten Überschätzung bzw. Unterschätzung der Jahresabgabe. Der geringste Fehler ist bei mittleren Werten vom Frühjahr und Herbst zu erwarten, da bei der Hochrechnung die resultierende Überschätzung der Winteremissionen die Unterschätzung der Sommeremissionen kompensiert. In der Regel werden Freilandstudien aber während der Vegetationsphase, häufig sogar im Sommer durchgeführt. Hierdurch besteht die Gefahr, daß in den Emissionsinventaren die jährliche Abgabe überschätzt wird.

Die am Beispiel der Pinienkammern PK1 und PK3 errechneten maximalen prozentualen Abweichungen (Δ_j = Schätzfehler der Jahresabgabe) liegen zwischen +120 % und +190 % (Überschätzung bei F30-Werten von Juni bis August) bzw. zwischen -85 % und -95 % (Unterschätzung bei F30-Werte von Januar und Februar). Der geringste Fehler mit $\Delta\% = -40\%$ bis +40 % ergibt sich bei Verwendung der F30-Werte von September und April.

Bei den Fichten FK2 und FK4 ist die Fehlerspanne aufgrund der geringeren Jahresdynamik niedriger. Wenn man den sehr hohen Novemberwert bei Fichte FK2 als Irregularität betrachtet, sind die maximalen Überschätzungen +60 % bis +90 % (F30-Werte von Juni und Juli) und die maximalen Unterschätzungen -60 % bis -80 % (F30-Werte von Januar und Februar). Bei Verwendung der F30-Werte von April, August und September ist die Abweichung mit -25 % bis +15 % am geringsten. Speziell bei den Fichten muß jedoch als Einwand aufgeführt werden, daß der gemessene Jahresgang aufgrund der milden Wintertemperaturen in den Kammern wenig repräsentativ für Freilandbedingungen ist. An allen Fichtenstandorten in Europa werden regelmäßig im Winter die Temperaturen zeitweise unter den Gefrierpunkt fallen (z.B. GRUBER 1987, SCHMIDT-VOGT 1986). Die Wirkung von Frost auf die Monoterpenabgabe von Koniferen ist nicht bekannt und konnte auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht werden. Es ist aber davon auszugehen, daß echte Winterverhältnisse die temperaturunabhängige Emissionsvariation im Jahresverlauf erhöhen wird. Der Fehler bei der Extrapolation von Emissionsdaten aus einer kurzen Meßperiode auf die Jahresabgabe mag daher auch bei dieser Koniferenart erheblich sein.

Mit dem von GUENTHER ET AL. (1991) vorgeschlagenen, semi-mechanistischen Modell zur kurzfristigen Temperatur- und Lichtabhängigkeit der Isoprenemission (s. 1.5.) konnte ein erheblicher Fortschritt bei der Vorhersage der allgemeinen, pflanzlichen Isoprenabgabe erzielt werden (GUENTHER ET AL. 1993, GERON ET AL. 1994, MONSON ET AL. 1995). Nicht gelöst werden konnte bisher das Problem der Voraussage einer Langzeitveränderung der Grundemissionsrate von Isopren (FEHSENFELD ET AL. 1992, MONSON ET AL. 1995). Die in den letzten Jahren erschienenen Veröffentlichungen über die Kontrolle der Isoprensynthaseaktivität und Isoprengrundemissionsrate zeugen jedoch von dahingehenden Aktivitäten (z.B. LITVAK ET AL. 1996, s.a. 4.8.1.).

Hinsichtlich der Monoterpenabgabe existieren nur wenig Kenntnisse über die Kontrollfaktoren der Grundemissionsrate. Desgleichen konnte bisher kein anderes Modell zur kurzzeitigen Emissionsvariation die von TINGEY ET AL. (1980) erstellte logarithmisch-lineare Temperatur-Emissions-Beziehung ersetzen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, insbesondere die von der Pinie, beweisen jedoch erneut, daß die Modellbetrachtung eines großen statischen Terpenpools zumindest nur sehr unvollständig die Kurz- und Langzeitvariation der Monoterpenabgabe erklären kann. Andererseits zeigen die Ergebnisse ebenfalls mit großer Deutlichkeit, daß sich die Verhältnisse bei Isoprenemittern, bei denen die Emission einer einzelnen Substanz stets aus einem kleinen lichtabhängigen Pool hervorgeht, nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse bei Monoterpenemittern übertragen lassen: Im Unterschied zur Isoprensynthese, findet eine Monoterpensynthese häufig in verschiedenen pflanzlichen Organen statt, in denen die Produktion unterschiedlichen zeitlichen Regulationsmechanismen unterliegt und in denen aufgrund struktureller Unterschiede eine Akkumulation oder Verflüchtigung der Monoterpene in unterschiedlichem Maße begünstigt wird. Zusätzlich werden stets mehrere Monoterpenisomere durch mehrere nicht produktspezifische Isoenzyme synthetisiert, zwischen deren Synthesen eventuell Wechselbeziehungen mit bisher unbekanntem Regulationsmechanismen bestehen. Ferner besitzen die diversen Monoterpene verschiedene physikalische Eigenschaften (Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, chemische Stabilität, etc.), welche sich auf das Emissionsverhalten, gegebenenfalls auch auf die Synthese dieser Substanzen auswirken. Alle Faktoren tragen zu einer Vielfalt des Emissionsbildes bei, wodurch sich die Schwierigkeit erklärt, ein allgemeingültiges Emissionsmodell für Monoterpene zu erstellen.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Monoterpenemissionen aus den oberirdischen Pflanzenorganen von Fichte (*Picea abies*) und Pinie (*Pinus pinea*).

Die Untersuchungen erfolgten an jungen Topfpflanzen und an adulten Freilandbäumen mit Gaswechselmeßsystemen, in die oberirdische Pflanzenteile eingeschlossen wurden. Zwei dynamische Gaswechselmeßsysteme kamen zum Einsatz:

- Gaswechselkammern von 1,2 m³ Volumen, die in einem gekühlten und beheizten Gewächshausabteil aufgestellt waren und in denen die Gesamtkronen 8-12jähriger Topfpflanzen über zwei Versuchsperioden von 11- bzw. 15monatiger Dauer permanent eingebaut blieben.
- Gaswechselküvetten von 20, 40 oder 100 Liter Volumen, in denen Zweige von 8-12jährigen Topfpflanzen bzw. von 25-30jährigen Freilandbäumen in Meßperioden von maximal einmonatiger Dauer eingebaut blieben.

Die Messung der Monoterpenkonzentrationen in Kammern und Küvetten erfolgte durch gaschromatographische Analyse der organischen Inhaltsstoffe einer Luftprobe, die zuvor auf ein Adsorptionsmittel (Tenax TA) gesammelt worden waren. Neben der Monoterpenabgabe wurden in den Gaswechselkammern bzw. -küvetten die apparente Nettophotosynthese, Transpiration, Bodensaugspannung, photosynthetisch aktive Strahlung sowie Luft- und Nadeltemperatur gemessen. Folgende Themen aus dem Bereich der pflanzlichen Monoterpenabgabe wurden an Fichte und Pinie experimentell untersucht:

- Die Bestimmung der Emissionspektren und der Emissionsmengen bei jungen Topfpflanzen und bei adulten Freilandbäumen.
- Die Untersuchung des kurzfristigen Einflusses der Temperatur und der Strahlung auf die Emissionsrate.
- Die Untersuchung der Wirkung von Trockenstreß (Bodentrockenheit), Kronenbenetzung und mechanischer Belastungen auf die Monoterpenabgabe.
- Die Bestimmung des Tages- und Jahresverlaufes der Emissionen von Fichte und Pinie und die Charakterisierung der verlaufsbestimmenden Faktoren.
- Der Nachweis einer Monoterpendeposition an den pflanzlichen Oberflächen.

Mit der Verbesserung der Probenahmetechnik und der Entwicklung einer Diffusionsanlage für Monoterpene wurden die methodischen Voraussetzungen geschaffen. Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen sind:

In den Emissionen von Fichten und Pinien konnten jeweils 20 bzw. 16 verschiedene Monoterpene nachgewiesen und identifiziert werden. Die quantitativ wichtigsten Monoterpene waren bei Fichte α -Pinen, β -Pinen, Limonen, Myrcen, 3-Caren und Camphen und bei Pinie Limonen, trans- β -Ocimen, Linalool, α -Pinen, Myrcen und 1,8-Cineol. Die prozentuale Zusammensetzung der Monoterpene in den Emissionen von Fichten variierte im zeitlichen Verlauf nur geringfügig, unterschied sich aber deutlich bei den Ästen des Freilandbaumes von denen junger Topfpflanzen durch einen sehr viel höheren α -Pinenanteil. Demgegenüber variierte das Emissionsspektrum der Pinien sehr auffällig im Tages- und Jahresverlauf. Die Monoterpene trans- β -Ocimen, Linalool und 1,8-Cineol wurden ausschließlich im Sommerhalbjahr und dann nur

tagsüber emittiert, dagegen nicht im Winter und nie in der Nacht. Das saisonale Auftreten von trans- β -Ocimen im Jahresverlauf war mit der Exposition zu hohen Temperaturen korreliert.

Die auf eine Temperatur von 30 °C temperaturbereinigten Emissionsraten der Gesamtterpenabgabe bewegten sich bei Fichte zwischen 0,15 und 3,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ Nadelrockengewicht h^{-1} und bei Pinie zwischen 1,0 und 15,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ Nadelrockengewicht h^{-1} . Bei beiden Baumarten waren die Emissionsraten der adulten Freilandbäume drei- bis zehnmal höher als die der 8- bis 12jährigen Topfpflanzen. Die Zweige der Freilandfichte zeigten allerdings nur tagsüber auffällig höhere Emissionsraten, die vor allem durch eine hohe α -Pinenabgabe erreicht wurden.

Der Verlust an assimiliertem Kohlenstoff durch Monoterpenemissionen während 24 Stunden schwankte bei den Fichten zwischen 0,015 und 0,1 Prozent in den Kammern und zwischen 0,1 und 0,3 Prozent im Freiland, bei den Pinien zwischen 0,1 und 0,3 Prozent in den Kammern und zwischen 0,2 und 7,5 Prozent im Freiland.

Eine quantitativ bedeutsame Terpendeposition an den pflanzlichen Oberflächen wurde nicht festgestellt (Depositionsraten $< 0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ Nadelrockengewicht h^{-1}).

Die Temperatur- und Lichtabhängigkeit der Monoterpenabgabe wurde im Winter unter kontrollierten Bedingungen untersucht. Die Emissionen von Pinien und Fichten zeigten den für Monoterpene typischen exponentiellen Anstieg der Emission mit Zunahme der Temperatur. Die durch Regressionsanalyse bestimmten Steigungen der logarithmisch-linearen Beziehung zwischen Emission und Temperatur lagen bei 0,10 $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Die Versuche zur Lichtabhängigkeit der Emissionen ergaben, daß Strahlung und Stomataleitfähigkeit keinen kurzfristigen Einfluß auf die winterliche Monoterpenabgabe ausüben. Demgegenüber ließ sich eine langfristige Änderung der Grundemissionsrate nach Veränderung der Licht- und Temperaturbedingungen beobachten.

Bereits geringe mechanische Belastungen wie Zweigeschütteln oder der Einbau des Pflanzenmaterials in Meßküvetten reichten aus, um eine fast verzögerungsfreie Emissionszunahme von bis zu zwei Zehnerpotenzen hervorzurufen, die bereits nach wenigen Minuten wieder zurückging und nach ein bis zwei Tagen völlig abgeklungen war. Die Zu- und Abnahme erfolgten in ähnlicher Intensität auch noch nach vielfacher Belastungswiederholung. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die durch mechanische Belastung stimulierte Emission bei Koniferen aus den großen Monoterpendepots der Harzkanäle stammt und daß die Depotentleerung durch Emission vernachlässigbar klein ist.

Künstlich benetzte Baumkronen emittierten trotz der mit der Befeuchtung einhergehenden Abkühlung mehr Monoterpene als trockene (im Mittel um einen Faktor 3). Bei beiden Baumarten wurden dabei die Emissionen bestimmter Terpene stets mehr gefördert als die anderer (α -Pinen $>$ Limonen $>$ Myrcen). Die Wirkung ließ sich im Winter und im Sommer beobachten und war unabhängig von der Wasserversorgung der Bäume. Die Befunde weisen darauf hin, daß ein Teil der Monoterpene die Nadelepidermis samt Kutikula permeieren und die Permeationsrate durch den Quellungszustand des Abschlußgewebes beeinflusst wird.

Trockenstreß infolge mehrwöchiger Bewässerungsunterbrechungen bewirkte bei Fichten und Pinien eine undeutliche Emissionszunahme zu Beginn des Austrocknens, eine Emissionsreduktion um einen Faktor 2 bis 5 bei fortgeschrittenem Trockenstreß und eine starke, einige Tage anhaltende Emissionszunahme nach erfolgter Wiederbewässerung. Die Reaktionen waren

mit der Intensität des Trockenstresses korreliert. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß in den Pflanzen eine fortlaufende Monoterpenproduktion stattfindet, die durch Gewinn und Verteilung von Assimilaten in der Pflanze beeinflusst wird.

Im Tagesverlauf variierte die abgegebene Monoterpenmenge um ein bis zwei Zehnerpotenzen. Die höchsten Emissionsraten wurden während der wärmsten und hellsten Tageszeit und die niedrigsten während der kühlest Nachtstunden erreicht. Die Tagesgänge waren nur zum Teil auf die Temperaturabhängigkeit der Emissionen zurückzuführen. Ein ausgeprägt temperaturunabhängiger Tagesverlauf wurde bei den α -Pinen-Emissionen der Freilandfichte beobachtet. Bei den Emissionen von Pinien fielen die asynchronen Tagesprofile von Limonen (Maxima vormittags) und trans- β -Ocimen (Maxima nachmittags) auf. Ferner konnte mittels eines Lichtausschlußexperimentes nachgewiesen werden, daß die nur im Sommerhalbjahr und nur tagsüber auftretenden Emissionen von trans- β -Ocimen, 1,8-Cineol und Linalool stark lichtabhängig sind.

Der an den Kammerbäumen beobachtete Jahresverlauf war charakterisiert durch niedrige Emissionsraten im Winter (Dezember bis Januar) und hohe Emissionsraten im Sommer (Juni bis August), die sich um ca. zwei Zehnerpotenzen unterschieden. Die Jahresdynamik war bei den Fichten insgesamt schwächer ausgeprägt als bei den Pinien. Eine Hochrechnung der Gesamtjahresabgabe, die nur die kurzfristige Temperaturabhängigkeit der Emissionen berücksichtigt, führte zu einem Fehler von bis zu 100 Prozent und mehr.

Die Ergebnisse zeigen, daß ein Teil der von Fichten- und Pinienzweigen abgegebenen Monoterpenmenge nicht aus den in den Harzkanälen lokalisierten Monoterpendepots stammt, sondern unmittelbar vor Abgabe in einer lichtabhängigen Synthese neu gebildet wird. Der Anteil neusynthetisierter Monoterpene ist bei den einzelnen Komponenten verschieden und ändert sich mit den Jahreszeiten. Die Kapazität zur Neusynthese in den Blattorganen ist ferner genetisch und gegebenenfalls auch altersbedingt festgelegt, wird aber auch durch die Wuchsbedingungen der einzelnen Zweige in der Krone und der einzelnen Bäume am Standort modifiziert. Besonders hervorgehoben sei nochmals das auffallend unterschiedliche Emissionsverhalten einzelner Monoterpene bei der Pinie, welches bei den Emissionen der Fichte nicht festgestellt werden konnte. Diese Befunde sind neuartig und zeigen besonders deutlich, daß die die Emission beeinflussenden Mechanismen vielfältiger sind, als bei Koniferen im allgemeinen angenommen wird.

7. Literatur

- Akhila A. & Thakur R.S. (1989) Effect of seasonal variation on the E-Z-isomerisation of acyclic allylic alcohols in the biosynthesis of cyclic monoterpenes in higher plants. *Fitoterapia* **LX** (5), 429-437.
- Altshuller A.P. (1983) Review: natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States. *Atmospheric Environment* **17**, 2131-2165.
- Altshuller A.P. & Cohen I.R. (1960) Application of diffusion cells to the production of known concentrations of gaseous hydrocarbons. *Analytical Chemistry* **32**, 802-810.
- Anastasi C., Hopkinson L. & Simpson V.J. (1991) Natural hydrocarbon emissions in the United Kingdom. *Atmospheric Environment* **25**, 1403-1408.
- Arey J., Crowley D.E., Crowley M., Resketo M. & Lester J. (1995) Hydrocarbon emissions from natural vegetation in California's south coast air basin. *Atmospheric Environment* **29**, 2977-2988.
- Arey J., Winer A.M., Atkinson R., Aschmann S.M., Long W.D. & Morrison C.L. (1991a) The emission of (Z)-3-Hexen-1-ol, (Z)-3-Hexenyl-acetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species. *Atmospheric Environment* **25**, 1063-1075.
- Arey J., Winer A.M., Atkinson R., Aschmann S.M., Long W.D., Morrison C.L. & Olszyk D. (1991b) Terpenes emitted from agricultural plant species found in California's Central Valley. *J. Geophys. Res.* **96**, 9329-9336.
- Atkinson R. (1990) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* **24**, 1-41.
- Axelrod H.D. & Lodge J.P. Jr. (1976) Sampling and calibration of gaseous pollutants. In *Measuring, Monitoring and Surveillance of Air Pollution* (ed. A.C. Stern), Vol. 3 pp. 145-182. Academic Press, San Diego.
- Bach T.J. (1995) Some new aspects of isoprenoid biosynthesis in plants - a review. *Lipids* **30**, 191-202.
- Banthorpe D.V. & Njar V.C.O. (1984) Light-dependent monoterpene synthesis in *Pinus radiata* cultures. *Phytochemistry* **23**, 295-299.
- Banthorpe D.V., Charlwood B.V. & Francis M.J.O. (1972) The biosynthesis of monoterpenes. *Chemical Reviews* **72**, 115-155.
- Becker M., Kerstiens G. & Schönherr J. (1986) Water permeability of plant cuticles: permeance, diffusion and partition coefficients. *Trees* **1**, 54-60.
- Bell C.M. & Harestad A.S. (1987) Efficacy of pine oil as repellent to wild life. *Journal of Chemical Ecology* **13**, 1409-1417.
- BEMA (1995) Biogenic Emissions in the Mediterranean Area BEMA-Project. *Report on the 1st BEMA measuring campaign at Castelporziano, Roma (Italy), May 1994*. EUR 16293 EN, Brussels, Luxembourg.
- Bergström G. (1991) Chemical ecology of terpenoid and other fragrances of angiosperm flowers. In *Ecological Chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoids* (ed. J.B. Harborne & F.A. Tomas-Barberan), pp. 287-296. Clarendon Press, Oxford.
- Bermadinger-Stabentheiner E. (1995) Physical injury, re-crystallization of wax tubes and artefacts: identifying some causes of structural alterations to spruce needle wax. *New Phytologist* **130**, 67-74.
- Bernard-Dagan C. (1988) Seasonal variations in energy sources and biosynthesis of terpenes in maritime pine. In *Mechanisms of woody plant defenses against insects* (ed. W.J. Mattson, J. Levieux & C. Bernard-Dagan), pp. 93-116. Springer-Verlag, New York.
- Bernard-Dagan C., Gleizes M., Pauly G., Carde J.P. & Marpeau A. (1980) Biosynthesis and cellular localisation of terpene hydrocarbons in Maritime pine. In *Biogenesis and function of plant lipids* (ed. P. Mazliak, P. Benveniste, C. Costes & R. Douce), pp. 437-440. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam.
- Bertin N. & Staudt M. (1996) Effect of water stress on monoterpene emissions from young potted holm oak (*Quercus ilex* L.) trees. *Oecologia* **107**, 456-462.
- Bertin N., Staudt M., Hansen U., Seufert G., Ciccioli P., Foster P., Fugit J-L. & Torres L. (1997) The BEMA-project: Diurnal and seasonal course of monoterpene emissions from *Quercus ilex* under natural conditions - application of light and temperature algorithms. *Atmospheric Environment*, in press.
- Björkman C., Larsson S. & Gref R. (1991) Effects of nitrogen fertilization on pine needle chemistry and saw fly performance. *Oecologia* **86**, 202-209.
- Borg-Karlson A.K., Eidmann H.H., Lindstrom M., Norin T. & Wiersma N. (1985) Odoriferous compounds from the flowers of the conifers *Picea abies*, *Pinus sylvestris* and *Larix sibirica*. *Phytochemistry* **24**, 455-456.
- Bradford K.J. & Hsiao T.C. (1982) Physiological responses to moderate water stress. In *Encyclopedia of Plant Physiology* (ed. E.D. Lange, P. Nobel, C. Osmond & H. Ziegler), Vol. 8 pp. 263-324. Springer, Berlin.
- Brasseur G.P. & Chatfield R.B. (1991) The fate of biogenic trace gases in the atmosphere. In *Trace gas emissions from plants* (ed. T.D. Sharkey, E.A. Holland, & H.A. Mooney), pp. 1-27. Academic Press, San Diego.

- Bravdo B., Shoseyov O., Ikan R. & Altman A. (1990) Monoterpene glycoside biosynthesis in detached grape berries grown in vitro. *Physiologia Plantarum* **78**, 93-99.
- Brestic M., Cornic G., Fryer M.J. & Baker N.R. (1995) Does photorespiration protect the photosynthetic apparatus in French bean leaves from photoinhibition during drought stress? *Planta* **196**, 450-457.
- Bryant J.P., Chapin F.S. III. & Klein D.R. (1983) Carbon/nutrient balance of boreal plants in relation to vertebrate herbivory. *Oikos* **40**, 357-368.
- Bufler U., Seufert G. & Jüttner F. (1990) The Hohenheim long-term experiment: monoterpene patterns of different plant parts of Norway spruce (*Picea abies* L. Karst.). *Environmental Pollution* **68**, 367-375.
- Bufler U. & Wegmann K. (1991) Diurnal variation of monoterpene concentrations in open-top chambers and in the Welzheim forest air, F.R.G. *Atmospheric Environment* **25**, 251-256.
- Burkhardt J. & Eiden R. (1994) Thin water films on coniferous needles. *Atmospheric Environment* **28**, 2001-2017.
- Calogirou A., Larsen B.R., Brissol C., Duane M. & Kotzias D. (1996) Decomposition of terpenes by ozone during sampling on Tenax. *Analytical Chemistry* **68**, 1499-1506.
- Calvo M.C. & Sanchez-Gras M.C. (1993) Accumulation of monoterpenes in shoot-proliferation cultures of *Lavandula latifolia* Med.. *Plant Science* **91**, 207-212.
- Carde J.P., Bernard-Dagan C. & Gleizes M. (1980) Membran systems involved in synthesis and transport of monoterpene hydrocarbons in pine leaves. In *Biogenesis and function of plant lipids* (ed. P. Mazliak, P. Benveniste, C. Costes & R. Douce), pp. 441-444. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam.
- Chameides W.L., Lindsay R.W., Richardson J. & Kiang C.S. (1988) The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science* **241**, 1473-1475.
- Chapell J. (1995) The biochemistry and molecular biology of isoprenoid metabolism. *Plant Physiology* **107**, 1-6.
- Cheniclet C. (1987) Effects of wounding and fungus inoculation on terpene producing systems of Maritime pine. *Journal of Experimental Botany* **38**, 1557-1572.
- Cheniclet C., Bernard-Dagan C. & Pauly G. (1988) Terpene biosynthesis under pathological conditions. In *Mechanisms of woody plant defenses against insects* (ed. W.J. Mattson, J. Levieux & C. Bernard-Dagan), pp. 117-130. Springer-Verlag, New York.
- Clegg R.J., Middleton B., Bell G.D. & White D.A. (1980) Inhibition of cholesterol synthesis and S-3-Hydroxy-3-Methylgluteryl-CoA-Reductase by mono and bicyclic monoterpenes administered in vivo. *Biochemical Pharmacology* **29**, 2125-2127.
- Colby S.M., Alonso W.R., Katahira, E.J., McGarvey D.J. & Croteau R. (1993) 4-S-Limonene synthase from the oil glands of spearmint (*Mentha spicata*). *The Journal of Biological Chemistry* **268**, 23016-23024
- Coley P.D., Bryant J.P. & Chapin F.S. III. (1985) Resource availability and plant antiherbivore defence. *Science* **230**, 895-899.
- Corchnoy S. B., Arey J. & Atkinson R. (1992) Hydrocarbon emissions from twelve urban shade trees of the Los Angeles, California, air basin. *Atmospheric Environment* **26**, 339-348.
- Croteau R. (1977) Effect of irrigation method on essential oil yield and rate of oil evaporation in mint grown under controlled conditions. *Hort Science* **12** (6), 563-565.
- Croteau R. (1987) Biosynthesis and catabolism of monoterpenoids. *Chemical Reviews* **87**, 929-954.
- Croteau R., El-Bialy H. & Dehal S.S. (1987) Metabolism of monoterpenes - metabolic fate of (+)-camphor in sage (*Salvia officinalis*). *Plant Physiology* **84**, 649-653.
- Croteau R. & Satterwhite D.M. (1989) Biosynthesis of monoterpenes - stereochemical implications of acyclic and monocyclic olefin formation by (+)- and (-)-pinene cyclases from sage. *The Journal of Biochemical Chemistry* **264**, 15309-15315.
- Croteau R., Satterwhite D.M., Cane D.E. & Chang C.C. (1988) Biosynthesis of monoterpenes - enantioselectivity in the enzymatic cyclization of (+)- and (-)-linalyl pyrophosphat to (+)- and (-)-pinene and (+)- and (-)-camphene. *The Journal of Biochemical Chemistry* **263**, 10063-10071.
- Crutzen P.J. (1991) Methane's sources and sinks. *Nature* **350**, 380-381.
- Damesin C. & Rambal S. (1995) Field study of leaf photosynthetic performance by a Mediterranean deciduous oak tree (*Quercus pubescens*) during a severe summer drought. *New Phytologist* **131**, 159-167.
- Dell B. & McComb A.J. (1978) Plant resins - their formation, secretion and possible functions. *Advances in Botanical Research* **6**, 277-316.
- Delorme L. & Lieutier F. (1990) Monoterpene composition of the preformed and induced resins of Scots pine, and their effect on bark beetles and associated fungi. *Eur. J. For. Path.* **20**, 304-316.
- Dement W.A., Tyson B.J., Mooney H.A. (1975) Mechanism of monoterpene volatilization in *Salvia mellifera*. *Phytochemistry* **14**, 2555-2557.

- Dev S., Narula A.P.S. & Yadav J.S. (1983) Monoterpenoids. In *CRC Handbook of Terpenoids* (ed. S. Dev), Vol. I, Vol. II. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- Dixon M. & Grace J. (1984) Effect of wind on the transpiration of young trees. *Annals of Botany* **53**, 811-819.
- Eisele F.L., Mount G.H., Fehsenfeld F.C., Harder J., Marovich E., Parrish D.D., Roberts J. & Trainer M. (1994) Intercomparison of tropospheric OH and ancillary trace gas measurements at Fritz peak observatory, Colorado. *Journal of Geophysical Research* **99**, 18505-18626.
- Elliott S. & Loudon A. (1987) Effects of monoterpene odors on food selection by red deer calves (*Cervus elaphus*). *Journal of Chemical Ecology* **13**, 1343-1349.
- Endo T. & Suga T. (1992) Demonstration of geranyl diphosphate synthase in several higher plants. *Phytochemistry* **31**, 2273-2275.
- Estell R.E., Havstad K.M., Fredrickson E.L. & Gardea-Torresdey J.-L. (1994) Secondary chemistry of the leaf surface of *Flourensia cernua*. *Biochemical Systematics and Ecology* **22**, 73-77.
- Evans R.C., Tingey D.T. & Gumpertz M.L. (1985) Interspecies variation in terpene emissions from Engelmann and Sitka spruce seedlings. *Forest Science* **31**, 132-142.
- Fall R. & Monson R.K. (1992) Isoprene emission rate in relation to stomatal distribution and stomatal conductance. *Plant Physiology* **100**, 987-992.
- Farentinos R.C., Capretta P.J., Kepner R.E. & Littlefield V.M. (1981) Selective herbivory in tassel-eared squirrels: role of monoterpenes in Ponderosa pines chosen as feeding trees. *Science* **213**, 1273-1275.
- Fehsenfeld F., Calvert J., Fall R., Goldan P., Guenther A.B., Hewitt C.N., Lamb B., Liu S., Trainer M., Westberg H. & Zimmerman P. (1992) Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles* **6**, 389-430.
- Figge K., Rabel W. & Wiek A. (1987) Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luftinhaltsstoffen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **327**, 261-278.
- Fischer N.H. (1991) Plant terpenoids as allelopathic agents. In *Ecological Chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoids* (ed. J.B. Harborne & F.A. Tomas-Barberan), pp. 377-398. Clarendon Press, Oxford.
- Fraser P.D., Hedden P., Cooke D.T., Bird C.R., Schuch W. & Bramley P.M. (1995) The effect of reduced activity of phytoene synthase on isoprenoid levels in tomato pericarp during fruit development and ripening. *Planta* **196**, 321-326.
- Frosch S., Tremolières A. & Wagner E. (1990) Rearrangement of fatty acids in lipid classes of spruce seedlings during β -Pinen fumigation. *Plant Physiol. Biochem.* **28**, 567-576.
- Fuentes J.D., Wang D., Den Hartog G., Neumann H.H., Dann T.F. & Puckett K.J. (1995) Modelled and field measurements of biogenic hydrocarbon emissions from a canadian deciduous forest. *Atmospheric Environment* **29**, 3003-3017.
- Fujita T. & Nakayama M. (1993) Monoterpene glycosides and other constituents from *Perilla frutescens*. *Phytochemistry* **34**, 1545-1548.
- Funk C., Lewinsohn E., Stofer-Vogel B., Steele C.L. & Croteau R. (1994) Regulation of oleoresinosis in Grand fir (*Abies grandis*). Coordinate induction of monoterpene and diterpene cyclases and two cytochrome P450-dependent diterpenoid hydroxylases by stem wounding. *Plant Physiology* **106**, 999-1005.
- Gabriel R. (1991) Untersuchungen zur Monoterpenemission aus Zapfen und Stämmen von *Picea abies* (L.) Karst.. Diplomarbeit Institut für Botanik und Mikrobiologie der Technischen Universität München.
- Galtier N., Foyer C.H., Murchie E., Alred E., Quick P., Voelker T.A., Thepenier C., Lasceve G. & Betsche T. (1995) Effects of light and atmospheric carbon dioxide enrichment on photosynthesis and carbon partitioning in the leaves of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) plants over-expressing sucrose phosphate synthase. *Journal of Experimental Botany* **46**, 1335-1344.
- Geiger D.A. & Servaites J.C. (1991) Carbon allocation and response to stress. In *Response of plants to multiple stresses* (ed. H.A. Mooney, W.E. Winner & E.J. Pell), pp. 103-127. Academic Press, San Diego.
- Geron C.D., Guenther A.B. & Pierce T.E. (1994) An improved model for estimating emissions of volatile organic compounds from forests in the eastern United States. *Journal of Geophysical Research* **99**, 12773-12791.
- Gershenzon J. & Croteau R. (1990) Regulation of monoterpene biosynthesis in higher plants. *Recent Advances in Phytochemistry* **24**, 99-160.
- Gershenzon J. & Croteau R. (1991) Terpenoids. In *Herbivores: their interactions with secondary plant metabolites* (ed. G. Rosenthal, & M. Berenbaum), Vol. I: the chemical participants, pp. 165-219. Academic Press.
- Gershenzon J., Murtagh J. & Croteau (1993) Absence of rapid terpene turnover in several diverse species of terpene-accumulating plants. *Oecologia* **96**, 583-592.

- Gijzen M., Lewinsohn E. & Croteau R. (1992) Antigenic cross-reactivity among monoterpene cyclases from Grand fir and induction of these enzymes upon stem wounding. *Archives of Biochemistry and Biophysics* **294**, 670-674.
- Gilmore A.R. (1977) Effects of soil moisture stress on monoterpenes in Loblolly pine. *J. Chem. Ecol.* **3**, 667-676.
- Gleizes M., Marpeau A., Pauly G. & Bernard-Dagan C. (1982) Role of acyclic compounds in monoterpene biosynthesis in *Pinus pinaster*. *Phytochemistry* **21**, 2641-2644.
- Gleizes M., Pauly G., Bernard-Dagan C. & Jaques R. (1980) Effects of light on terpene hydrocarbon synthesis in *Pinus pinaster*. *Physiologia plantarum* **20**, 16-20.
- Gleizes M., Pauly G., Carde J.-P., Marpeau A. & Bernard-Dagan C. (1983) Monoterpene biosynthesis by isolated leucoplasts of *Citrofortunella mitis*. *Planta* **159**, 373-381.
- Grace J., Malcolm D.C. & Bradbury I.K. (1975) The effect of wind and humidity on leaf diffusive resistance in Sitka spruce seedlings. *J. Appl. Ecol.* **12**, 931-940.
- Graedel T.E. (1979) Terpenoids in the atmosphere. *Reviews of Geophysics and Space Physics* **17**, 937-947.
- Graedel T.E., Bates T.S., Bouwman A.F., Cunnold D., Dignon J., Fung I., Jacob D.J., Lamb B.K., Logan J.A., Marland G., Middleton P., Pacyna J.M., Placet M. & Veldt C. (1993) A compilation of inventories of emissions to the atmosphere. *Global Biogeochemical Cycles* **7**, 1-26.
- Grantz D.A., Zhang X.J., Massman W.J., Den Hartog G., Neumann H.H. & Pederson J.R. (1995) Effects of stomatal conductance and surface wetness on ozone deposition in field-grown grape. *Atmospheric Environment* **29**, 3189-3198.
- Gratani L. (1995) Structural and ecophysiological plasticity of some evergreen species of the mediterranean maquis in response to climate. *Photosynthetica* **31**, 335-343.
- Gruber F. (1987) Das Verzweigungssystem und der Nadelfall der Fichte (*Picea abies* (L.) Karst.) als Grundlage zur Beurteilung von Waldschäden. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben, Reihe A*, Bd. **26**, 1987.
- Guehl J.M., Mousain D., Falconnet G. & Gruez, J. (1990) Growth, carbon dioxide assimilation capacity and water-use efficiency of *Pinus pinea* L. seedlings inoculated with different ectomycorrhizal fungi. *Annales des Sciences forestieres* **47**, 91-100.
- Guenther A.B., Hewitt C.N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W.A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J. & Zimmerman P. (1995) A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* **100**, 8873-8892.
- Guenther A.B., Monson R.K. & Fall R. (1991) Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with Eucalyptus and emission rate algorithm development. *Journal of Geophysical Research* **96**, 10799-10808.
- Guenther A.B., Zimmerman P., Harley P.C., Monson R.K., & Fall R. (1993) Isoprene and monoterpene emission variability: model evaluations and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research* **89**, 12609-12617.
- Guenther E. (1952) The essential oils. Vol. XI, Individual Essential oils of the plant families, D. Van Nostrand Company, New York.
- Güth S. & Frenzel B. (1989) Epicuticularwachs der Tanne (*Abies alba* Mill.) und Walderkrankung. I. Die Wachsstruktur. *Angewandte Botanik* **63**, 241-258.
- Hafez M.G.A. (1958) Effects of some essential oil vapors on the stomata of *Eupatorium* and *Mentha*. *Plant Physiology* **33**, 177-181.
- Hall G.D. & Langenheim J.H. (1986) Temporal changes in the leaf monoterpenes of *Sequoia sempervirens*. *Biochemical Systematics and Ecology* **14**, 61-69.
- Hanover J.W. (1972) Factors affecting the release of volatile chemicals by forest trees. *Mitteilungen der forstlichen Bundesversuchsanstalt (Wien)* **97**, 625-644.
- Hansen J. & Beck E. (1994) Seasonal changes in the utilization and turnover of assimilation products in 8-year-old Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) trees. *Trees* **8**, 172-182.
- Hansen U., Fugit J.-L., Van Eijk J., Ciccioli P., Bomboi-Mingarro M.T., Cecinato A., Brancaleoni E., Bertin N., Staudt M., Torres L., Kotzias D., Seufert G. (1997) The BEMA-project: Species specificity of monoterpene and isoprene emissions and the terpenoid carbon loss per carbon uptake investigated on four shrubs common in Mediterranean ecosystems. *Atmospheric Environment*, in press.
- Harley P.C., Litvak M.E., Sharkey T.D. & Monson R.K. (1994) Isoprene emission from Velvet bean leaves. Interactions among nitrogen availability, growth photon flux density, and leaf development. *Plant Physiology* **105**, 279-285.

- Heintze A., Riedel A., Aydogdu S. & Schultz G. (1994) Formation of chloroplast isoprenoids from pyruvate and acetate by chloroplasts from young spinach plants. Evidence for a mevalonate pathway in immature chloroplasts. *Plant Physiol. Biochem.* **32**, 791-797.
- Hewitt C.N., Monson R.K. & Fall R. (1990) Isoprene emissions from the grass *Arundo donax* L. are not linked to photorespiration. *Plant Science* **66**, 139-144.
- Himejima M., Hobson K.R., Otsuka T., Wood D.L. & Kubo I. (1992) Antimicrobial terpenes from oleoresin of Ponderosa pine tree (*Pinus ponderosa*): a defense mechanism against microbial invasion. *Journal of Chemical Ecology* **18**, 1809-1818.
- Hodges J.D. & Lorio P.L.Jr. (1975) Moisture stress and composition of xylem oleoresin in Loblolly pine. *Forest Science* **21**, 283-290.
- Hoffmann T., Linscheid M. & Klockow D. (1990) Measurements of terpenes and terpene degradation in spruce-fir forests. In Field measurements and interpretation of species derived from NO_x, NH₃ and VOC emissions in Europe (ed. S. Beilke, M. Millan & G. Angeletti), pp. 186-190. CEC Air Pollution Report 25, Brussels-Luxembourg.
- Hrutfjord B.F., Hopley S.M. & Gara R.I. (1974) Monoterpenes in Sitka spruce: within tree and seasonal variation. *Phytochemistry* **13**, 2167-2170.
- Janson R.W. (1993) Monoterpene emissions from Scots pine and Norwegian spruce. *Journal of Geophysical Research* **98**, 2839-2850.
- Jüttner F. (1987) Jahresdynamik der Terpenkonzentrationen in Nadeln unterschiedlich stark immissionsgeschädigter Fichten (*Picea abies*). In *Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung* (ed. PEF), pp. 89-97. KFK-PEF 10 Karlsruhe.
- Jüttner F. (1988a) A cryotrap technique for the quantification of monoterpenes in humid and ozone-rich forest air. *Journal of Chromatography* **442**, 157-163.
- Jüttner F. (1988b) Changes of monoterpene concentrations in needles of pollution-injured *Picea abies* exhibiting mountain yellowing. *Physiologia Plantarum* **72**, 48-56.
- Jüttner F. (1990) Der Einfluß natürlich-phytotoxischer Luft auf die Monoterpen-Emission bei *Picea abies* in Open-Top-Kammern. Tages- und Jahresgang der Emission und Differenzierung von Nadel- und Rindenemissionen. In *Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung* (ed. PEF), pp. 183-192. KFK-PEF 61 Karlsruhe.
- Jüttner F. (1991) Bestimmungen der Monoterpen-Emissionen von *Picea abies* in Open-Top-Kammern. In *Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung* (ed. PEF), pp. 265-285. KFK-PEF 76 Karlsruhe.
- Jüttner F. & Bufler U. (1988) Physiologische und biochemische Prozesse der Terpen-Emission in *Picea abies*. In *Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung* (ed. PEF), pp. 197-207. KFK-PEF 35 Karlsruhe.
- Juuti S., Arey J. & Atkinson R. (1990) Monoterpene emission rate measurements from a Monterey pine. *Journal of Geophysical Research* **95**, 7515-7519.
- Kainulainen P., Oksanen J., Palomäki V., Holopainen J.K. & Holopainen T. (1992) Effect of drought and waterlogging stress on needle monoterpenes of *Picea abies*. *Can. J. Bot.* **70**, 1613-1616.
- Kesselmeier J., Bode K., Hofmann U., Müller H., Schäfer L., Wolf A., Ciccioli P., Brancaleoni E., Cecinato A., Frattoni M., Foster P., Ferrari C., Jacob V., Fugit J.-L., Dutaur L., Simon V. & Torres L. (1997) The BEMA project: Emissions of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus ilex* L. and *Pinus pinea* L. in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms. *Atmospheric Environment*, in press.
- Kimmerer T.W. & Kozlowski T.T. (1982) Ethylene, ethane, acetaldehyde and ethanol production by plants under stress. *Plant Physiology* **69**, 840-847.
- Kleinig H. (1989) The role of plastids in isoprenoid biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **40**, 39-59.
- Knöppel H., Versino B., Peil A., Schauenburg H., Schlitt H. & Vissers H. (1980) Quantitative determination of terpenes emitted by conifers. In *Proceed. 1st European Symp. "Physico-chemical behavior of atmospheric pollutants"* (ed. B. Versino & H. Ott), pp. 89-98. CEC doc. Eur. 6621, Brussels-Luxembourg.
- Knudsen J.T. & Tollsten L. (1993) Trends in floral scent chemistry in pollination syndromes: floral scent composition in moth-pollinated taxa. *Botanical Journal of the Linnean Society* **113**, 263-284.
- Kotzias D., Hjorth J.L. & Skov H. (1989) A chemical mechanism for dry deposition - the role of biogenic hydrocarbon (terpene) emissions in the dry deposition of O₃, SO₂ and NO_x in forest areas. *Toxicological and Environmental Chemistry* **20-21**, 95-99.
- Kuzma J. & Fall R. (1993) Leaf isoprene emission rate is dependent on leaf development and the level of isoprene synthase. *Plant Physiology* **101**, 435-440.

- Labate C.A. & Leegood R.C. (1988) Limitation of photosynthesis by changes in temperature. Factors affecting the response of CO₂-assimilation to temperature in barley leaves. *Planta* **173**, 519-527.
- Lafta A.M. & Lorenzen J.H. (1995) Effect of high temperature on plant growth and carbohydrate metabolism in potato. *Plant Physiology* **109**, 637-643.
- Lamb B., Gay D., Westberg H. & Pierce T. (1993) A biogenic hydrocarbon emission inventory for the U.S.A. using a simple forest canopy model. *Atmospheric Environment* **27**, 1673-1690.
- Lamb B., Guenther A., Gay D. & Westberg H. (1987) A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions. *Atmospheric Environment* **21**, 1695-1706.
- Lamb B., Westberg H., Allwine G. & Quarles T. (1987) Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States. *J. Geophys. Res.* **90**, 2380-2390.
- Landsberg J.J. & Ludlow M.M. (1970) A technique for determining resistance to mass transfer through the boundary layers of plants with complex structure. *J. Appl. Ecol.* **7**, 187-192.
- Lang K.J. (1994) *Abies alba* Mill: Differentiation of provenances and provenance groups by the monoterpene patterns in the cortex resin of twigs. *Biochemical Systematics and Ecology* **22**, 53-63.
- Larsen B., Bartzis C., Bomboi-Mingarro T., Ciccioli P., Foster P., Hansen U., Hoffmann T., Hewitt N., Kotzias D., Perez-Pastor R., Seufert G., Staudt M., Steinbrecher R. & Torres L. (1997) The BEMA-Project: Inter-comparison of VOC-sampling and analysis. *Atmospheric Environment* in press.
- Larsson S., Wizeu A., Lundgren L. & Ericsson T. (1986) Effects of light and nutrient stress on leaf phenolic chemistry in *Salix dasyclados* and susceptibility to *Galerucella lineola* (Coleoptera). *Oikos* **47**, 205-210.
- Leegood R.C., Lea P.J., Adcock M.D. & Häusler R.E. (1995) The regulation and control of photorespiration. *Journal of Experimental Botany* **46**, 1397-1414.
- Lerdau M.T. (1991) Plant function and biogenic terpene emission. In *Trace gas emissions from plants* (ed. T.D. Sharkey, E.A. Holland, & H.A. Mooney), pp. 121-134. Academic Press, San Diego.
- Lerdau M.T., Dilts S.B., Westberg H., Lamb B.K. & Allwine E.J. (1994a) Monoterpene emission from Ponderosa pine. *Journal of Geophysical Research* **99**, 16609-16615.
- Lerdau M.T., Litvak M. & Monson, R. (1994b) Plant chemical defense: monoterpenes and the growth-differentiation balance hypothesis. *Trends in Ecology and Evolution* **9**, 58-61.
- Letchamo W., Marquard R., Hölzl J. & Gosselin A. (1994) Effects of water supply and light intensity on growth and essential oil of two *Thymus vulgaris* selections. *Angewandte Botanik* **68**, 83-88.
- Lewinsohn E., Gijzen M., & Croteau R. (1991a) Defense mechanisms of conifers. Differences in constitutive and wound-induced monoterpene biosynthesis among species. *Plant Physiology* **96**, 44-49.
- Lewinsohn E., Gijzen M., Muzika R.M., Barton K. & Croteau R. (1993) Oleoresinosis in grand fir (*Abies grandis*) saplings and mature trees. Modulation of wound response by light and water stress. *Plant Physiology* **101**, 1021-1028.
- Lewinsohn E., Gijzen M., Savage T.J. & Croteau R. (1991b) Defense mechanisms of conifers. Relationship of monoterpene cyclase activity to anatomical specialisation and oleoresin monoterpene content. *Plant Physiology* **96**, 38-43.
- Lindskog A. & Potter A. (1995) Terpene emission and ozone stress. *Chemosphere* **30**, 1171-1181.
- Litvak M.E., Loreto F., Harley P.C., Sharkey T.D. & Monson R.K. (1996) The response of isoprene emission rate and photosynthetic rate to photon flux and nitrogen supply in aspen and white oak trees. *Plant, Cell and Environment* **19**, 549-559.
- Lloyd J., Grace J., Miranda A.C., Meir P., Wong S.C., Miranda H.S., Wright I.R., Cash J.H.C. & McIntyre J. (1995) A simple calibrated model of Amazon rainforest productivity based on leaf biochemical properties. *Plant, Cell and Environment* **18**, 1129-1145.
- Loreto F., Ciccioli P., Cecinato A., Brancaleoni E., Frattoni M. & Tricoli D. (1996a) Influence of environmental factors and air composition on the emission of α -pinene from *Quercus ilex* leaves. *Plant Physiology* **110**, 267-275.
- Loreto F., Ciccioli P., Cecinato A., Brancaleoni E., Frattoni M., Fabozzi C., Tricoli D. (1996b) Evidence of the photosynthetic origin of monoterpene emitted by *Quercus ilex* L. leaves by ¹³C labelling. *Plant Physiology* **110**, 1317-1322.
- Loreto F. & Sharkey T.D. (1990) A gas-exchange study of photosynthesis and isoprene emission in *Quercus rubra* L. *Planta* **182**, 523-531.
- Loreto F. & Sharkey T.D. (1993a) Isoprene emission by plants is affected by transmissible wound signals. *Plant, Cell and Environment* **16**, 563-570.
- Loreto F. & Sharkey T.D. (1993b) On the relationship between isoprene emission and photosynthetic metabolites under different environmental conditions. *Planta* **189**, 420-424.

- Lorio P. (1988) Growth and differentiation-balance relationships in pines affect their resistance to bark beetles (Coleoptera: Scolytidae). In *Mechanisms of woody plant defenses against insects* (ed. W. Mattson, J. Leveux & C. Bernard-Dagan), pp. 57-72. Springer, New York.
- Lübker B. & de Tilly S. (1989) The OECD-map emission inventory for SO₂, NO_x and VOC in western Europe. *Atmospheric Environment* **23**, 3-15.
- Luque P., Gavara R., & Heredia A. (1995) A study of the hydration process of isolated cuticular membranes. *New Phytol.* **129**, 283-288.
- Lurmann F.W., Lloyd A.C. & Nitta B. (1983) Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons II. Hypothetical biogenic HC emission scenario modeling. *Atmospheric Environment* **17**, 1951-1963.
- Marpeau A., Walter J., Launay J., Charon J., Baradat P. & Gleizes M. (1989) Effects of wounds on the terpene content of twigs of maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.). II. Changes in the volatile terpene hydrocarbon composition. *Trees* **4**, 220-226.
- McCall P.J., Turlings T.C.J., Loughrin J., Proveaux A.T. & Tumlinson J.H. (1994) Herbivore-induced volatile emissions from cotton (*Gossypium hirsutum* L.) seedlings. *Journal of Chemical Ecology* **20**, 3039-3050.
- McCaskill D. & Croteau R. (1995) Monoterpene and sesquiterpene biosynthesis in glandular trichomes of peppermint (*Mentha x piperita*) rely exclusively on plastid-derived isopentenyl diphosphate. *Planta* **197**, 49-56.
- McCullough D.B., Swedenborg P.D. & Kulman H.M. (1993) Effects of nitrogen fertilization on monoterpenes of Jack pine seedlings and weight gain of Jack pine budworm (Lepidoptera: Tortricidae). *The Great Lakes Entomologist* **26**, 137-149.
- McGarvey D. J. & Croteau R. (1995) Terpenoid metabolism. *The Plant Cell* **7**, 1015-1026.
- Merk L., Kloos M., Schönwitz R. & Ziegler H. (1988) Influence of various factors on quantitative composition of leaf monoterpenes of *Picea abies* (L.) Karst. *Trees* **2**, 45-51.
- Mihaliak C.A., Gershenzon J. & Croteau R. (1991) Lack of rapid monoterpene turnover in rooted plants: Implications for theories of plant chemical defense. *Oecologia* **87**, 373-376.
- Mihaliak C.A. & Lincoln D.E. (1985) Growth pattern and carbon allocation to volatile leaf terpenes under nitrogen-limiting conditions in *Heterotheca subaxillaris* (Asteraceae). *Oecologia* **66**, 423-426.
- Miller R.H., Berryman, A.A. & Ryan C.A. (1986) Biotic elicitors of defense reactions in lodgepole pine. *Phytochemistry* **25**, 611-612.
- Monson R.K. & Fall R. (1989) Isoprene emissions from aspen leaves. Influence of environment and relation to photosynthesis and photorespiration. *Plant Physiology* **90**, 267-274.
- Monson R.K., Guenther A.B. & Fall R. (1991) Physiological reality in relation to ecosystem- and global-level estimates of isoprene emission. In *Trace gas emissions from plants* (ed. T.D. Sharkey, E.A. Holland & H.A. Mooney), pp. 185-207. Academic Press, San Diego.
- Monson R.K., Harley P.C., Litvak M.E., Wildermuth M., Guenther A.B., Zimmerman P.R. & Fall R. (1994) Environmental and developmental controls over the seasonal pattern of isoprene emissions from aspen leaves. *Oecologia* **99**, 260-270.
- Monson R.K., Jaeger C.H., Adams W.W., Driggers E.M., Silver G.M. & Fall R. (1992) Relationship among isoprene emission rate, photosynthesis and isoprene synthase activity as influenced by temperature. *Plant Physiology* **88**, 1175-1180.
- Monson R.K., Lerda M.T., Sharkey T.D., Schimel D.S. & Fall R. (1995) Biological aspects of constructing volatile organic compound emission inventories. *Atmospheric Environment* **29**, 2989-3002.
- Montenegro G. (1987) Quantification of Mediterranean plant phenology and growth. In *Plant Response to Stress* (ed. J.D. Tenhunen, F.M. Catarino, O.L. Lange & W.C. Oechel), pp. 469-488. NATO ASI Series Vol. G15, Springer 1987.
- Moreshet S. (1970) Effect of environmental factors on cuticular transpiration resistance. *Plant Physiology* **46**, 815-818.
- Muzika R.M., Pregitzer K.S. & Hanover J.W. (1989) Changes in terpene production following nitrogen fertilization of grand fir (*Abies grandis* (Dougl.) Lindl.) seedlings. *Oecologia* **80**, 485-489.
- Nelson G.O. (1971) *Controlled test atmospheres, principles and techniques*. Ann Arbor Science, Ann Arbor.
- Nerg A., Kainulainen P., Vuorinen M., Hanso M., Holopainen J.K. & Kurkela, T. (1994) Seasonal and geographical variation of terpenes, resin acids and total phenolics in nursery grown seedlings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *New Phytologist* **128**, 703-713.
- Nielson J.K., Jakobsen H.B., Friis P., Hansen K., Moller J. & Olsen C.E. (1995) Asynchronous rhythms in the emission of volatiles from *Hesperis matronalis* flowers. *Phytochemistry* **38**, 847-851.
- Nobel P.S. (1994) *Physicochemical and environmental plant physiology*. Academic Press, San Diego.

- Nolting F., Scheer V. & Zetsch C. (1990) Das Ozonbildungspotential von synthetischer Waldluft unter dem Einfluß anthropogener Belastung. In *Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung* (ed. PEF), pp. 551-561. KFK-PEF 61 Karlsruhe.
- Oren R., Schulze E.-D., Matyssek R. & Zimmermann R. (1986) Estimating photosynthetic rate and annual carbon gain in conifers from specific leaf weight and leaf biomass. *Oecologia* **70**, 187-193.
- Osmond C.B., Winter K. & Ziegler H. (1982): Functional significance of different pathways of CO₂-fixation in photosynthesis. In *Encyclopedia of Plant Physiology* (ed. O.L. Lange, P.S. Nobel, C.B. Osmond, H. Ziegler), Vol. **12B** pp. 480-457. Springer-Verlag Berlin.
- Owen S., Boissard R.A., Street R.A., Duckham S.C., Csiky O. & Hewitt C.N. (1997) The BEMA project: Screening of 18 mediterranean plant species for volatile organic compound emissions. *Atmospheric Environment*, in press.
- Palomäki V., Holopainen J.K. & Holopainen T. (1994) Effects of drought and waterlogging on ultrastructure of Scots pine and Norway spruce needles. *Trees* **9**, 98-105.
- Pandis S.N., Paulson S.E., Seinfeld J.H. & Flagan R.C. (1991) Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene. *Atmospheric Environment* **25**, 997-1008.
- Percy K.E. & Baker E.A. (1990) Effects of simulated acid rain on epicuticular wax production, morphology, chemical composition and on cuticular membran thickness in two clones of Sitka spruce (*Picea sitchensis* (Bong.) Carr.). *New Phytologist* **116**, 79-87.
- Pereira J.S., Beyschlag G., Lange O.L., Beyschlag W. & Tenhunen J.D. (1987) Comparative phenology of four Mediterranean shrub species growing in Portugal. In *Plant Response to Stress* (ed. J.D. Tenhunen, F.M. Catarino, O.L. Lange & W.C. Oechel), pp. 469-488. NATO ASI Series Vol. G15, Springer.
- Peters R.J.B., Duivenbode A.D.V.R.V., Duyzer J.H., Verhagen H.L.M. (1994) The determination of terpenes in forest air. *Atmospheric Environment* **28**, 2413-2419.
- Pichersky E., Raguso R.A., Lewinsohn E. & Croteau R. (1994) Floral scent production in *Clarkia* (Onagraceae). I. Localization and developmental modulation of monoterpene emission and linalool synthase activity. *Plant Physiology* **106**, 1533-1540.
- Pickett J.A. (1991) Lower terpenoids as natural insect control agents. In *Ecological Chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoids* (ed. J.B. Harborne & F.A. Tomas-Barberan), pp. 297-313. Clarendon Press, Oxford.
- Pier P.A. (1995) Isoprene emission rates from northern red oak using a whole-tree chamber. *Atmospheric Environment* **29**, 1347-1353.
- Pio C.A., Nunes T.V. & Brito S. (1993) Volatile hydrocarbon emissions from common and native species of vegetation in Portugal. In *Air Pollution Report 47* (ed. J. Slanina, G. Angeletti, S. Beilke), pp. 291-298. Gyt, Brussels.
- Pleijel H., Karlsson G.P., Danielsson H. & Selldu G. (1995) Surface wetness enhances ozone deposition to a pasture canopy. *Atmospheric Environment* **29**, 3391-3393.
- Pleil J.D., Oliver K.D., McClenny W.A. (1988) Ambient air analysis using nonspecific flame ionisation and electron capture detection compared to specific detection by mass spectrometry. *JAPCA* **38**, 1006-1010.
- Polle A. & Rennenberg H. (1992) Field studies on Norway spruce trees at high altitudes: II. Defense systems against oxidative stress in needles. *New Phytologist* **121**, 635-642.
- Portis A.R. Jr. (1995) The regulation of rubisco by rubisco activase. *Journal of Experimental Botany* **46**, 1285-1291.
- Raffa K.F. (1991) Induced defensive reactions in conifer-bark beetle systems. In *Phytochemical inductions by herbivores* (ed. D.W. Tallamy & M.J. Raupp), pp. 245-276. Wiley & Sons.
- Rasmussen R.A. (1972) What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution. *JAPCA* **22**, 537-543.
- Rhizopoulou S. & Wagner E. (1995) Fumigation with β -Pinen disrupts turgor of juvenile *Picea abies* needle tips. *Environmental and Experimental Botany* **35**, 235-240.
- Rhoades D.F. (1985) Offensive-defensive interaction between herbivores and plants: their relevance in herbivore population dynamics and ecological theory. *The American Naturalist* **125**, 205-238.
- Rhoades D.F. (1990) Analysis of monoterpenes emitted and absorbed by undamaged boles of lodgepole pine. *Phytochemistry* **29**, 1463-1465.
- Roberts J.M., Fehsenfeld F.C., Albritton D.L. & Sievers R.E. (1984) Sampling and analysis of monoterpene hydrocarbons in the atmosphere with Tenax gas chromatographic porous polymer. In *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air* (ed. L.H. Keith), pp. 371-387. Butterworths, Ann Arbor.
- Robertson G.W., Griffiths D.W., Woodford J.A.T. & Birch A.N.E. (1995) Changes in the chemical composition of volatiles released by the flowers and fruits of the red raspberry (*Rubus idaeus*) cultivar Glen Prosen. *Phytochemistry* **38**, 1175-1179.

- Ross J.D. & Sombrero C. (1991) Environmental control of essential oil production in Mediterranean plants. In *Ecological Chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoids* (ed. J.B. Harborne & F.A. Tomas-Barberan), pp. 83-94. Clarendon Press, Oxford.
- Rothweiler H., Wäger P.A., & Schlatter C. (1991) Comparison of Tenax TA and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air. *Atmospheric Environment* **25**, 231-235.
- Roussis V., Petrakis P.V., Ortiz A. & Mazomenos B.E. (1995) Volatile constituents of five *Pinus* species grown in Greece. *Phytochemistry* **39**, 357-361.
- Sage R.F. & Sharkey T.D. (1987) The effect of temperature on the occurrence of O₂ and CO₂ insensitive photosynthesis in field grown plants. *Plant Physiology* **84**, 658-664.
- Sanadze G.A. (1991) Isoprene effect - light dependent emission of isoprene by green parts of plants. In *Trace gas emissions from plants* (ed. T.D. Sharkey, E.A. Holland & H.A. Mooney), pp.135-152. Academic Press, San Diego.
- Sandermann W. (1962) Biosynthetische Untersuchungen an verschiedenen Kiefernarten. *Holzforschung* **16**, 65-74.
- Schiller G. (1993) Foliage resin composition of *Cupressus sempervirens* L. as affected by environmental factors. *Silvae Genetica* **42**, 297-303.
- Schiller G. & Grunwald C. (1987) Resin monoterpenes in range-wide provenance trials of *Pinus halepensis* Mill. in Israel. *Silvae Genetica* **36**, 109-114.
- Schindler T. & Kotzias D. (1989) Comparison of monoterpene volatilization and leaf-oil composition of conifers. *Naturwissenschaften* **76**, 475-476.
- Schmid C., Steinbrecher R. & Ziegler H. (1992) Partition coefficients of plant cuticles for monoterpenes. *Trees* **6**, 32-36.
- Schmid C. & Ziegler H. (1991) Sorptions- und Permeationseigenschaften von Cuticeln für Monoterpene unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Schadgasen auf Fichte. In 2. Statusseminar der PBWU zum Forschungsschwerpunkt Waldschäden (ed. PBWU), pp. 483-490. GSF-Bericht 26/91, Neuherberg.
- Schmidt-Vogt H. (1986) *Die Fichte*, Band II/1: Wachstum, Züchtung, Boden, Umwelt, Holz. Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin.
- Schönwitz R., Kloos M., Merk L. & Ziegler H. (1990a) Patterns of monoterpenes stored in the needles of *Picea abies* (L.) Karst from several locations in mountainous regions of southern Germany. *Trees* **4**, 27-30.
- Schönwitz R., Lohwasser K., Kloos M. & Ziegler H. (1990b) Seasonal variation in the monoterpenes in needles of *Picea abies* (L.) Karst. *Trees* **4**, 34-40.
- Schreiber L. (1996) Wetting of the upper needle surface of *Abies grandis*: influence of pH, wax chemistry and epiphyllic microflora on contact angles. *Plant, Cell and Environment* **19**, 455-463.
- Schreiber L. & Schönherr J. (1990) Phase transitions and thermal expansion coefficients of plant cuticles. The effect of temperature on structure and function. *Planta* **182**, 186-193.
- Schreiber U. & Bilger W. (1987) Rapid assessment of stress effects on plant leaves by chlorophyll fluorescence measurements. In *Plant responses to stress, functional analysis in Mediterranean ecosystems* (ed. J.D. Tenhunen, F.M. Catarino, O.L. Lange & W.C. Oechel), NATO ASI Series, Vol. G15, pp. 28-55. Springer, Berlin.
- Schuepp P.H. (1993) Leaf boundary layers. *New Phytologist* **125**, 477-507.
- Schulze E.-D., Fuchs M.L. & Fuchs M. (1977a) Spatial distribution of photosynthetic capacity and performance in a mountain spruce forest of northern Germany. I. Biomass distribution and daily CO₂-uptake in different crown layers. *Oecologia* **29**, 43-61.
- Schulze E.-D., Fuchs M. & Fuchs M.L. (1977b): Spatial distribution of photosynthetic capacity and performance in a mountain spruce forest of northern Germany. III. Significance of the evergreen habit. *Oecologia* **30**, 239-248.
- Schürmann W. (1993) Emission von Monoterpenen aus Nadeln von *Picea abies* (L.) Karst. sowie deren Verhalten in der Atmosphäre. Dissertation, TU München.
- Schürmann W., Ziegler H., Kotzias D., Schönwitz R. & Steinbrecher R. (1993) Emission of biosynthesized monoterpenes from needles of Norway spruce. *Naturwissenschaften* **80**, 276-278.
- Seemann J.R. & Sharkey T.D. (1987) The effect of abscisic acid and other inhibitors on photosynthetic capacity and the biochemistry of CO₂-assimilation. *Plant Physiology* **84**, 696-700.
- Servaites J.C. & Geiger D.R. (1995) Regulation of ribulose 1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase by metabolites. *Journal of Experimental Botany* **46**, 1277-1283.
- Seufert G., Kotzias D., Sparta C., & Versino B. (1995) Volatile organics in Mediterranean shrubs and their potential role in a changing environment. In *Global change and Mediterranean type ecosystems* (ed. W.C. Oechel & J.M. Moreno), Ecological Studies **117** pp. 343-370. Springer, New York.

- Seufert G., Staudt M., Kotzias D. & Frenzel B. (1990) The balance of gas exchange (SO₂, O₃, H₂O, biogenic hydrocarbons) in continuous stirred tree exposure systems. Poster in *International Conference on Acidic Depositions*, Glasgow, 16.-21. Sept. 1990.
- Sharkey T.D. (1991) Stomatal control of trace gas emissions. In *Trace gas emissions from plants* (ed. T.D. Sharkey, E.A. Holland & H.A. Mooney), pp. 335-339. Academic Press, San Diego.
- Sharkey T.D. & Loreto F. (1993) Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves. *Oecologia* **95**, 328-333.
- Sharkey T.D., Loreto F. & Delwiche C.F. (1991a) The biochemistry of isoprene emission from leaves during photosynthesis. In *Trace gas emissions from plants* (ed. T.D. Sharkey, E.A. Holland & H.A. Mooney), pp.153-184. Academic Press, San Diego.
- Sharkey T.D., Loreto F. & Delwiche C.F. (1991b) High carbon dioxide and sun/shade effects on isoprene emission from oak and aspen tree leaves. *Plant, Cell and Environment* **14**, 333-338.
- Sharkey T.D. & Singaas E.L. (1995) Why plants emit isoprene. *Nature* **374**, 769.
- Sharkey T.D., Singaas E.L. Vanderdeer P.J. & Geron C. (1995) Responses of isoprene and photosynthesis to temperature and light in a North Carolina forest. In *Abstracts of oral and poster presentations and summary of activities of the 1995 annual meeting of the American Society of Plant Physiologists*. Supplement to *Plant Physiology* **108**, 60.
- Silver G.M. & Fall R. (1991) Enzymatic synthesis of isoprene from dimethylallyldiphosphate in aspen leaf extracts. *Plant Physiology* **97**, 1588-1591.
- Silver G.M. & Fall R. (1995) Characterization of aspen isoprene synthase, an enzyme responsible for leaf isoprene emission to the atmosphere. *Journal of Biological Chemistry* **270**, 13010-13016.
- Simon V., Clement B., Riba M.-L. & Torres L. (1994) The Landes-experiment: monoterpenes emitted from the maritime pine. *Journal of Geophysical Research* **99**, 16501-16510.
- Singh H.B. & Zimmerman P.B. (1992) Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. In *Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling* (ed. J.O. Nriagu), pp. 177-235. John Wiley & Sons.
- Soler E., Feron G., Clastre M., Dargent R., Gleizes M. & Ambid C. (1992) Evidence for a geranyl-diphosphate synthase located within the plastids of *Vitis vinifera* L. cultured in vitro. *Planta* **187**, 171-175.
- Srivastava N.K. & Luthra R. (1991) Interspecific variation in mints for photosynthetic efficiency, and ¹⁴C primary metabolic pool in relation to essential oil accumulation. *J. Plant Physiol.* **138**, 650-654.
- Staudt M. (1991) Abgabe von Monoterpenen durch junge Fichten in Gaswechselkammern. Diplomarbeit Universität Hohenheim.
- Staudt M., Bertin N., Hansen U., Seufert G., Ciccioli P., Foster P., Frenzel B., Fugit J.-L. & Torres L. (1997) The BEMA-project: Seasonal and diurnal patterns of monoterpene emissions from *Pinus pinea* (L.). *Atmospheric environment* in press.
- Staudt M., Frenzel B., Bertin N. & Seufert G. (1995a) Monoterpene emissions from Norway spruce: seasonal and diurnal patterns from a growth chamber study, *Annales Geophysicae* **13**, XX general assembly of the European Geophysical Society, Hamburg, Germany 3-7 April 1995.
- Staudt M. & Seufert G. (1995) Light-dependent emissions of monoterpenes by Holm oak (*Quercus ilex*, L.), *Naturwissenschaften* **82**, 89-92.
- Staudt M., Seufert G., Kotzias D. & Frenzel B. (1995b) A simple open tube diffusion technique for the production of gaseous monoterpene standards at ppb-level. *Fresenius Env. Bull.* **4**, 743-750.
- Staudt M., Seufert G., Kotzias D., Spartà C. & Ciccioli P. (1993) Holm oak (*Quercus ilex*) - a strong emitter of monoterpenes. In *Proceedings of the 1st Italian Symp. on the strategies and techniques for the monitoring of the atmosphere Rome* (ed. P. Ciccioli), pp. 579-586. Società Chimica Italiana, Rome.
- Steinbrecher R. (1989) Gehalt und Emission von Monoterpenen in oberirdischen Organen von *Picea abies*. Dissertation, TU München 1989.
- Steinbrecher R. (1994) Emission of VOCs from selected European ecosystems: the state of the art. In *Proceedings of EUROTRAC Symposium '94* (ed. P.M. Borrell et al.), pp. 448-454. SPB Academic Publishing bv, The Hague, The Netherlands.
- Steinbrecher R., Schürmann W., Eichstädter G., Torres L., Clement B., Simon V., Kotzias D., Daiber R., & Van Eijk J. (1994) Monoterpenes in air samples: European intercomparison experiments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **54**, 283-297.
- Stitt M. & Sonnewald U. (1995) Regulation of metabolism in transgenic plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* **46**, 341-368.
- Street R.A., Owen S., Duckham S.C., Boissard C. & Hewitt C.N. (1997) The BEMA project: Variations in volatile organic compound emissions from *Pinus pinea* and *Quercus ilex* in forest and dune habitats. *Atmospheric Environment* in press.

- Tanaka S., Yamaura T., Shigemoto R. & Tabata M. (1989) Phytochrom-mediated production of monoterpenes in thyme seedlings. *Phytochemistry* **28**, 2955-2957.
- Tarayré M., Thompson J.D., Escarré J. & Linhart, Y.B. (1995) Intra-specific variation in the inhibitory effects of *Thymus vulgaris* (Labiatae) monoterpenes on seed germination. *Oecologia* **101**, 110-118.
- Telepova M.N., Budantzev A.L. & Shavarda A.L. (1992) Etude comparative de la secretion des terpenes par les elements glandulaires foliaires chez differents especes du genre *Dracocephalum* L. (Labiatae). *Bull. Soc. bot. Fr.* **139**, 247-264.
- Threlfall D.R. & Whitehead I.M. (1991) Terpenoid phytoalexins: aspects of biosynthesis, catabolism, and regulation. In *Ecological Chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoids* (ed. J.B. Harborne & F.A. Tomas-Barberan), pp. 159-208. Clarendon Press, Oxford.
- Tingey D.T., Evans R. & Gumpertz M. (1981) Effects of environmental conditions on isoprene emissions from live oak (*Quercus virginiana*). *Planta* **152**, 565-570.
- Tingey D.T., Manning M., Grothaus L.C. & Burns W.F. (1980) Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine (*Pinus elliottii*). *Plant Physiology* **65**, 797-801.
- Tingey D.T., Turner D.P. & Weber J.A. (1991) Factors controlling the emissions of monoterpenes and other volatile organic compounds. In *Trace gas emissions from plants* (ed. T.D. Sharkey, E.A. Holland & H.A. Mooney), pp. 93-119. Academic Press, San Diego.
- Trainer M., Williams E.J., Parrish D.D., Buhr M.P., Allwine E.J., Westberg H.H., Fehsenfeld F.C. & Liu S.C. (1987) Models and observation of the impact of natural hydrocarbons on rural ozone. *Nature* **329**, 705-707.
- Tschaplinski T.J. & Tuskan G.A. (1994) Water-stress tolerance of black and eastern cottonwood clones and four hybrid progeny: II. metabolites and inorganic ions that constitute osmotic adjustment. *Can. J. For. Res.* **24**, 681-687.
- Tuomi J., Niemelä P., Chapin F.S. III., Bryant J.P. & Siren S. (1988) Defensive responses of trees in relation to their carbon/nutrient balance. In *Mechanisms of woody plant defenses against insects* (ed. W. Mattson, J. Leveux & C. Bernard-Dagan), pp. 57-72. Springer, New York.
- Tyson B.J., Dement W.A. & Mooney H.A. (1974) Volatilisation of terpenes from *Salvia mellifera*. *Nature* **252**, 119-120.
- Uribe S., Alvarez R. & Peña A. (1984) Effects of β -pinene, a nonsubstituted monoterpene, on rat liver mitochondria. *Pestic. Biochem. Physiol.* **22**, 43-50.
- Van Gardingen P.R. & Grace J. (1991) Plants and wind. *Advances in Botanical Research* **18**, 189-253.
- Van Gardingen P.R. & Grace J. (1992) Vapour pressure deficit response of cuticular conductance in intact leaves of *Fagus sylvatica* L. *Journal of Experimental Botany* **43**, 1293-1299.
- Vasserot Y., Arnaud A. & Galzy P. (1995) Monoterpenol glycosides in plants and their biotechnological transformation. *Acta Biotechnol.* **15**, 77-95.
- Von Caemmerer S. & Farquhar G. D. (1981) Some relationships between the biochemistry of photosynthesis and the gas exchange of leaves. *Planta* **153**, 376-387.
- Von Rütze M., Schmitt U., Liese W. & Küppers K. (1988) Histologische Untersuchungen an Fichtennadeln (*Picea abies* L. Karst.) nach Begasung mit mit SO₂, O₃ und NO₂. *Allg. Forst- und J.-Ztg.* **159**, 195-203.
- Wagner M.R., Clancy K.M. & Tinus R.W. (1989) Maturational variation in needle essential oils from *Pseudotsuga menziesii*, *Abies concolor* and *Picea engelmannii*. *Phytochemistry* **28**, 765-770.
- Wardlaw I.F. (1990) The control of carbon partitioning in plants. *New Phytologist* **116**, 341-381.
- Waring R.H. (1991) Responses of evergreen trees to multiple stresses. In *Response of plants to multiple stresses* (ed. H.A. Mooney, W.E. Winner & E.J. Pell), pp. 371-390. Academic Press, San Diego.
- Weaver D.K., Dunkel F.V., van Puyvelde L., Richards D.C. & Fitzgerald G.W. (1994) Toxicity of protectant potential of the essential oil of *Tetradania riparia* (Lamiales, Lamiaceae) against *Yabrotus subfasciatus* (Col., Bruchidae) infesting dried pinto beans (Fabales, Leguminosea). *J. Appl. Ent.* **118**, 179-196.
- Weidenhammer J.D., Macias F.A., Fischer N.H. & Williamson G.B. (1993): Just how insoluble are monoterpenes? *Journal of Chemical Ecology* **19**, 1799-1807.
- Weidmann P., Einig W., Egger B. & Hampp R. (1990) Contents of ATP and ADP in needles of Norway spruce in relation to their development, age and to symptoms of forest decline. *Trees* **4**, 68-74.
- Weissenborn D.L., Denbow C.J., Lang S.S., Yang Z., Yu X., & Cramer C.L. (1995) HMG-CoA reductase and terpenoid phytoalexins: molecular specialisation within a complex pathway. *Physiologia Plantarum* **93**, 393-400.
- Went F.W. (1960) Blue hazes in the atmosphere. *Nature* **187**, 641-643.
- Werker E., Putievsky E., Ravid U., Dudai N. & Katzir I. (1993) Glandular hairs and essential oil in developing leaves of *Ocimum basilicum* L. (Lamiaceae). *Annals of Botany* **71**, 43-50.

- Westberg H.H. (1981) Biogenic hydrocarbon measurements. In *Atmospheric Biogenic Hydrocarbons*, Vol. 2 (ed. R.R. Bufalini & R.R. Arnsts), pp. 25-44. Ann Arbor Science, Ann Arbor.
- Wildermuth M.C. & Fall R. (1996) Light-dependent isoprene emission. Characterization of a thylakoid-bound isoprene synthase in *Salix discolor* chloroplasts. *Plant Physiology* **112**, 171-182.
- Wilson J. (1984) Microscopic features of wind damage to leaves of *Acer pseudoplatanus* L. *Annals of Botany* **53**, 73-82.
- Yamaura T., Tanaka S. & Tabata M. (1989) Light-dependent formation of glandular trichomes and monoterpenes in thyme seedlings. *Phytochemistry* **28**, 741-744.
- Yani A., Pauly G., Fayé M., Salin F. & Gleizes M. (1993) The effect of a long term water stress on the metabolism and emission of terpenes of the foliage of *Cupressus sempervirens*. *Plant Cell and Env.* **16**, 975-981.
- Yatagai M., Ohira M., Ohira T. & Nagai S. (1995) Seasonal variations of terpene emissions from trees and influence of temperature, light and contact stimulation on terpene emission. *Chemosphere* **30**, 1137-1149.
- Yokouchi Y. & Ambe Y. (1984) Factors affecting the emission of monoterpenes from red pine (*Pinus densiflora*) - Long-term effects of light, temperature and humidity. *Plant Physiology* **75**, 1009-1012.
- Yokouchi Y. & Ambe Y. (1985) Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone. *Atmospheric Environment* **19**, 1271-1276.
- Yokouchi Y., Hijikata A. & Ambe Y. (1984) Seasonal variation of monoterpene emission rate in a pine forest. *Chemosphere* **13**, 255-259.
- Zetsch C., Krüger H.-U., Palm W.U., Scheer V. & Nolting F. (1991) Smogkammer-Untersuchungen der photochemischen Umwandlung und Bildung von Luftschadstoffen aus Stickoxiden, Kohlenwasserstoffen und Schwefeldioxid. In *Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung* (ed. PEF), pp. 649-658. KFK-PEF 80 Karlsruhe.
- Zimmerman P.R. (1979) Determination of emission rates of hydrocarbons from indigenous species of vegetation in the Tampa / St. Petersburg Florida area. Appendix C. Tampa Bay area Photochemical oxidant study, EPA/904/9-77/028, US Environmental Protection Agency, Region IV, Atlanta, Georgia.
- Zimmermann R., Oren R., Schulze E.-D. & Werk K.S. (1988) Performance of two *Picea abies* (L.) Karst. stands at different stages of decline, II. Photosynthesis and leaf conductance. *Oecologia* **76**, 513-518.