

NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR 62/78
REFERANSE: 23478
DATO: DESEMBER 1978

INNLEDENDE UNDERSØKELSE AV
HYDROKARBONER FRA SKOG

AV

J. SCHJOLDAGER OG B.M. WATHNE

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

| <u>INNHALDSFORTEGNELSE</u> | Side |
|--|------|
| SAMMENDRAG | 5 |
| 1 INNLEDNING | 7 |
| 1.1 Globale utslipp | 7 |
| 1.2 Utslipp fra de enkelte treslag | 8 |
| 1.3 Formålet med prosjektet | 8 |
| 2 MÅLINGER AV TERPENER OG ISOPREN | 9 |
| 2.1 Tidligere målinger | 9 |
| 2.2 Målinger i august 1978 | 10 |
| 3 ESTIMAT AV UTSLIPP | 12 |
| 4 DISKUSJON OG KONKLUSJON | 17 |
| 5 REFERANSELISTE | 18 |
| | |
| VEDLEGG A | 21 |
| VEDLEGG B | 25 |
| VEDLEGG C | 29 |

SAMMENDRAG

Målinger av terpenener i et barskogsområde i Gjerdrum viste forekomst av α -pinen, β -pinen, kamfen og spor av p-cymen og limonen. Kvantitativ bestemmelse av α -pinen og β -pinen ble foretatt i tre prøver. Konsentrasjonen av terpenener varierte fra $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ til $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i de tre prøvene. Dette er terpenkonsentrasjoner av samme størrelsesorden som tidligere er målt i USA. Det ble ikke funnet spor av isopren. Det er behov for flere målinger og utvikling av bedre utstyr.

På bakgrunn av data fra litteraturen har en søkt å anslå utslipp av terpenener fra barskoger. For eldre skog har en antatt et midlere utslipp på $750\text{-}1500 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ ved vanlige sommertemperaturer på Østlandet ($15\text{-}20^\circ\text{C}$), men det må understrekes at datagrunnlaget er svært spinkelt.

INNLEDENDE UNDERSØKELSE AV HYDROKARBONER FRA SKOG

1 INNLEDNING

1.1 Globale utslipp

Det er velkjent at det skjer naturlige utslipp til luft av hydrokarboner fra en rekke treslag. En viktig gruppe av stoffer er terpener med bruttoformel $C_{10}H_{16}$. Et annet hydrokarbon som slippes ut fra visse treslag, er isopren (C_5H_8). Både isopren og terpener er umettede forbindelser, dvs. de inneholder dobbeltbindinger. Isopren og en del av de viktigste terpenene er kort omtalt i vedlegg A.

På global basis er det anslått at det naturlige utslippet av hydrokarboner fra skog er svært stort. Went (1) anslo i 1960 det globale utslippet av terpener til 160 Tg/år. (1 Tg = $10^{12}g = 10^6$ tonn = 1 Mtonn.) Andre estimater har også vært gjort, og en del av disse er gjengitt i tabell 1. Estimateret i tabell 1 fra Research Triangle Institute (4) omfatter alle organiske stoffer, ikke bare terpener. Det hersker ennå atskillig usikkerhet om det globale, naturlige utslippet til luft av terpener og andre organiske stoffer.

Tabell 1: Estimater av naturlige utslipp av terpener til luft på global basis.

| Referanse | År | Globalt utslipp Tg/år |
|------------------------------------|------|--------------------------|
| Went (1) | 1960 | 160 |
| Rasmussen og Went (2) | 1965 | 390 |
| Robinson og Robbins (3) | 1968 | 440 |
| Research Triangle Institute (4) | 1974 | 3600-11000* |
| Zimmerman et al. (5) | 1978 | 540 |

* Dette estimatet inkluderer alle organiske stoffer, ikke bare terpener.

Det globale, antropogene (ikke-naturlige) utslippet av hydrokarboner ble anslått til 80 Tg/år for 1965 av Robinson og Robbins (3). Ca 40% av disse utslippene var i USA (6). Siden slutten av 1960-tallet har utslippene av hydrokarboner i USA ikke økt, men utslippene i resten av verden har økt. Hvis en antar at utslippene utenfor USA har økt med 5% pr. år, ville det globale, antropogene utslippet ha økt til ca 110 Tg/år i 1977. Dette tallet er selvsagt usikkert. Det er imidlertid sannsynlig at på global basis er den naturlige atmosfæriske produksjonen av hydrokarboner langt større enn den antropogene.

1.2 Utslipp fra de enkelte treslag

Rasmussen (7,8) har undersøkt utslipp fra en rekke treslag typiske for den amerikanske østkysten og vestkysten. De fleste av disse trærne vokser imidlertid ikke i Norge. Av norske treslag er gran og furu de viktigste for utslipp til luft av hydrokarboner. Utslipp av terpener skjer både fra gran og furu, mens ingen furuarter slipper ut isopren. Isopren slippes ut fra amerikanske granarter, men ikke fra norsk gran (*Picea abies*).

1.3 Formålet med prosjektet

Formålet med dette prosjektet har vært å foreta noen innledende målinger av hydrokarboner, og å anslå grovt hvilke utslipp en kan regne med som typiske i norske skogsområder. Bestemmelse av hydrokarboner fra naturlige kilder har interesse på grunn av diskusjonen om disse stoffenes mulige bidrag til fotokjemisk oksydantdannelse (9).

Både tidsrammen og den økonomiske rammen har vært svært begrenset. En har stort sett basert seg på prøvetakingsutstyr allerede tilgjengelig på NILU. Prøvetakingsutstyret er nærmere beskrevet i vedlegg B.

Prøvene er analysert ved hjelp av gasskromatograf med flammeionisasjonsdetektor. En har hatt mulighet til å undersøke følgende stoffer: isopren, α -pinen, β -pinen, limonen, kamfen og p-cymen. Analysemetodene er nærmere beskrevet i vedlegg C.

Prosjektet er utført på oppdrag fra Statens forurensnings-tilsyn (SFT). Prøvetakingen ble foretatt av ingeniør R. Dreiem, NILU.

2 MÅLINGER AV TERPENER OG ISOPREN

2.1 Tidligere målinger

Det er funnet forholdsvis lite litteratur som omhandler målinger av terpener og isopren i uteluft. I tabell 2 er det satt opp noen verdier og referanser som er aktuelle.

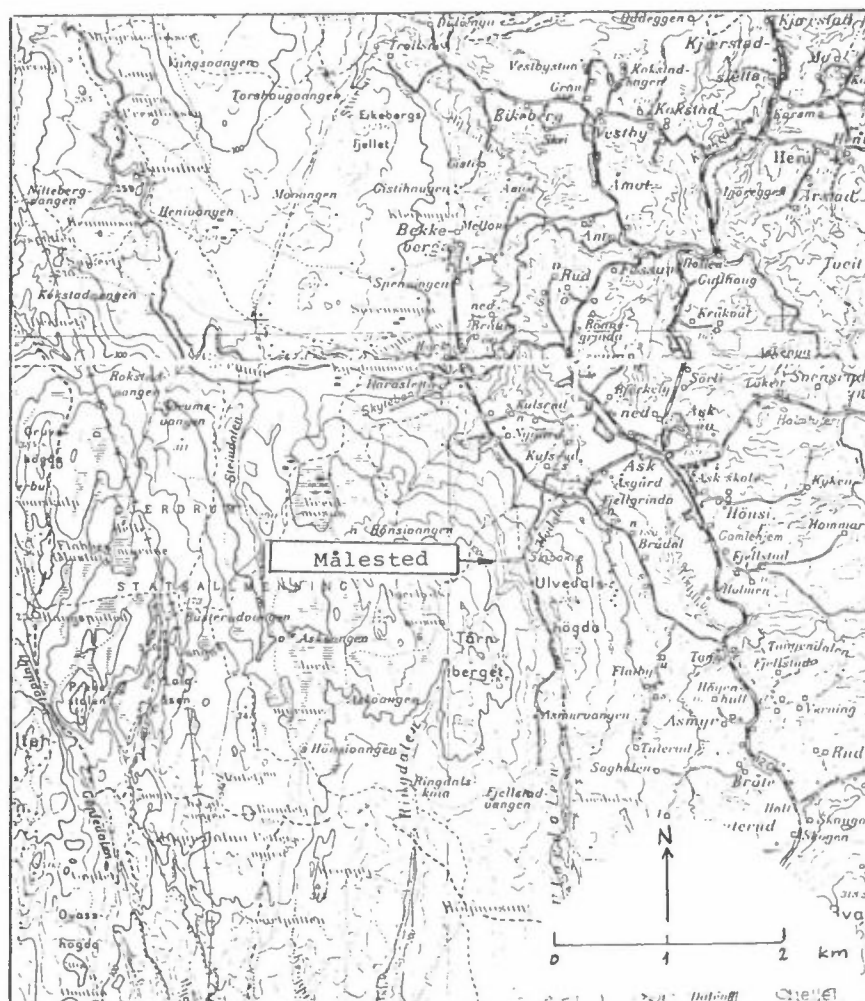
Tabell 2: Tidligere målinger av terpener og isopren.

| Komponent | Konsentrasjon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Sted | Referanse |
|---------------------|--|----------------|--------------------------|
| α -pinen | 48 | North Carolina | Lonneman (10) |
| β -pinen | 11 | | |
| myrcen | 2 | | |
| Δ -caren | 3 | | |
| α -pinen | 2 | Idaho | Holdren og Westberg (11) |
| β -pinen | 2 | | |
| Δ -caren | <0.5 | | |
| limonen | 2 | | |
| Terpener totalt | 10-45 | New York | Coffey og Westberg (9) |
| Terpener totalt | 2-20 | | |
| Isopren | 1-65 | Panama | Rasmussen (8) |
| Isopren+cyklopentan | 0.3-15 | Florida | Lonneman et al. (12) |

Verdiene for terpenene stammer fra barskogsområder, mens Rasmussens isoprenkonsentrasjoner er målt i et område med mangotrær (8). Lonneman *et al.* (12) har målt isopren og cyklopentan i et citrustre-område. Det er angitt i litteraturen at furu og norsk gran ikke slipper ut isopren (8). Skal en ha muligheter for å registrere isoprenkonsentrasjoner i uteluft i Norge, må en derfor benytte et løvskogområde til prøvetaking. En kjenner imidlertid ikke til om norske løvtreslag slipper ut isopren.

2.2 Målinger i august 1978

Målingene ble foretatt i Gjerdrum, ca 2 km sørvest for Ask. Målestedet er vist på kartet i figur 1. Stedet ligger på øst-siden av Romeriksåsene, ca 25 km nordøst for Oslo. I vest og sør er det store skogsområder, vesentlig gran. I øst er det barskog i ca 1 km og deretter vesentlig jordbruksområder. Prøvene ble tatt 2 m over bakken.



Figur 1: Kart over målestedet.

Det ble tatt tre prøver for analyse av isopren uten at det var mulig å påvise isopren i noen av dem. Deteksjonsgrensen er beregnet til ca 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Det ble tatt tre prøver for kvantitativ bestemmelse av de viktigste terpenene. Vaskeflasker med heksan ble benyttet som absorpsjonsmedium. Det ble registrert α -pinen, β -pinen og spor av limonen. Resultatene er satt opp i tabell 3.

Tabell 3: Måleresultater for terpenener. Prøvene er tatt i Gjerdrum august 1978.

I tabellen betyr - at komponentene ikke er detektert ved analysen.

| Prøve | Komponent | Konsentrasjon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
|---------------------------------------|-----------------|--|
| Prøve 1 16.8.1978 kl. 1245-1315 | α -pinen | 7 |
| | kamfen | - |
| | β -pinen | 2 |
| | p-cymen | - |
| | limonen | - |
| | Terpener totalt | 9 |
| Prøve 2 23.8.1978 kl. 1330-1445 | α -pinen | 10 |
| | kamfen | - |
| | β -pinen | 4 |
| | p-cymen | - |
| | limonen | spor |
| | Terpener totalt | 14 |
| Prøve 3 23.8.1978 kl. 1330-1445 | α -pinen | 11 |
| | kamfen | - |
| | β -pinen | 13 |
| | p-cymen | - |
| | limonen | - |
| | Terpener totalt | 24 |

Den 16.8 kl 13 var det på Gardermoen laber bris fra sør, og temperaturen var 18.1°C. Den 23.8 kl 13 var det på Gardermoen laber bris fra vest, og temperaturen var 18.3°C.

Prøve 2 og 3 ble tatt parallelt over samme tidsrom. Det framgår av tabell 3 at det var relativt stort avvik i terpenkonsentrasjon mellom de to prøvene. På grunn av visse uregelmessigheter ved luftgjennomgangen i apparaturen anses usikkerheten i prøve 3 større enn i prøve 2. Den totale usikkerheten ved prøvetaking og analyse kan anslås til ± 30% for alle prøvene.

Det ble også gjort forsøk med prøvetaking av terpenener over et lengre tidsrom (24 timer). En høy-volum prøvetaker med polyuretanskum som adsorpsjonsmedium ble benyttet til forsøkene. Det viste seg at oppsamlingseffektiviteten var dårlig ved de betingelser som ble anvendt, men resultatene kan brukes kvalitativt. Det ble registrert α -pinen, kamfen, β -pinen og spor av p-cymen og limonen, se tabell 4.

Tabell 4: Kvalitativ bestemmelse av terpenener. Prøven er tatt 14-15.8 i Gjerdrum

| Komponent | Mengde, μg |
|-----------------|-----------------------|
| α -pinen | 16 |
| kamfen | 5 |
| β -pinen | 12 |
| p-cymen | spor |
| limonen | spor |

3 ESTIMAT AV UTSLIPP

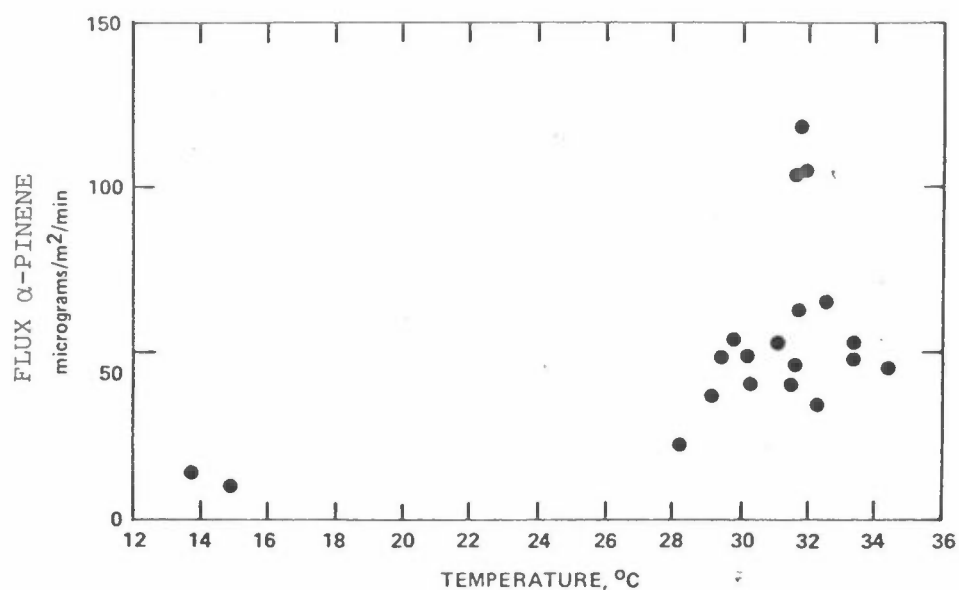
Zimmerman (13) har beskrevet en metode for å måle utslippet direkte, nemlig ved å trekke en plastpose rundt en frisk grein og suge luft gjennom plastposen. Denne lufta ble oppsamlet i beholdere av rustfritt stål og siden analysert med gaskromatograf. Etter forsøket ble vekten av nålene/bladene bestemt, og utslippsfaktoren beregnet som mengde terpenener pr. vektenhet

bladverk og tidsenhet. I tabell 5 er det gjengitt endel resultater fra Zimmermans målinger (13). De tre stedene målingene er foretatt, ligger alle på atskillig sørligere breddegrader enn Norge (Tampa, Florida 28^oN, Raleigh, North Carolina 36^oN og Pullman, Washington 47^oN). Målingene er også i hovedsak foretatt på annen vegetasjon enn det som er vanlig i Norge.

Tabell 5: Utslippsfaktorer for terpenener fra vegetasjon.
Kilde: Zimmerman (13).

| Sample Type | Number of Samples | Raw Emission Rate µg/g h |
|--|-------------------|-----------------------------|
| Tampa, Florida April-May 1977 | | |
| <u>Oaks</u> | | |
| Laurel Oak | 10 | 11.2 |
| Turkey Oak | 3 | 26.1 |
| Water Oak | 3 | 27.2 |
| Blue Jack Oak | 6 | 16.5 |
| All Species of Oak (Day) | 25 | 21.14 |
| All Species of Oak (Night) | 3 | 1.20 |
| <u>Citrus</u> | | |
| Oranges | 8 | 3.1 |
| Grapefruit | 3 | 2.8 |
| <u>Conifers</u> | | |
| Long Leaf Pine | 16 | 3.3 |
| Slash Pine | 7 | 6.0 |
| Sand Pine | 2 | 7.3 |
| All Conifers | 26 | 5.1 |
| Raleigh, North Carolina June 1977 | | |
| <u>Oaks</u> | 3 | 26.10 |
| <u>Conifers</u> | | |
| Shortleaf Pine | 2 | 16.3 |
| Loblolly Pine | 2 | 4.85 |
| E. Red Cedar | 2 | 1.14 |
| Virginia Pine | 1 | 13.60 |
| All Conifers | 7 | 8.4 |
| Pullman, Washington August-November 1976 | | |
| <u>Conifers</u> | | |
| Ponderosa Pine | 6 | 2.96 |
| Mugo Pine | 2 | 1.78 |
| Douglas Fir | 6 | 0.86 |
| Juniper | 4 | 3.25 |
| Spruce | 3 | 2.26 |
| All Conifers | 21 | 2.26 |
| <u>Oak</u> (Dark Chamber) | 2 | 4.40 |

Det har også vært gjort forsøk på å beregne utslippene ut fra målte konsentrasjoner i luft. Arnts et al. (14) har målt meteorologiske og kjemiske variable i flere høyder over bakken og beregnet den vertikale terpenfluksen i et furuskogsområde i North Carolina. Det ble funnet verdier for α -pinen mellom 10 og 100 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ min ved temperatur fra 15°C til 35°C , se figur 2.



Figur 2: Fluks av α -pinen ved forskjellige temperaturer.
Kilde: Arnts et al. (14).

Det fins ingen metode som er teoretisk holdbar, til å estimere utslippene ut fra målinger i bare én høyde over bakken. Imidlertid er det foreslått empiriske metoder, blant annet følgende enkle formel som knytter sammen utslipp og midlere konsentrasjon i luft:

$$Q^* = C/\tau \quad (1)$$

Q^* er her utslipp pr. volumenhet ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{s}$), C er konsentrasjonen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) og τ er midlere oppholdstid for terpenmolekylene før utlufting til atmosfæren over skogen. Et forenklet uttrykk for oppholdstiden er:

$$\tau = Z^2/2D \quad (2)$$

der Z er lik midlere trehøyde (m) og D er vertikal diffusivitet (m^2/s).

Hvis en setter

$$Q^* = Q/Z \quad (3)$$

blir Q lik utslippet pr. arealenhet.

Likningene (1)-(3) kan da omskrives:

$$C = QZ/2D \quad (4)$$

Denne enkle metoden er blant annet brukt av Holdren og Westberg (11), Zimmerman (13) og Westberg (9).

For et skogsområde i Idaho har Zimmerman (13) gjengitt følgende regneeksempel:

$$Q = 3120 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$$

$$Z = 20 \text{ m}$$

$$D = 1 \text{ m}^2/\text{s}$$

Dette gir en terpenkonsentrasjon $C = 8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, som stemmer rimelig godt overens med det som ble målt i det samme området.

Et problem ved slike utslippsestimater er å ta hensyn til variasjoner i temperaturen og andre variable, som fuktighet, tid på døgnet, tid på året, etc. Figur 2 viser at den målte terpenfluksen varierer sterkt med temperaturen, selv om hele temperaturområdet ikke er dekket med målinger.

I figur 2 økte fluksen med en faktor på ca 6 når temperaturen økte fra ca 15°C til ca 30°C . Rasmussen (7) har gitt en faktor på 4-7 når temperaturen økte fra 17°C til $30-32^{\circ}\text{C}$.

Utslipper pr. vektenhet bladverk og utslippet pr. arealenhet er knyttet sammen ved hjelp av vekten av bladverk pr. arealenhet. For barskog i Østlandsområdet kan trehøyden anslås til ca 15 m og vekten av nåler pr. arealenhet til ca 1500 g/m^2 som gjennomsnitt for eldre skog (15).

Ved å bruke disse tallene tilsvarende et utslipp pr. vektenhet på $2.26 \mu\text{g/g h}$, som var midlere utslipp fra Zimmermans målinger av barskog i Washington (tabell 5), et utslipp pr. arealenhet på $3390 \mu\text{g/m}^2\text{h}$. Dette tilsvarende igjen omtrent den terpenfluksen Arnts et al. (14) har målt i North Carolina ved ca 30°C (figur 2).

Hvis en videre bruker likning (4) samt en vertikal diffusivitet på $1 \text{ m}^2/\text{s}$, blir den midlere konsentrasjonen $C = 7.1 \mu\text{g/m}^3$, som er av samme størrelsesorden som det som er målt i Gjerdrum. Grunnlaget for disse beregningene er imidlertid altfor spinkelt til å trekke konklusjoner om utslippene i Gjerdrum.

Basert på tabell 5 og figur 2 kan en kanskje anslå utslippene av terpenener fra norske barskoger ved typiske sommertemperaturer på $15-20^{\circ}\text{C}$ til $0.5-1.0 \mu\text{g/g h}$ med $2-2.5 \mu\text{g/g h}$ som en øvre grense på svært varme sommerdager. De tilsvarende tallene for utslipp pr. arealenhet blir ca $750-1500 \mu\text{g/m}^2\text{h}$ med ca $3000-3750 \mu\text{g/m}^2\text{h}$ som en øvre grense på svært varme sommerdager, hvis en antar en nålevekt på 1500 g/m^2 . Et slikt anslag må imidlertid bli usikkert.

4 DISKUSJON OG KONKLUSJON

Det understrekes at målingene beskrevet i denne rapporten, må betraktes som innledende. Prøvetakingsmetodene er ennå ikke skikkelig utprøvd. Metoden med små luftvolum ga tilfredsstillende oppsamling, mens høy-volum metoden ga dårlig oppsamling og derved bare en kvalitativ terpenbestemmelse. For å bestemme andre terpenener enn α -pinen og β -pinen er det nødvendig med en høy-volum metode med god oppsamlingseffektivitet.

Mengden av terpenener i atmosfæren fra barskog her i landet er målbar ved den metoden som er beskrevet. De tre prøvene viste konsentrasjoner på 9, 14 og 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Det ble ikke funnet spor av isopren. Konsentrasjonen av terpenener var av samme størrelsesorden som det som er rapportert fra USA.

Det er behov for å foreta flere målinger, både ved vanlige sommertemperaturer, 15-20°C, og på varme dager, dvs. 25-30°C. Det bør også foretas målinger i løvskog. En har ennå ikke automatisk prøvetakingsutstyr til disposisjon, så en vil måtte basere seg på stikkprøver.

Estimatene av utslipp er som nevnt svært usikre. For å bruke målinger av terpenkonsentrasjon til å bestemme utslippene bør en måle i flere høyder over bakken samtidig som vind- og stabilitetsforhold må være kjent. Slike målinger kan vanskelig foretas før enkle og sikre prøvetakingsmetoder foreligger. En vil derfor måtte basere seg på utslippsdata fra litteraturen inntil videre. Målinger er imidlertid et nyttig supplement idet de kan indikere om data fra andre land kan overføres til norske forhold.

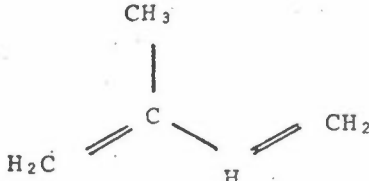
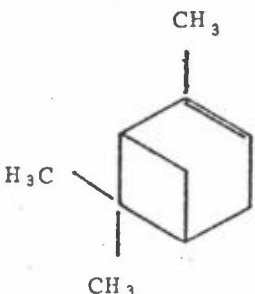
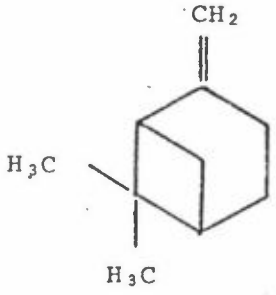
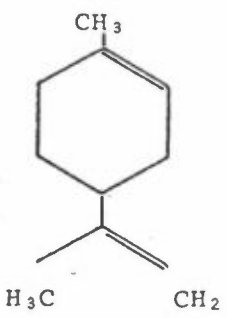
5 REFERANSELISTE

- (1) Went, F.W. Organic matter in the atmosphere and its possible relation to petroleum formation.
Proc. Nat. Acad. Sci. 46, 212-221 (1960).
- (2) Rasmussen, R.A.
Went, F.W. Volatile organic material of plant origin in the atmosphere.
Proc. Nat. Acad. Sci. 53, 215-220 (1965).
- (3) Robinson, E.
Robbins, R.C. Sources, abundance, and fate of gaseous atmospheric pollutants. Menlo Park, California, Stanford Research Institute, 1968.
(SRI Report on Project PR-6755.)
- (4) Research Triangle Institute Natural emissions of gaseous organic compounds and oxides of nitrogen in Ohio and surrounding states. Research Triangle Park, North Carolina, 1974.
(Final Report, EPA Contract 68-02-1096.)
- (5) Zimmerman, P.R.
Chatfield, R.B.
Fishman, J.
Crutzen, P.J.
Hanst, P.L. Estimates on the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation.
Geophys. Res. Letters 5, 679-682 (1978).
- (6) Urone, P. The primary air pollutants-gaseous. Their occurrence, sources, and effects.
I: *Air pollution*, Red. A. Stern. 3. utg. New York, Academic Press, 1976, p. 39-41.

- (7) Rasmussen, R.A. What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution? *J. Air Poll. Contr. Ass.* 22, 537-543 (1972).
- (8) Rasmussen, R.A. Isoprene: Identified as a forest-type emission to the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 4, 667-671 (1970).
- (9) Coffey, P.E.
Westberg, H.H. Review and analysis, Part IV. The issue of natural organic emissions. International conference on oxidants, 1976 - Analysis of evidence and viewpoints. Research Triangle Park, North Carolina, Environmental Protection Agency, 1977. (EPA-600/3-77-116.)
- (10) Lonneman, W.A. Ozone and hydrocarbon measurements in recent oxidant transport studies. International conference on photochemical oxidant pollution and its control, p. 211-223. Research Triangle Park, North Carolina, Environmental Protection Agency, 1977. (EPA-600/3-77-001a.)
- (11) Holdren, M.W.
Westberg, H.H. Natural hydrocarbons in photochemical air pollution. Quarterly Technical Report July-September 1976. Pullman, Washintgon, Washington State University, 1976.
- (12) Lonneman, W.A.
Seila, R.L.
Bufalini, J.J. Ambient air concentrations in Florida. *Environ. Sci. Technol.* 12, 459-463, (1978)
- (13) Zimmerman, P.R. Procedures for conducting hydrocarbon emission inventories of biogenic sources and some results of recent investigations. Environmental Protection Agency Emission Inventory/Factor Workshop, Raleigh, North Carolina, 13-15 September 1977.

VEDLEGG A

ISOPREN OG ENKELTE TERPENER,
STRUKTURFORMLER OG KOKEPUNKT

| <u>Navn</u> | <u>Bruttoformel</u> | <u>Strukturformel</u> | <u>Koepunkt (°C)</u> |
|-----------------|---------------------|--|----------------------|
| Isopren | C_5H_8 |  | 34 |
| α -pinen | $C_{10}H_{16}$ |  | 156 |
| β -pinen | $C_{10}H_{16}$ |  | 164 |
| Limonen | $C_{10}H_{16}$ |  | 178 |

| <u>Navn</u> | <u>Bruttoformel</u> | <u>Strukturformel</u> | <u>Kokepunkt (°C)</u> |
|-------------------|---------------------|---|-----------------------|
| Kamfen | $C_{10}H_{16}$ | <p>The structure shows a bicyclic decalin system with a double bond between the two bridgehead carbons. A methylene group (CH₂) is double-bonded to the top bridgehead carbon. Two methyl groups (H₃C and CH₃) are attached to the bottom bridgehead carbon.</p> | 160 |
| p-cymen | $C_{10}H_{16}$ | <p>The structure shows a benzene ring with a methyl group (CH₃) at the top position and an isopropyl group (two methyl groups, H₃C and CH₃, attached to a central carbon) at the para position.</p> | 177 |
| Myrcen | $C_{10}H_{16}$ | <p>The structure shows a six-membered ring with a double bond between the top and right carbons. A methylene group (CH₂) is double-bonded to the top carbon. A side chain is attached to the bottom carbon, consisting of a double bond to a carbon atom which is further bonded to two methyl groups (H₃C and CH₃).</p> | 167 |
| Δ^3 -caren | $C_{10}H_{16}$ | <p>The structure shows a bicyclic decalin system with a double bond between the two bridgehead carbons. A methyl group (CH₃) is attached to the top bridgehead carbon. Two methyl groups (CH₃ and H₃C) are attached to the bottom bridgehead carbon.</p> | 171 |

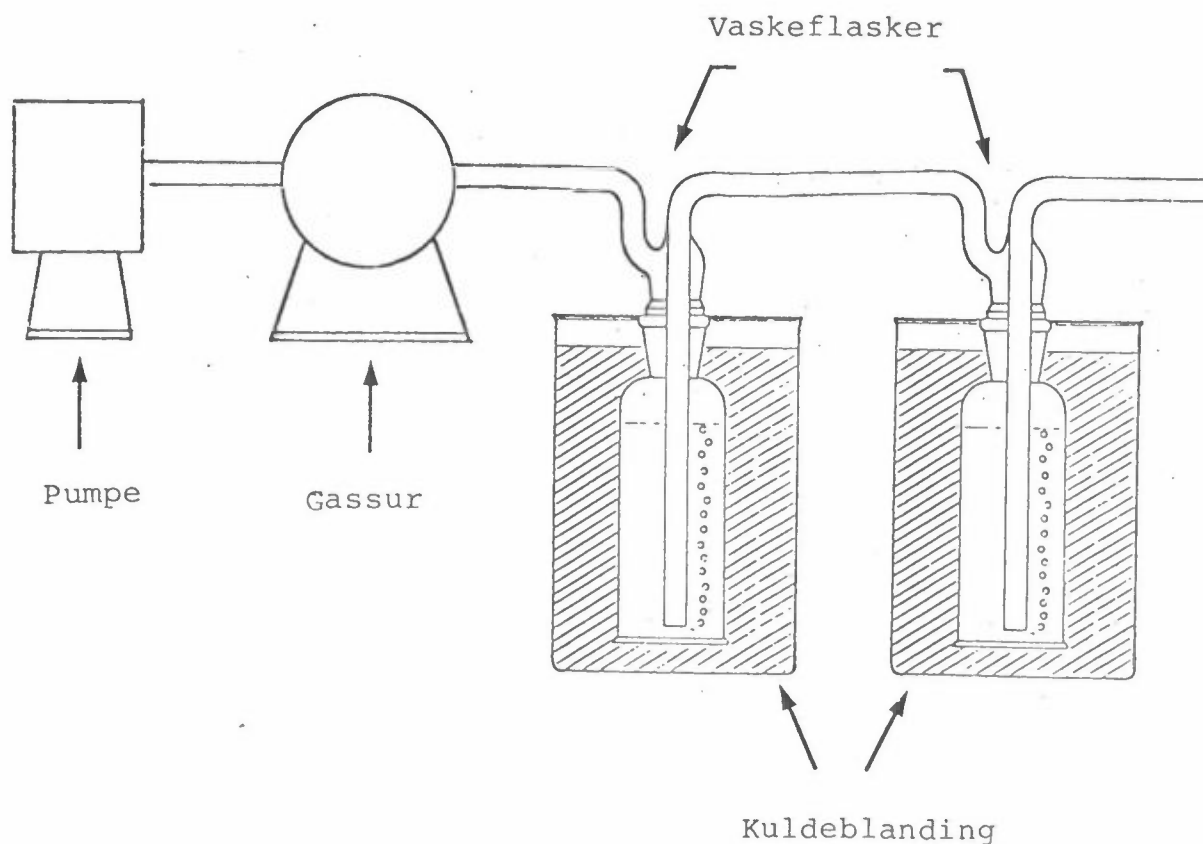
VEDLEGG B
PRØVETAKINGSUTSTYR

ISOPREN

Luftprøver for isoprenanalyse ble tatt i teflonposer ved hjelp av en pumpe. For å hindre kontaminering ble luften fylt i posene uten kontakt med indre deler av pumpen. Teflonposene ble brakt til laboratoriet for analyse.

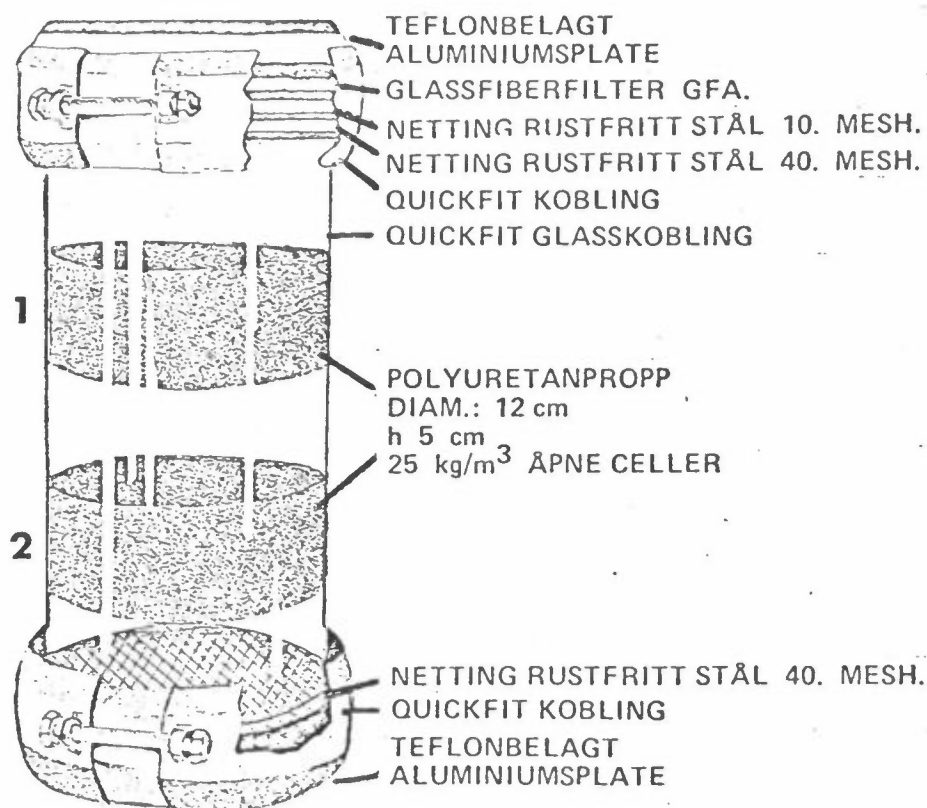
TERPENER

To prøvetakingsmetoder ble prøvet. Den første metoden benyttet vaskeflasker med heksan som absorpsjonsmedium. To vaskeflasker ble koplet i serie og fylt med 100 ml heksan hver. Flaskene ble plassert i en kuldeblanding med grovt salt (1/3 NaCl, 2/3 is). Temperaturen holdt seg på ca -20°C . Nedkjøling ble benyttet for å hindre for rask fordamping av heksanen. Prøvetakingsvolumet ble målt med gassur og pumpen var NILUs type KK med pumpekapasitet 2 l/min. Se figur B1. Måleresultater oppnådd med denne prøvetakingsmetoden er gitt i hovedrapportens tabell 3.



Figur B1: Prøvetakingsutstyr for korttidsprøver av terpenener.

For å kunne ta prøver over et lengre tidsrom ble det benyttet en prøvetaker med polyuretanskum (PUR) propper som adsorpsjonsmedium. Prøvetakeren består av et glassrør hvor det plasseres et filter (glassfiber) og to PUR-propper i serie. Luften trekkes først gjennom filteret for avsetning av partikler, derefter gjennom PUR-proppene hvor gasser adsorberes. En pumpe med pumpekapasitet på 160 l/min ble benyttet til prøvetakingen. Prøvetakeren er vist i figur B2. Oppsamlingseffektiviteten med denne prøvetakeren viste seg å være lite tilfredsstillende for terpenener. Metoden ga likevel en kvalitativ oversikt over terpenener i skogsluft.



Figur B2: Prøvetakerenhet med glassfiberfilter og to polyuretanskumpropper i serie. Prøvetakeren er benyttet til døgnprøver av terpenener.

VEDLEGG C
ANALYSEMETODER

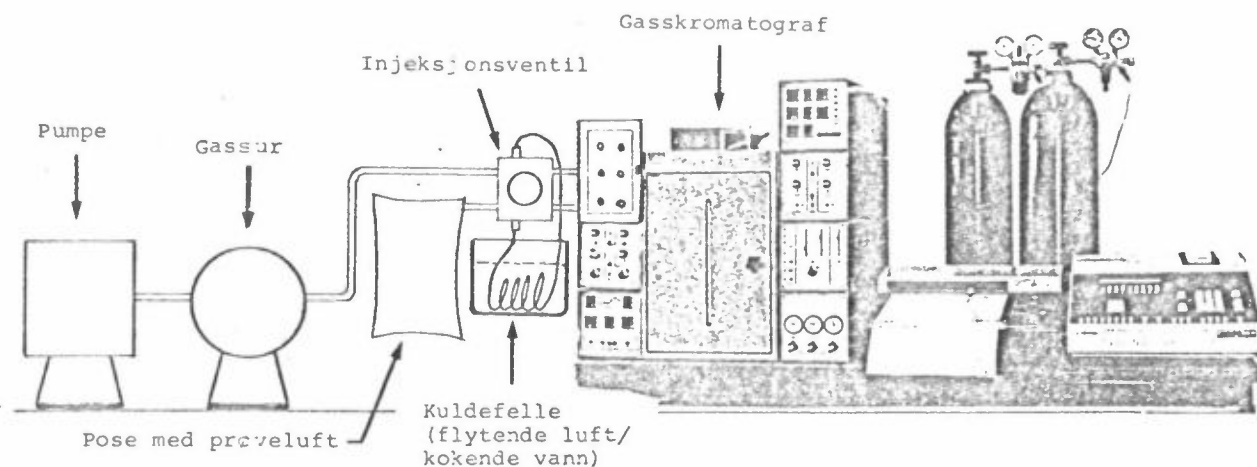
ISOPREN

Til analyse ble det benyttet et oppsett med kuldefelle (stål-rør, i.d. 1 mm, lengde 60 cm) direkte koplet til en gasskromatograf ved hjelp av en gassinjeksjonsventil (se figur C 1). Prøven ble pumpet gjennom kuldefellen mens denne var dyppet i en termos fylt med flytende luft (ca -180°). Organisk materiale i luften avsettes da i kuldefellen. Prøvevolumet ble målt med et gassur. Termosen med flytende luft ble fjernet, injeksjonsventilen koplet om med direkte kontakt til gasskromatografen, og et kar med kokende vann ble skjøvet opp rundt kuldefellen. Prøven fordampet momentant, ble drevet med bæregassen inn på kolonnen og analysert på vanlig måte.

Analysebetingelser

| | |
|---------------|---|
| Kolonne | : 3,5 m x 4 mm i.d. borsilikatglass med 3% Squalan på Alumina F-1, 80/100 mesh. |
| Detektor | : Flammeionisasjonsdetektor (FID) |
| Temperatur | : Kolonne: 110°C Injektor: 95°C |
| Gassforsyning | : Bæregass N_2 : 75 ml/min 1.50 kg/cm ² Detektor { H_2 : 25 " 0.70 " luft 250 " 0.80 " |
| Elektrometer | : "Attenuation input": 1 "Attenuation output": 2,4 "Back-off" 10 |
| Skriver | : Hastighet 5 mm/min Spenning 2.5 mV |

Kromatogram av en prøve er vist i figur C2.



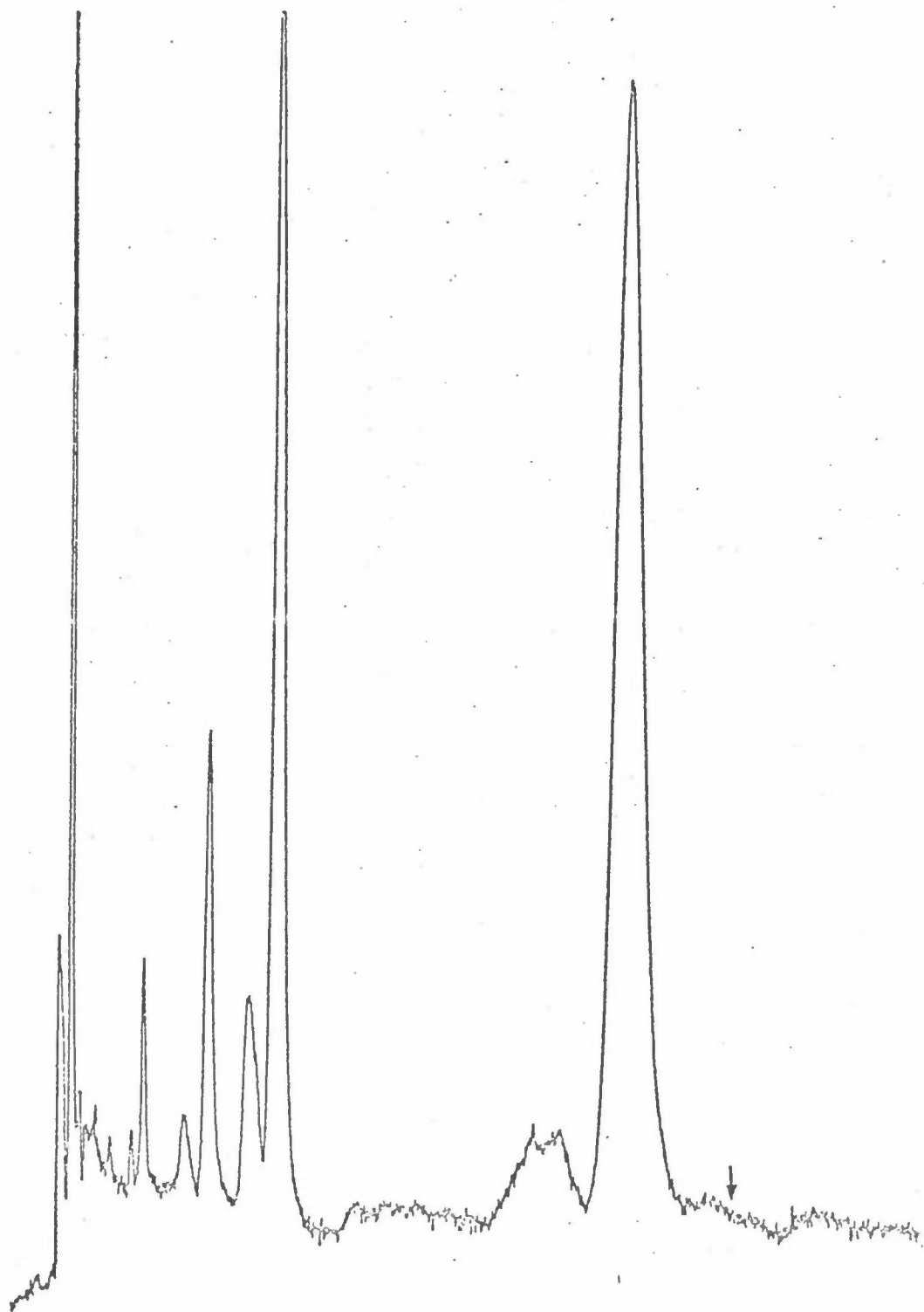
Figur C1: Utstyr for analyse av isopren i luft.

TERPENER

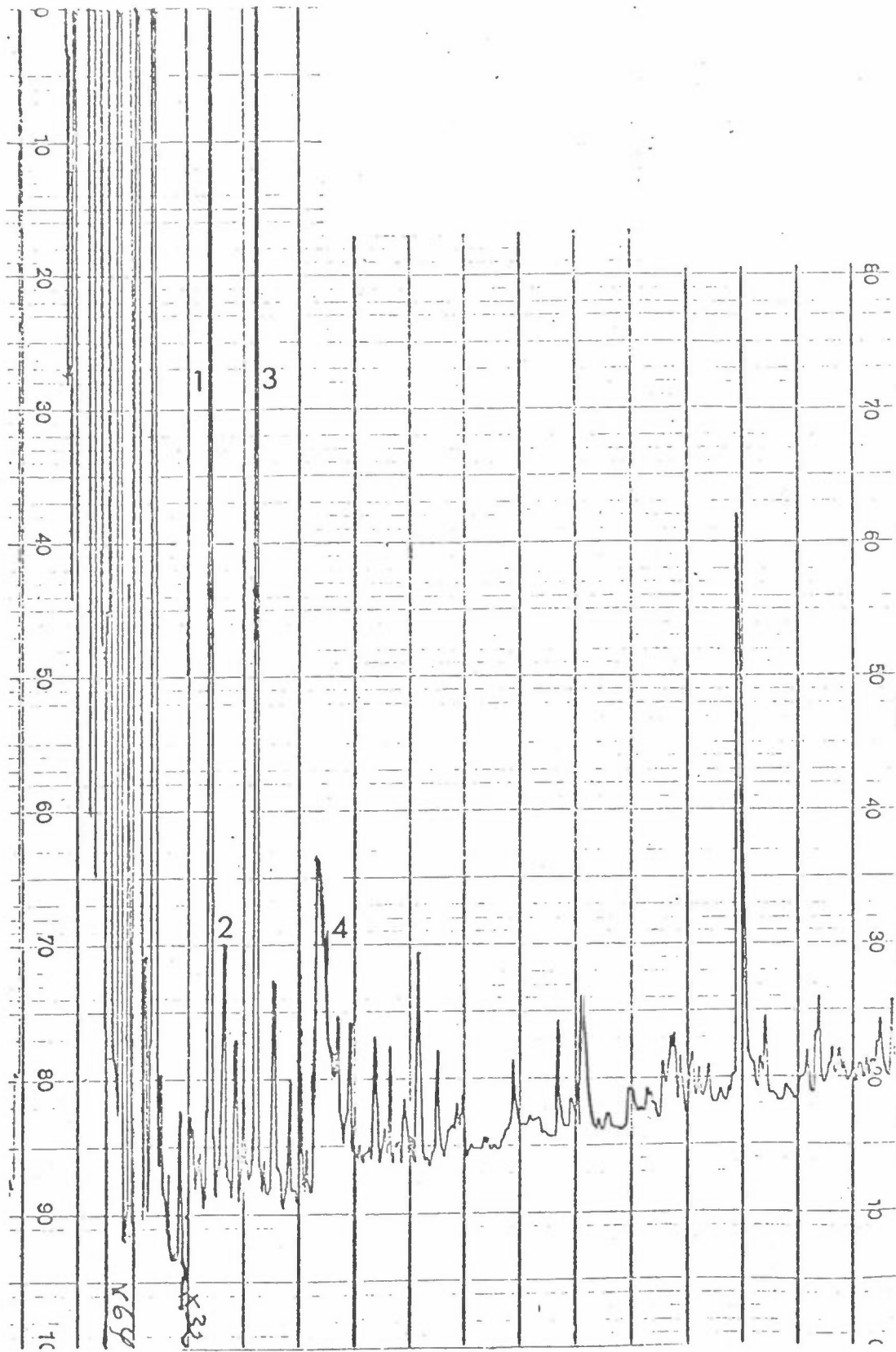
Prøvene tatt i vaskeflasker med heksan ble dampet inn under nitrogenstrøm og analysert med gasskromatograf. PUR-proppene ble ekstrahert med pentan i Soxhlet-apparatur. Ekstraktet ble dampet inn under nitrogenstrøm og analysert med gasskromatograf ved samme betingelser som prøvene fra vaskeflaskene. Kromatogram fra analysene er vist i figur C3.

Analysebetingelser

| | | |
|---------------|---|--|
| Kolonne | : | 50 m x 0.31 mm i.d. borsilikatglass belagt med OV-1. |
| Detektor | : | Flammeionisasjonsdetektor (FID) |
| Temperatur | : | Kolonne: 2 min. ved 40°C, øker med 3°/min til 150°C. Injektor: 200°C. |
| Gassforsyning | : | Bæregass N ₂ : 1.50 kg/cm ² Detektor { luft : 1.30 " { H ₂ : 0.80 " |
| Elektrometer | : | "Attenuation input" : 1 "Attenuation output": 4, 8, 16 |
| Skriver | : | Hastighet : 5 mm/min Spenning : 2.5 mV |



*Figur C2: Kromatogram av prøve for isopren analyse.
Isopren skulle komme som en topp der pilen
peker hvis den var tilstede i prøven.*



Figur C3: Kromatogram av terpenprøve

1. α -pinen
2. Kamfen
3. β -pinen
4. Limonen

**NILU**

TLF. (02) 71 41 70

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING(NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FORSKNINGSRÅD)
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
ELVEGT. 52.

| | | |
|--|--|-------------------------------------|
| RAPPORTTYPE Oppdragsrapport | RAPPORTNR. 62/78 | ISBN--82-7247-079-9 |
| DATO November 1978 | ANSV.SIGN. O.F.Skogvold <i>O.F.</i> | ANT.SIDER OG BILAG 34 |
| TITTEL Innledende undersøkelse av hydrokarboner fra skog. | | PROSJEKTLEDER Jørgen Schjoldager |
| | | NILU PROSJEKT NR 23478 |
| FORFATTER(E) Jørgen Schjoldager Bente M. Wathne | | TILGJENGELIGHET ** A |
| | | OPPDRAAGSGIVERS REF. |
| OPPDRAAGSGIVER Statens forurensningstilsyn | | |
| 3 STIKKORD (å maks.20 anslag) Hydrokarboner Terpener | | Skog |
| REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Det er bestemt terpener i fire prøver av skogsluft fra Gjerdrum (Romeriksåsene). Prøvene besto vesentlig av α -pinen og β -pinen, men en fant også kamfen og spor av p-cymen og limonen. Terpenkonsentrasjonen varierte fra $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ til $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Det ble ikke funnet isopren. På grunnlag av data fra litteraturen har en grovt anslått typiske utslippsmengder fra barskog i området. | | |
| TITTEL Preliminary determination of hydrocarbons from forest. | | |
| ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines) Terpenes are determined in four samples of forest air. It was found α -pinene, β -pinene, camphene and trace of p-cymene and limonene. The terpene concentration range was $9-24 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Isoprene was not found. Based on data from the literature a rough estimate of the emission rate is given. | | |

**Kategorier: Åpen - kan bestilles fra NILU A
Må bestilles gjennom oppdragsgiver B
Kan ikke utleveres C