

# Umsetzungsrate von Ozon mit flüchtigen Terpenen im Oberflächenbereich von Koniferennadeln

Conversion Rate of Ozone with Volatile Terpenes in the Surface Region of Conifer Needles

Heinz Russi

Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, Ingolstädter Landstraße 1,  
D-8042 Neuherberg

Z. Naturforsch. **41c**, 421–425 (1986); received December 17, 1985

Terpene Emission, Concentration Gradient, Ozonolysis, Forest Decline

The spatial concentration gradient of volatile terpenes near the surface of spruce needles was determined. The gradient comprised four orders of magnitude in the distance of 0 to 0.2 mm. The reaction of ozone with terpenes in this surface region was estimated. Within a diffusion limited reaction time of 1.4 milliseconds the chemical conversion amounts to one per thousand. Therefore it is not expected that one will find exceptional high concentrations of phytotoxic ozonolysis products, peroxides for example, in this micro environment.

## Einleitung

Bei der Diskussion über die möglichen Ursachen für die großflächigen Waldschäden auf dem Gebiet der Bundesrepublik Deutschland wird den Photooxidantien, insbesondere dem Ozon eine maßgebliche Rolle zugewiesen [1]. Was den Mechanismus der Schadstoffwirkung von Ozon auf Nadeln anbelangt, so herrscht noch Unklarheit.

Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob nicht Ozon im Kronenbereich oder in unmittelbarer Nadelumgebung die von den Nadelbäumen natürlicherweise emittierten Kohlenwasserstoffe, Terpene, zu Organoperoxiden umwandelt, welche dann als sekundäre Schadstoffe auf die Pflanze einwirken [2]. So wurde z.B. von Gäß [3] Hydroxymethylhydroperoxid,  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OOH}$ , als Ozonolyseprodukt von alpha- und beta-Pinen gefunden.

Die Konzentration dieser sekundären Schadstoffe in der Atmosphäre bemäßt sich nach der Konzentration der Reaktionspartner (Ozon + Terpene) und der Reaktionszeit. Für den Kronenbereich sind diese Parameter bekannt, nicht hingegen für die unmittelbare Nadelumgebung, d.h. für den Grenzbereich zwischen Nadeloberfläche und einigen Millimetern Abstand.

Dieser Nahbereich ist aus zwei Gründen interessant: Einerseits sind die Terpenkonzentrationen in der Nachbarschaft ihrer Quelle naturgemäß am höchsten, und zweitens wird die einzelne Nadel dort von allen Vorgängen unmittelbar tangiert.

In der vorliegenden Arbeit ging es nun darum, den Konzentrationsgradienten der emittierten Terpene im Bereich der Nadeloberfläche zu bestimmen und unter Zuhilfenahme eines einfachen Diffusionsmodells die Umsetzungsrate von Ozon mit den Terpenen in diesem Bereich zu berechnen.

## Ergebnisse

### Oberflächenkonzentration der Terpene

Auch mit miniaturisierten Techniken ist eine konventionelle Luftprobennahme nur bis zu einem definierten Abstand von einigen Zehntelmillimetern von

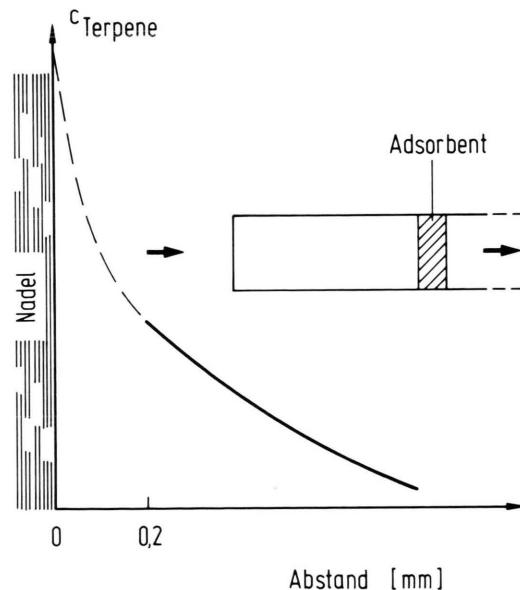


Abb. 1. Minimalabstand für die Konzentrationsbestimmung durch punktuelles Absaugen.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0341-0382/86/0400-0421 \$ 01.30/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

der Nadeloberfläche denkbar. Eine Probennahme im unteren  $\mu\text{m}$ -Bereich und tiefer, dem Bereich, in dem das Terpenpolster am dichtesten ist, scheint kaum realisierbar.

Für die Bestimmung der Konzentration der luftgetragenen flüchtigen Terpene im Oberflächenbereich wurde deshalb der Umweg über die Produktion, d. h. über die Gesamtmenge der Emission eingeschlagen.

Die Gesamtemission pro Zeiteinheit einer Nadel ist linear abhängig von der Konzentration der Terpene in der Luftsicht, die der Nadeloberfläche unmittelbar benachbart ist. Dies ist ohne weiteres einleuchtend, da es sich bei den Terpenmolekülen in der Nähe der Nadeloberfläche ja auch um emittierte Substanz handelt, die dann nach Maßgabe ihres Diffusionskoeffizienten und der Windgeschwindigkeit verdünnt und in entferntere Regionen transportiert wird.

Da die emittierte Gesamtmenge leicht gemessen werden kann, bedarf es nur einer Verknüpfung mit der Oberflächenkonzentration, d. h. mit der Konzentration der Luftsicht infinitesimaler Stärke, welche der Oberfläche direkt benachbart ist.

Zu diesem Zweck wurden einzelne Fichtennadeln, die ihre Terpenvorräte durch Ausgasen, z. T. durch Vakuum beschleunigt, weitgehend verloren hatten, in einem Glaskolben mit definierter Menge an beta-Pinen, einem der Hauptmittanten von Nadelbäumen, begast und auf diese Weise ins Gleichgewicht gebracht mit einer bestimmten Umgebungskonzentration. Nach anschließender Überführung in eine Probennahmeverrichtung wurde dann die Gesamtemission an beta-Pinen pro Zeiteinheit bestimmt.

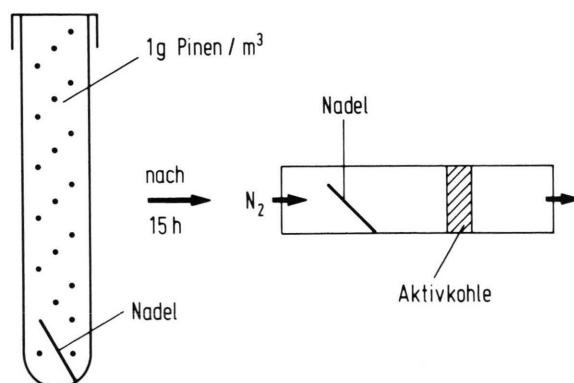


Abb. 2. Begasung einer Fichtennadel ohne eigenen Terpenvorrat mit beta-Pinen, mit nachfolgender Messung der Emissionsrate.

Nach Einstellung des Gleichgewichts im Begasungskolben hat man es im Bereich der Nadel nicht mehr mit einem Konzentrationsgradienten zu tun, sondern mit einer homogenen Verteilung bis zur Nadeloberfläche. Damit ist auch der sonst nicht zugängliche Bereich in unmittelbarer Nachbarschaft definiert. Nach der Überführung in die Probennahmeverrichtung verliert die Nadel nach und nach ihren neugeschaffenen Terpenvorrat. Es stellt sich wieder ein Gradient ein, wobei die Oberflächenkonzentration zunächst gleich der ursprünglichen Konzentration im Begasungskolben ist.

Es zeigt sich, daß das Verteilungsgleichgewicht von beta-Pinen zwischen Umgebungsluft und Fichtennadel weit genug auf Seiten der Nadel liegt, daß während der Meßzeit von einigen Minuten keine nennenswerte Abnahme der Emissionsrate feststellbar war.

Zur Absicherung wurde die Methode modifiziert und die Nadel nach der Begasung für eine Stunde an der Luft „konditioniert“ und erst dann die Emissionsrate gemessen. Zur Bestimmung der neuen Oberflächenkonzentration wurde die Nadel unmittelbar nach dieser Messung in ein Fläschchen mit sehr kleinem Volumen überführt und nach der jetzt umgekehrten Gleichgewichtseinstellung zwischen Nadel und Körbchen die beta-Pinen-Konzentration im Körbchen bestimmt (wegen der geringen Kapazität einer Einzelnadel mußte ein experimenteller Korrekturfaktor eingeführt werden; vgl. Experimentelle Angaben). Mit beiden Methoden wurden vergleichbare Resultate erzielt.

Für die Berechnung der Menge gasförmiger Terpene an der Nadeloberfläche wurde der Literaturwert von Tingey [4] bezüglich der Emissionsrate zugrunde gelegt:  $3 \mu\text{g/g/h}$  Monoterpane bei  $20^\circ\text{C}$  (slash pine (*pinus elliottii*); was eher als Maximalwert einzustufen ist). Es zeigt sich, daß eine mit  $1 \text{ g/m}^3$  beta-Pinen, als Vertreter der Monoterpane, begaste Nadel gerade  $3 \mu\text{g/g/h}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) emittiert. Die Oberflächenkonzentration beträgt also bei dieser Emissionsrate  $1 \text{ g/m}^3$  bzw.  $160 \text{ ppm (v/v)}$ , entsprechend 2–3% des Sättigungsdampfdruckes (bei vergleichbaren Diffusionskoeffizienten der Monoterpane).

#### Konzentrationsgradient

Die Bestimmung des Raumgradienten der Terpenkonzentration im Nadelbereich erfolgte mit Hilfe von aktivkohlegefüllten Glaskapillaren (0,5 mm

Durchmesser). Durch die Kapillaren wurden Luftproben hindurchgesaugt. Wegen der Unebenheit des Kapillarrohrrandes und auch der Nadeloberfläche belief sich der kleinstmögliche definierte Abstand der Probennahme von der Nadeloberfläche auf 0,1 bis 0,2 mm. Die mit beta-Pinen begasten Nadeln (s. o.) wurden in der Mitte eines 8 mm (I. D.) Glasrohres plaziert und mit 0,1 m/sec Stickstoff (gereinigt) angestromt. Die Probennahme erfolgte mittels der durch eine Öffnung in das Glasrohr eingeführten Kapillare im Bereich des Nadelzentrums.

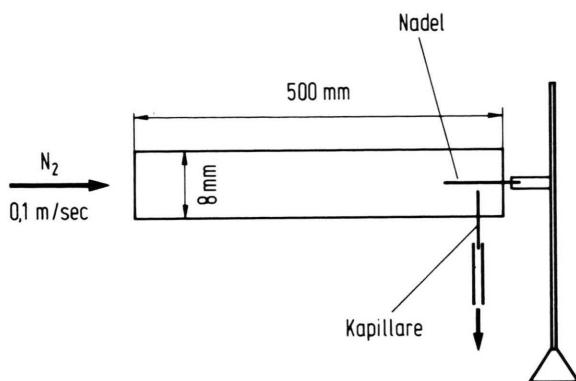


Abb. 3. Vorrichtung zur Messung des Konzentrationsgradienten von Pinen im Oberflächenbereich einer Fichten-nadel.

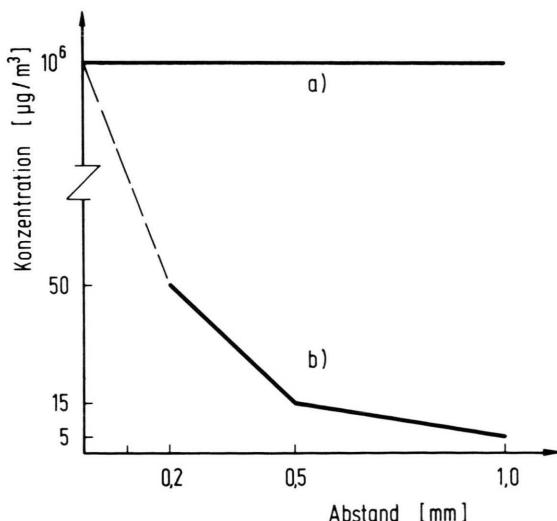


Abb. 4. Konzentrationsverlauf von Pinen zwischen 0 und 1 mm Abstand zur Nadeloberfläche. Begasung mit 1 g/m<sup>3</sup>. a) im Begasungskölbchen, b) Anströmgeschwindigkeit 0,1 m/sec.

Die Anströmung der Nadel mit 0,1 m/sec entspricht einer geringen Windgeschwindigkeit. Die Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare wurde ebenfalls auf maximal 0,1 m/sec eingestellt, um zu vermeiden, daß die Probe aus größerer Entfernung zur Kapillarspitze herangesaugt wurde. Die Probennahme sollte punktförmig bezogen auf die Kapillardimensionen erfolgen. Die Messung liefert auch bei der verhältnismäßig geringen Strömung einen sehr steilen Gradienten von vier Zehnerpotenzen Differenz zwischen Nadeloberfläche und 0,2 mm Abstand. Das heißt, bereits im Abstand von 0,5 bis 1 mm werden die für den gesamten Kronenbereich typischen Konzentrationen erreicht (ca. 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

#### Umsetzungsrate Terpene + Ozone im Nadelnahbereich

Für die Berechnung der Umsetzungsrate der flüchtigen Terpene mit Ozon in der Nadelumgebung wurde ein einfaches Modell zugrunde gelegt, das folgende Vereinfachungen beinhaltet:

Linearer Gradient der Terpenkonzentration (a), Reaktion erster Ordnung (b), die Reaktionszeit oder Kontaktzeit der Reaktanden ergibt sich aus einer einfachen Diffusionsabschätzung (c). Zur Reaktion erster Ordnung ist festzustellen, daß es sich um einen sehr steilen Konzentrationsgradienten handelt und somit die Terpenkonzentrationen sehr schnell auf Werte anwachsen, die weit über der Ozonkonzentration liegen und damit als konstant bezüglich der Reaktion mit Ozon angesehen werden können.

Als besonderes Problem erweist sich die Abschätzung der Kontaktzeit, d. h. der Verweilzeit der Reaktanden in der oberflächennahen Schicht.

Bei einer zur Nadelachse parallelen Luftbewegung von 0,1 m/sec, einer Nadellänge von 10 mm und einer betrachteten Schichtdicke von 0,2 mm wird die Verweilzeit ausschließlich durch die molekulare Diffusion bestimmt.

Zumindest größenordnungsmäßig richtige Resultate sind von folgendem Ansatz zu erwarten:

Ozon diffundiert von außen in die 0,2-mm-Schicht hinein. Der Transport erfolgt senkrecht zur Nadeloberfläche (bei einer so dünnen Schicht stellt diese Vorzugsrichtung keine zu grobe Vereinfachung dar), d. h. die Weglänge beträgt 0,2 mm. Als Reaktionszeit steht die Zeit zur Verfügung, welche die Ozonmoleküle im Mittel benötigen, um 0,2 mm zurückzulegen.

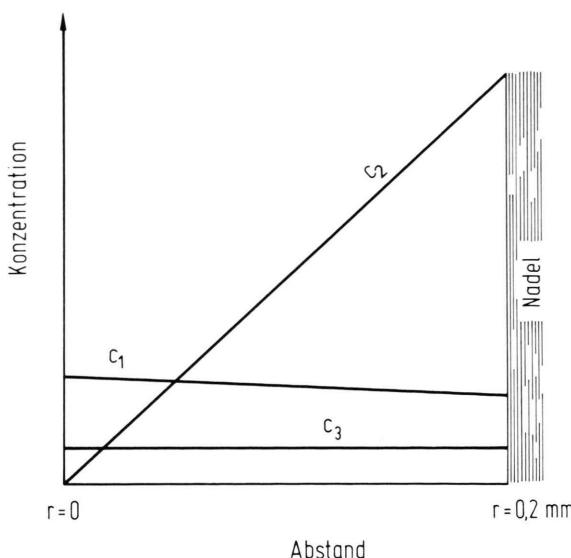


Abb. 5. Schematische Darstellung der Substanzverteilung im Grenzbereich zwischen Nadeloberfläche und Umgebung ( $c_1$ : Ozongradient,  $c_2$ : Terpengradient,  $c_3$ : Produktkonzentration,  $r$ : „inverser“ Abstand zur Nadel).

Zugrunde gelegt wird die Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung, die folgende Umformungen erfährt:

$$-dc_1/dt = k_2 \times c_1 \times c_2 \quad (1)$$

mit  $c_1$  = Ozonkonzentration,

$c_2$  = Terpenkonzentration,

$k_2$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,

$t$  = Reaktionszeit.

Es gilt:

$$c_2 = k \times r + c_2(r=0) \quad (2)$$

mit  $r$  = „inverser“ Abstand zur Nadel, vgl. Abb. 5 (linearer Gradient von  $c_2$ , Ortsvariable statt Reaktionsvariable; da  $c_2(r=0)$  sehr viel kleiner ist als  $c_2(r=0,2 \text{ mm})$ , wird es in der Rechnung vernachlässigt).

$$t = 1/2D \times r^2; dt = D^{-1} \times r dr \quad (3)$$

mit  $D$  = Diffusionskoeffizient von Ozon.

Die Beziehung  $t = 1/2D \times r^2$  ergibt sich aus  $r = (2Dt)^{1/2}$  [5]. Diese Gleichung gibt den mittleren Abstand einer Molekel zur Zeit  $t$  an, bei der Diffusion aus einer punktförmigen Quelle. Für  $r = 0,2 \text{ mm}$  errechnet sich eine Zeit von 1,4 msec (Millisekunden). D.h., die herandiffundierenden Ozonmoleküle sollen die Grenzschicht im Mittel in 1,4 msec durchlaufen. In dieser kurzen Zeit muß die Reaktion

mit den Terpenen erfolgen (in Analogie zu Reaktionen in strömenden Systemen).

Die Umformung von (1) mit (2) und (3) liefert:

$$\begin{aligned} -dc_1/(D^{-1} \times r dr) &= k_2 \times k \times c_1 \times c_2 \\ \text{und } -dc_1/c_1 &= k_2 \times D^{-1} \times r^2 dr \end{aligned}$$

nach der Integration:

$$-\ln c_1/c_1(0) = k_2 \times k \times D^{-1} \times r^3/3 \quad (4)$$

mit  $c_1(0)$  = Konzentration bei  $r = 0$ .

Das Einsetzen der Variablen in Gleichung (4) liefert mit  $k_2 = 2 \times 10^5 \text{ 1 mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  [6] (Durchschnittswert),  $k = 3,6 \times 10^{-8} \text{ mol}^{-1} \text{ } \mu\text{m}^{-1}$  (zwischen  $r = 0$  und  $r = 0,2 \text{ mm}$ , vgl. Abb. 4),  $D$  (Ozon) =  $0,14 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  (abgeleitet von  $\text{CO}_2$ ),  $r = 0,2 \text{ mm}$  einen Wert von  $c_1/c_1(0) = 0,999$

d.h., Ozon reagiert nur zu einem Tausendstel ab. Bei gleichmäßiger Verteilung der Reaktionsprodukte führt dies zu einem Wert von  $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , ausgehend von einer Ozonkonzentration von  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die zu erwartende Menge an Organoperoxiden aus der Reaktion von Ozon mit Terpenen liegt damit, auch unter der unrealistischen Annahme einer 100%igen Ausbeute, weit im ppt-Bereich. Die Ursache für diese geringe Umsetzungsrate liegt einmal in der kurzen Reaktionszeit begründet, zum anderen in der, verglichen mit Radikalreaktionen, niedrigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Für reaktive Spezies, wie OH-Radikale (atmosphärische Konzentration ca.  $10^6$  Teilchen/ $\text{cm}^3$  [7], berechnet sich ein  $c/c(0)$ -Wert von ca.  $10^{-5}$ , mit  $k_2 = 10^9 \text{ 1 mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ , so daß OH-Radikale vor Erreichen der Nadeloberfläche praktisch vollständig abgefangen werden. Dies gilt auch für exponierte Nadeln, am Rand vom Kronenbereich.

## Diskussion

Wegen der Vielzahl der Parameter kann es sich bei der Bestimmung des Reaktionsumsatzes nur um eine Abschätzung handeln. Die in dieser Arbeit vorgenommene Schätzung erfolgte unter der Annahme von günstigen Bedingungen. Im Normalfall, d.h., bei höherer Windgeschwindigkeit und seitlicher Anströmung der Nadeln, sowie geringeren Terpenemissionsraten, wird dieser Wert eher unter als überschritten werden.

Eine vermehrte Erzeugung von Organoperoxiden im Vergleich zum gesamten Kronenbereich ist dem-

zufolge in der oberflächennahen Schicht genausowenig zu erwarten, wie mögliche lokale photochemische Umsetzungen, die wegen der erhöhten Kohlenwasserstoffgehalte (Terpene) zu vermehrter lokaler Produktion von Photoxidantien (Ozon, oder PAN) führen könnte.

(Inwieweit Ozon in der Nadel (Stomatahöhle) oder direkt auf der Nadel mit Terpenen reagiert, kann hier nicht erörtert werden.)

Desweiteren zeigt es sich, daß die von der Pflanze emittierten Terpene gegenüber sehr reaktiven Spezies, wie OH-Radikalen, als Schutzmantel fungieren können, nicht aber gegenüber dem Angriff von Ozon.

### Experimentelle Angaben

Zur Adsorption der Terpene wurde Aktivkohle (0,05–0,1 mm) der Firma Bender-Hobein, Zürich, verwendet.

Die Desorption erfolgte mit  $\text{CS}_2$  p.a. oder *n*-Hexan p.a. (Merck). Zur Herstellung der Probennahme-

röhrchen vergleiche [8]. Über Details zur Technik der Herstellung und Desorption der Aktivkohlekapillaren wird in einer späteren Arbeit berichtet.

Die Trennung und Identifizierung der Terpene wurde gaschromatographisch durchgeführt: HP 5880 A, 25 m 5% Phenylmethylsilicon, 2 ml  $\text{N}_2/\text{min}$ , splitfreie Injektion.

Die Begasungszeit der Fichtennadeln mit Pinen betrug mindestens 15 h (über Nacht). Die Konzentration im Begasungskolben wurde gaschromatographisch bestimmt, durch Überführen einer Probe in *n*-Hexan, mittels einer gasdichten Spritze, Flüssiginjektion.

Für die „umgekehrte“ Gleichgewichtseinstellung, vgl. Abschnitt 2, fanden Septumfläschchen mit 0,3 ml Inhalt Verwendung. Zur Bestimmung des Verlustfaktors wurden begaste Nadeln direkt in die Septumfläschchen überführt und nach einigen Stunden die Terpenkonzentration verglichen. Der Korrekturfaktor betrug ungefähr 0,3 unter den experimentellen Bedingungen.

- [1] R. Guderian, Air Poll. by Photochemical Oxidants, S. 263, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1985.
- [2] G. H. Kohlmaier, H. Bröhl and E. O. Sire, Allg. Forst- und J.-Zeitung **154**, 170 (1984).
- [3] S. Gäb, E. Hellpointner und W. Turner, Nature **313**, 535 (1985).
- [4] D. T. Tingey, M. Manning und L. C. Grothaus, Plant. Physiol. **65**, 797 (1980).
- [5] W. J. Moore und D. O. Hummel, Physikalische Chemie, S. 186, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1976.
- [6] S. Graedel, Reviews of Geophysics and Space Physics **17**, 943 (1979).
- [7] D. G. Hendry und T. Mill, Internationale Arbeitstagung über Prüfmethoden zum photochemischen Abbau, Tagungsband, S. 38, Umweltbundesamt Berlin (1980).
- [8] VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd. 5, VDI 3482, Blatt 4.