

db

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
S
74

Proefstation voor de Groenten- en Fruitteelt Onder Glas, Naaldwijk

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION voor de GROENTEN- en
FRUITTEELT onder GLAS te NAALDWIJK

159

EEN LITERATUURSTUDIE, BETREFFENDE ETHYLEEN

W.H. van Solingen- van den Berg

Naaldwijk, december 1976

Intern Rapport no. 6

2235009

A
2
S
94

213

Handboek no.
8375

Een literatuurstudie, betreffende ethyleen

W.H. van Solingen- van den Berg

Naaldwijk, december 1976

Intern Rapport No. 6

<u>Inhoud:</u>	<u>Pagina</u>
Inleiding	1
Chemische en fysische eigenschappen van ethyleen	1
Giftigheid van ethyleen	1
Herkomst van ethyleen: Natuurlijke bronnen	2
Kunstmatige bronnen	3
Ethyleenconcentratie in de atmosfeer	4
Analysemethoden	6
Productie van ethyleen door en invloed van ethyleen op tuinbouwprodukten	7
Invloed van ethyleen op planten	9
Samenvatting	11

Inleiding

Vanwege een toenemende interesse, betreffende de invloed van ethyleen, is er behoefte aan de ontwikkeling van een goed bruikbare analysemethode. Teneinde enig inzicht te verkrijgen over de verbinding ethyleen, de werking van ethyleen en de mogelijke analysemethoden is een beperkte literatuurstudie uitgevoerd.

Chemische en fysische eigenschappen van ethyleen

Ethyleen (etheen) is een onverzadigde koolwaterstof. Ethyleen vormt de eerste term van de homologe reeks der alkenen of olefinen. Tussen de twee C-atomen komt een dubbele binding voor. De chemische formule van ethyleen is C_2H_4 en het molecuulgewicht is 28.06. Ethyleen is de oude naam, welke het meest bekend is en daarom in dit verslag is gebruikt.

Ethyleen is een kleurloos gas met een zoete etherachtige geur. Het bevriest bij $-181^{\circ}C$, smelt bij $-169^{\circ}C$ en kookt bij $-103^{\circ}C$. Ethyleen is ongeveer vijfmaal meer oplosbaar in water dan zuurstof.

Giftigheid van ethyleen

Istas en Alaerts (1975) concluderen op grond van gegevens uit de literatuur, dat concentraties in de lucht van 1.000 tot 5.500 ppm C_2H_4 , welke men in de natuur niet aantreft, nog als onschadelijk voor de mens worden beschouwd. Op de dieren zou zelfs 1% ethyleen in de lucht geen merkbare effecten uitoefenen. In tegenstelling hiermee is ethyleen een zeer fytotoxische stof, voor gevoelige planten, waardoor reeds schade kan optreden bij concentraties in de orde van enkele ppb. Het behoort tot de meest fytotoxische verbindingen van de olefinenreeks. In vergelijking met acetyleen en propyleen is het respectievelijk ongeveer honderd- en duizendmaal meer schadelijk voor de planten. Meer gegevens over ethyleenschade op planten worden gegeven onder: Invloed van ethyleen op planten.

Abeles (1973) geeft voor ethyleeninvloed in het algemeen aan: geen effect bij 0.001-0.01 ppm, soms effect bij 0.01 en 0.1 ppm, half-maximaal effect bij 0.1-1 ppm en verzadiging bij 1-10 ppm. Met verzadiging bedoelt de auteur waarschijnlijk, dat er altijd schade is bij 1-10 ppm.

Herkomst van ethyleen

Natuurlijke bronnen:

1. Planten

Planten zijn waarschijnlijk de grootste natuurlijke ethyleenbronnen. Het wordt zowel door bladeren, stengels, bloemen als door zaad, fruit, wortels en knollen voortgebracht. Abeles (1973) vermeldt voor de V.S. een produktie van 2×10^4 ton ethyleen per jaar door de vegetatie.

2. Grond

Gronden onder anaerobe omstandigheden kunnen een bron zijn van ethyleen. Smith & Restall (1971) concluderen, dat het ethyleen wordt geproduceerd door bacteriën.

Deze produktie van ethyleen wordt beïnvloed door de vochtigheid van de grond en door de plantengroei. In anaerobe gronden werden gehalten tot meer dan 20 ppm C_2H_4 gevonden. In zandgrond zijn de laagste en in veen de hoogste C_2H_4 -gehalten gevonden. Behalve ethyleen en methaan, welke in alle gevallen in anaerobe gronden gevonden werden, werd meestal ook ethaan, propaan, propyleen, butaan en buteen gevonden. Er werd geen acetyleen gevonden.

Abeles (1973) haalt voor anaerobe gronden uit de literatuur waarden aan tot 10 ppm C_2H_4 , evenals het voorkomen van methaan, ethaan en propaan.

In gronden onder aerobe omstandigheden geeft hij waarden aan van 0.07 ppm, aan de oppervlakte, tot 0.14 ppm, op een diepte van 60 cm.

Natuurlijke/Kunstmatige bron

1. Bosbranden

De rook van bosbranden bevat veel koolwaterstoffen, waarvan een gedeelte ethyleen is. Brandende vegetatie kan dus plaatselijk hoge ethyleenconcentraties veroorzaken. Hiervan wordt wel gebruik gemaakt door ananas- en mangotelers. Door het stoken van vuren langs de velden wordt de bloei versneld. (Abeles, 1973)

Kunstmatige bronnen

1. Uitlaatgassen van verbrandingsmotoren.

Verbrandingsmotoren met name die van het gemotoriseerd wegverkeer vormen een belangrijke, misschien wel de belangrijkste kunstmatige C_2H_4 -bron.

Abeles (1973) vermeldt, dat autouitlaatgassen voor 0.6% uit koolwaterstoffen bestaan. De belangrijkste koolwaterstof-fracties zijn: 27% acetyleen, 20% ethyleen, 8% propaan, 7% butaan en 5% toluen.

Hij vermeldt tevens, dat autouitlaatgassen een ethyleengehalte bezitten variërend van 100 - 400 ppm.

Noort (1975) noemt gehalten van ca. 500 ppm C_2H_4 , naast 100 ppm CO en 0.1 ppm NO_2 . Elders in de literatuur wordt een ethyleenconcentratie van 500 - 1.000 ppm genoemd in uitlaatgassen van ontploffingsmotoren en 50 ppm in uitlaatgassen van dieselmotoren (Istas & Alaerts, 1975).

2. Industrie

Ook de industrie is een zeer belangrijke luchtvervuiler door ethyleen. Bijvoorbeeld, de ethyleen verwerkende industrie: synthese van ethanol, ethyleenverbindingen (oxide, glycol, chloride, dichloride) styreen, lineaire alcoholen, plastics etc.; de ethyleen producerende industrie: kraken van petroleumfracties en aardgas; droge destillatie van vele organische produkten: cokesovens (Istas & Alaerts, 1975). Volgens Noort (1975) kan rondom polyethyleenfabrieken de omgevingslucht verontreinigd worden door C_2H_4 in concentraties variërend van 0.03 - 3 ppm, terwijl de invloed van ethyleen op de vegetatie tot op 3 km afstand nog merkbaar is.

3. Tuinbouw

Verwarmingsketels op tuinbouwbedrijven kunnen een bron van ethyleen zijn bij onjuiste afstelling van de brander. De verhouding tussen aardgas en lucht bepaalt voor het grootste deel de volledigheid van de verbranding. Indien lucht in een zekere overmaat aanwezig is, zal het gas volledig verbranden. De verbrandingsgassen bestaan na volledige verbranding uit componenten als N_2 , CO_2 , H_2O en O_2 . Een te kleine hoeveelheid lucht veroorzaakt een onvolledige verbranding; in de verbrandingsgassen zijn dan verbindingen als koolmonoxyde en ethyleen aanwezig (Anonymus, 1975).

4. Laboratoria

Bronnen van ethyleen, die afwijkingen bij laboratoriumproeven kunnen veroorzaken zijn: rubber, fluorescerend licht en agar media. (Abeles, 1973)

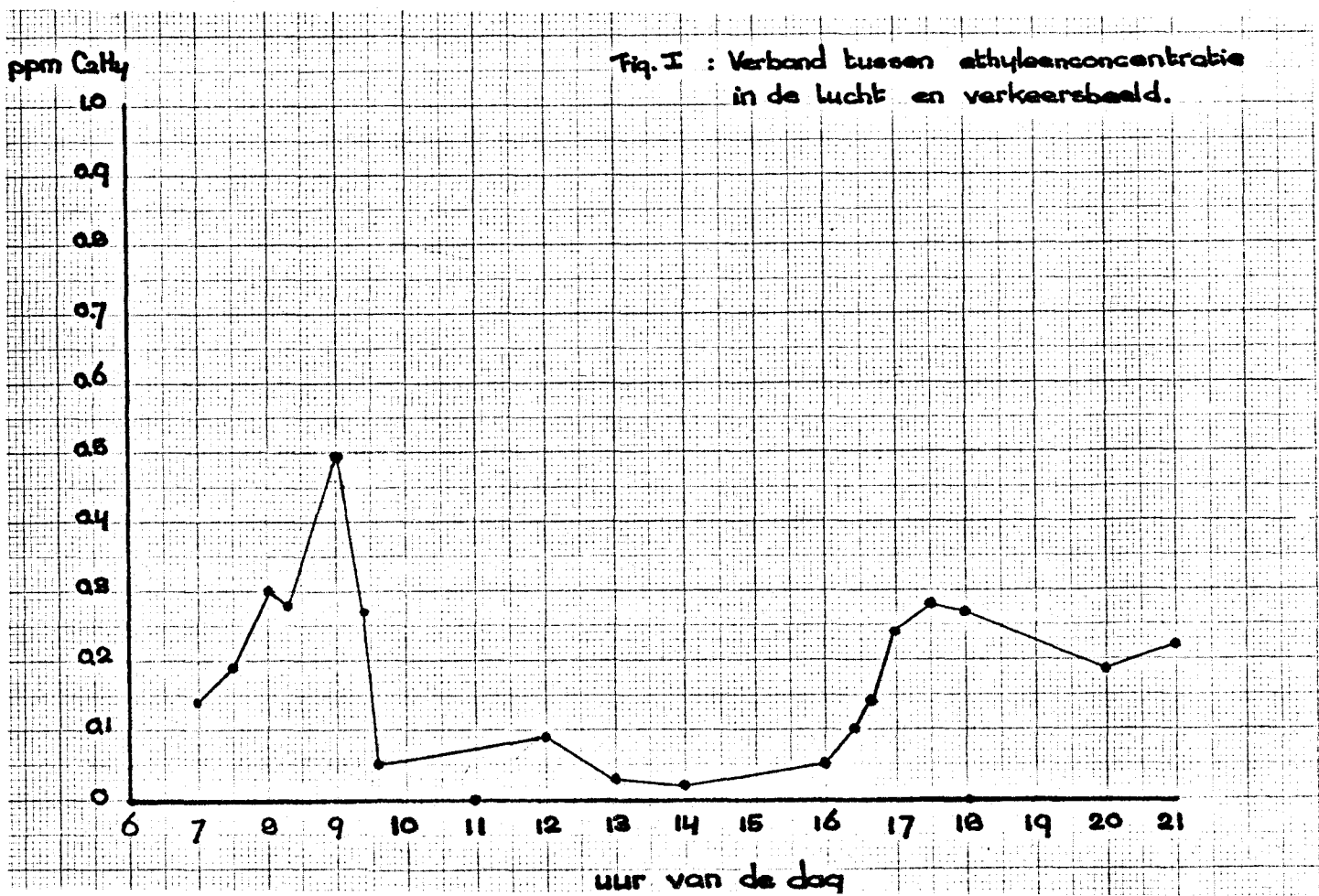
5. Tabaksrook

Noort (1975) constateerde het voorkomen van ethyleen in tabaksrook.

Ethyleenconcentratie in de atmosfeer

De ethyleenconcentratie in de lucht is afhankelijk van de plaats, de tijd van de dag en het weer. Lage ethyleengehalten komen voor in landelijke omgeving en in dorpen. In de V.S. zijn waarden van 3 - 5 ppb C_2H_4 gevonden in verlaten streken. In tegenstelling daarmee bevatte de lucht in San Francisco gemiddeld circa 50 ppb C_2H_4 . Een ongewoon hoge waarde van 500 ppb werd gemeld voor Pasadena. Voor het omliggende gebied zijn lagere maximale waarden gevonden, bijvoorbeeld 30 ppb. Een dergelijk verschil tussen twee niet ver van elkaar liggende gebieden is gevonden aan de oostkust van de V.S.

In Pasadena is gedurende een dag regelmatig het ethyleengehalte bepaald. Hieruit bleek dat de ethyleenconcentratie overeenkomst vertoonde met het verkeersbeeld (zie Figuur I). Zoals blijkt uit Figuur I wordt tijdens het ochtendspitsuur de hoogste ethyleenconcentratie van 0.5 ppm bereikt. (Abeles, 1973)



Elders in de literatuur (Noort, 1975) worden ethyleengehalten geconstateerd tot 0.1 ppm in de lucht bij drukke verkeersknooppunten met de vermelding, dat dit 20 à 100 maal zoveel is als in verkeersarme streken wordt aangetroffen.

Wat betreft de samenhang weersomstandigheden/ethyleenconcentratie haalt Abeles (1973) uit de literatuur het volgende aan:

Ophoping van ethyleen gedurende de nacht ontstaat als een gevolg van koelere luchtlagen op de grond, waarin verontreinigingen blijven hangen. 's Morgens ontstaat door het zonlicht meer beweging in de lucht met als gevolg lagere ethyleengehalten. Vermeld wordt, dat in heldere koude nachten in San Francisco het ethyleengehalte hoger was dan gedurende de dag, terwijl het tegenovergestelde gold, wanneer het winderig of regenachtig was. In de wintermaanden was er meer ethyleenophoping dan 's zomers.

Over metingen van de ethyleenconcentratie in de lucht in Nederland is weinig informatie in de literatuur gevonden. De reeds genoemde ethyleenconcentratie tot 0.1 ppm bij verkeersknooppunten is ontleend aan een Nederlandse publikatie (Noort, 1975), maar het is niet duidelijk of deze metingen in Nederland zijn uitgevoerd.

Jeltes & Burghardt (1972) constateerden bij koolwaterstofmetingen in de Delftse atmosfeer bij de meeste weersomstandigheden voor C_1 tot en met C_5 -koolwaterstoffen concentraties kleiner dan 0.02 ppm per component met soms uitschieters voor een enkele component, met name ethyleen en propaan. Voor methaan werden concentraties tussen 1 en 5 ppm gevonden. Bij meteorologische condities, waarbij smog kan optreden, werd door Jeltes & Burghardt geconstateerd dat voor meerdere componenten de concentraties boven de 0.02 ppm stijgen.

Istas & Alaerts (1975) halen uit de literatuur gegevens aan over metingen van de ethyleenconcentratie in het havengebied van Antwerpen, in de omgeving van de petrochemische industrie en tijdens het overtanken van ethyleen uit schepen.

Uit de metingen bleek, dat de gemiddelde concentratie in de landbouwstreek op ongeveer 5 km van de emissiebronnen beneden de 50 ppb C_2H_4 lag. Er werden nochtans enkele pieken boven 0.5 ppm genoteerd.

Als gevolg van de genoemde vele ethyleenbronnen zou het logisch lijken, dat de ethyleenconcentratie in de atmosfeer vrij hoog zou zijn en ook in de loop der jaren steeds zou toenemen. De gemiddelde concentratie van ethyleen in de atmosfeer wordt door Abeles (1973) aangegeven als kleiner dan 5 ppb en er zijn geen aanwijzingen, dat deze concentratie oploopt. Naar aanleiding van deze gegevens rijst de vraag: "Waar blijft het geproduceerde ethyleen?"

Momenteel zijn er drie mechanismen bekend, waardoor afbraak van het ethyleen plaatsvindt, deze zijn: oxidatie door ozon, fotolyse met stikstofoxyden en door microbiologische degradatie in de grond. (Abeles, 1973; Ista & Alaerts, 1975).

Analysemethoden

Abeles (1973) haalt uit de literatuur diverse methoden aan voor de bepaling van het ethyleengehalte. Hij noemt de bepaling van ethyleen door middel van gaschromatografie, waarbij voor detectie gebruik wordt gemaakt van een vlamionisatiedetector, de eenvoudigste, meest accurate en gevoeligste methode. Hij constateert een gevoeligheid van 0.005 ppm C_2H_4 bij 2 ml-monsters.

Ook in een publikatie van Jeltens & Burghardt (1972) wordt de voorkeur gegeven aan de gaschromatografische techniek voor de gehaltebepaling van koolwaterstoffen. Beiden noemen tevens nog verschillende andere analysemethoden. Methoden, welke door beiden worden vermeld zijn: bromocoulometrie (meting van koolwaterstoffen met dubbele bindingen) en infraroodspectrofotometrie (meting van CH_2/CH_3 -groepen).

Abeles (1973) geeft voor de bromocoulometrische methode een gevoeligheid aan van 0.5 ppm C_2H_4 en voor de infraroodmethode 41 ppm bij een 100 ml-monster.

Ista & Alaerts (1973) constateren eveneens, dat voor ethyleenbepaling de gaschromatografische techniek de aantrekkelijkste is.

Produktie van ethyleen door en invloed van ethyleen op tuinbouw- produkten

Ethyleen wordt geproduceerd door alle plantaardige weefsels. In een publikatie van Van Uffelen (1974) wordt voor komkommers bij 13°C een produktie van 0,35 $\mu\text{l C}_2\text{H}_4/\text{kg}$ per dag genoemd. Voor tomaten wordt een produktie van 130 μl , voor meloenen 800 en voor appels 13.000 $\mu\text{l C}_2\text{H}_4/\text{kg}$ per dag vermeld. Normaal is de produktie van ethyleen zo gering, dat het geen merkbare veranderingen aan planten of plantdelen veroorzaakt. Dit verandert echter bijvoorbeeld bij een vrucht, als deze in de overgangsfase komt van onrijp naar rijp.

Dan beginnen een aantal karakteristieke biochemische processen op gang te komen, die de vrucht rijp en eetbaar maken. Dit gaat onder meer gepaard met een verhoogde produktie van ethyleen, waardoor de rijping weer wordt gestimuleerd. Tijdens het rijpingsproces wordt onder andere het chlorofyl in de schil afgebroken, waardoor de groene kleur verdwijnt en plaats maakt voor de gele kleur. Tevens werkt ethyleen indirect mee aan het zachter worden van de vruchtpulp en stimuleert het de voortgang van het rijpingsproces in het algemeen. (Duvekot, 1975)

Abeles (1973) vermeldt over de rol van ethyleen bij het rijpingsproces het volgende. Ethyleen is een rijpingshormoon, namelijk een stof geproduceerd door onder andere vruchten, die een speciale biologische werking uitoefent ter versnelling van het rijpingsproces. Verwijdering van het gevormde ethyleen zal de rijping van de meeste vruchten vertragen. Rijping kan vermoedelijk niet plaatsvinden zonder behulp van ethyleen. Aan de andere kant is er geen reden aan te nemen, dat het rijpingsproces wordt beïnvloed door ethyleen alleen. Abeles haalt uit de literatuur aan, dat de vruchten niet rijpten bij hoge CO_2 -concentraties en lage O_2 -gehaltes. Tevens werd geconstateerd, dat de aanwezigheid van verbrandingsgassen de kleuring van vruchten versnelden. Bij scheiding van de verbrandingsgassen werd geconstateerd, dat onverzadigde gasvormige verbindingen meer effectief zijn bij rijping dan verzadigde en dat ethyleen effectiever is dan acetyleen.

Verder haalt Abeles nog aan, dat ethyleen geen invloed had op de rijping van aardbeien. Wat aardbeien betreft, werd geconstateerd, dat CO₂ de kleurontwikkeling deed toenemen.

Van de invloed van ethyleen op het rijpingsproces wordt een dankbaar gebruik gemaakt, bijvoorbeeld bij de bewaring van bananen en citrusvruchten.

In speciale "degreening"- en rijpingskamers wordt bij temperaturen tussen 15° en 30°C en een relatieve luchtvochtigheid van 85% of hoger ethyleen toegevoegd in concentraties, die variëren van 1 tot 10 ppm. Door bepaalde combinaties van temperatuur en ethyleenconcentratie te kiezen, kan dan een langzame of snelle verdwijning van de groene kleur verkregen worden. (Duvekot, 1975) Abeles (1973) vermeldt, dat pas geoogste bananen ongeveer 0.1 ppm C₂H₄ bevatten en dat concentraties van 0.1 ppm C₂H₄ of hoger moeten worden toegevoegd om het rijpingsproces te bevorderen.

De invloed van ethyleen op bananen kan erg snel merkbaar zijn, soms in minder dan een uur. Bewaring bij hoge CO₂- en lage O₂-concentraties wordt toegepast om desgewenst de rijping van bananen te vertragen.

Wat citrusvruchten betreft vermeldt Abeles, dat het commerciële gebruik van ethyleen is beperkt tot het ontgroenen van de schil om de vrucht wat aantrekkelijker voor de verkoop te maken.

Een ongunstige invloed van ethyleen wordt ervaren tijdens de handelsketen van tal van tuinbouwprodukten. De produkten worden geoogst in een stadium tussen onrijp en rijp. Dan ontstaat een verhoogde ethyleenproduktie. Indien de produkten worden opgeslagen zal het ethyleengehalte in veilinghal, transportmiddel etc. nogal oplopen. Duvekot vermeldt, dat in tomatenhallen van veilingen ethyleengehalten werden gevonden variërend van 0.11 tot 0.20 ppm, op een bloemenveiling 0.02 ppm, in een kleine koelcel 0.38 ppm en in een met tomaten geladen exportwagen 2 ppm en hoger.

Aangezien een vrucht in de overgangsfase van onrijp naar rijp slechts hele kleine hoeveelheden ethyleen, in de orde van 0.1 ppm nodig heeft om tot rijping te worden aangezet, blijkt dat onder praktijkomstandigheden veel produkten tot rijping worden gestimuleerd.

Van Uffelen (1974) behandelt het probleem van het gezamenlijk opslaan van tomaten en komkommers. Het door de tomaten geproduceerde ethyleen veroorzaakt dan te snelle vergeling van de komkommers. Van Uffelen constateert, dat een concentratie van 0.3 ppm ethyleen gedurende 5 dagen bij de komkommers al een versnelling van de vergeling veroorzaakt.

Hanan (1973) spreekt over ethyleenschade bij anjers, die zich pas manifesteert bij het vaasleven door een kortere levensduur van de bloem in vergelijking met anjers, die niet met ethyleen in aanraking zijn geweest.

Noort (1975) haalt uit de literatuur gegevens aan over het effect van ethyleen op afgesneden anjers. Hij vermeldt onder andere het zich sluiten van afgesneden anjerbloemen door een te hoge ethyleenconcentratie en een verkorte levensduur. Ook hij constateert, dat de gevolgen van de ethyleenschade meestal pas merkbaar worden tijdens het vaasleven.

Wat betreft ethyleenschade bij andere bloemsoorten haalt Noort (1975) het volgende aan: Anjer is van de sierteeltgewassen, na bijvoorbeeld orchidee, roos, zinnia en leeuwebek het gevoeligst voor ethyleen, terwijl bijvoorbeeld dahlia, vergeetmijnietje, lobelia en viooltje resistenter zijn tegen de schadelijke invloed van ethyleen.

Invloed van ethyleen op planten

Ethyleen dringt in de plant via de bladschijf, de bladsteel of de stengel. In tegenstelling met de meeste fytotoxische gassen, die onomkeerbare en onmiddellijke weefselschade veroorzaken, beschadigt ethyleen de plant niet rechtstreeks doch interfereert met de normale werking van de hormonen en groeiregulatoren. Dit ingrijpen in de normale groeicyclus van de plant veroorzaakt morfogenetische en fysiologische veranderingen in de weefsels. In lichte gevallen van ethyleenschade kunnen de symptomen na stopzetting van de verontreiniging volledig verdwijnen en herstelt de plant zich vrijwel geheel zonder merkbare bladschade, doch kunnen er blijvende gevolgen zijn voor de bloemen en ook voor de opbrengst.

De symptomen, die de uitwerking van ethyleen kenmerken verschille naargelang de soort, de variëteit en in het bijzonder het ontwikkelingsstadium. Verder spelen de klimaatomstandigheden een rol en uiteraard de concentratie en duur van de begassing. Typische symptomen in het algemeen zijn: versnelde kieming van het zaad, remming van de lengtegroei, stimulering van uitspreiding in zijwaartse groei, epinastie (bladeren, scheuten), afvallen van bladeren, knoppen en bloemen, onregelmatig openen en verwelken van bloemen, vroegtijdig verouderen van bladeren en bloemen, zwellingen en verdikkingen van stengels en bladstelen, bladrol, verbleken van het chlorofyl, versnelde kleuring en rijping van vruchten.

De fytotoxiciteit van ethyleen is soms ook afhankelijk van de temperatuur.

Aldus vallen na 24 uur begassen bij 20°C met 10 ppm ethyleen bloembladeren van de roos af; eenzelfde begassing uitgevoerd bij 10°C veroorzaakt geen schade. Zelfs met concentraties van 40 ppm C₂H₄, gedurende 168 uur bij 5°C reageert de bloem niet.

Over het algemeen zijn bloemenculturen gevoeliger voor ethyleen dan andere tuin- en landbouwplanten. (Istas & Alaerts 1973, 1975 ; Noort 1975)

Tenslotte moet nog worden vermeld, dat ethyleenbegassing wordt toegepast om de bloei te bevorderen van o.a. mango's, ananas en bromelia. (Abeles, 1973)

Betreffende ethyleenproductie van vegetatie in het algemeen, haalt Abeles (1973) uit de literatuur aan, dat er een verhoogde productie van ethyleen is in beschadigde of afstervende cellen. Ook andere "stress"-verschijnselen, bijvoorbeeld temperatuur, water, straling, mechanisch effecten (b.v. wind, druk) en ziekten geven een verhoogde ethyleenproducten.

Samenvatting

Door middel van een beperkte literatuurstudie is getracht een algemeen beeld te schetsen betreffende ethyleen.

Behandeld zijn onderwerpen als: eigenschappen van ethyleen, giftigheid, bronnen van ethyleen, de concentratie in de atmosfeer, analysemethoden, en de invloed op de vegetatie. Ethyleen kan zowel een gunstige invloed als een schadelijke uitwerking hebben op het gewas. Voor mens en dier is ethyleen niet toxisch.

Gezien de gemiddelde C_2H_4 -concentratie in de atmosfeer zal meestal geen C_2H_4 -invloed merkbaar zijn, tenzij ethyleenbronnen van welke aard dan ook aanwezig zijn.

Als meest geschikte bepalingmethode komt in deze studie de gaschromatografische techniek naar voren.

Literatuur

Abeles F.B.

Ethylene in plant biology

Academic press, New York and London, 1973, 302 pp

Anonymus

Stoken en CO₂ doseren in de tuinbouw

Een publikatie van de N.V. Nederlandse Gasunie, Groningen, 1975, 27 pp

Duvekot W.S.

Ethyleen en zijn werking op tuinbouwprodukten

De tuinderij, 15 (1975) no. 6 (25 maart) 60-61

Hanan J.J.

Ethylene dosages in Denver and marketability of cut-flower carnations

J. Air Poll. Control Assoc. 23 (1973) 522-524

Istas J.R. & Alaerts G.

Invloed van ethyleen op planten

Landbouwtijdschrift, 2 (1973) 375-389

Istas J.R. & Alaerts G.

Uitwerking van ethyleen op planten

Agricultura 23 (1975) 17-27

Jeltes R. & Burghardt E.

Automatische GC-meting met een C₁-C₅ monitor

Chem. Weekbl. 68 (1972) 32/33 (18 aug) 16-19

Noort A.J. van

Literatuurrapport: De invloed van ethyleen op anjer

Inst. Pl. Ziekt. Onderz., Wageningen, 1975, 10 pp

Smith K.A. & Restall S.W.F.

The occurrence of ethylene in anaerobic soil

J. Soil Sci. 22 (1971) 430-443

Uffelen J.A.M. van

Ethyleen werkt snelle vergeling in de hand

De tuinderij, 14 (1974) no. 5 (26 febr.) 16-17