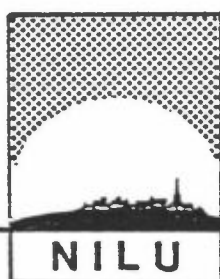


NILU  
OPPDRAGSRAPPORT NR: 41/81  
REFERANSE: 20380  
DATO: OKTOBER 1981

MÅLING AV TERPENER I GRANSKOG,  
GJERDRUM 1980

AV

JØRGEN SCHJOLDAGER OG BENTE M. WATHNE



**NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING**

POSTBOKS 130 - 2001 LILLESTRØM

NILU  
OPPDRAGSRAPPORT NR: 41/81  
REFERANSE: 20380  
DATO: OKTOBER 1981

MÅLING AV TERPENER I GRANSKOG,  
GJERDRUM 1980

AV

JØRGEN SCHJOLDAGER OG BENTE M. WATHNE

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM  
NORGE

ISBN-82-7247-268-6

## SAMMENDRAG

Vegetasjon er en kilde for naturlige hydrokarboner i atmosfæren. En viktig gruppe av stoffer er terpener med bruttoformel  $C_{10}H_{16}$  som slippes ut fra bartrær. Terpener er umettede forbindelser som reagerer kjemisk med andre stoffer i atmosfæren.

NILU gjennomførte i 1978 en innledende undersøkelse av hydrokarboner fra skog ved hjelp av måling av terpener i et skogsområde i Gjerdrum, 25 km nordøst for Oslo. I 1980 ble det målt i et liknende område i Gjerdrum, men med bedre prøvetakingsutstyr. Oppdragsgiver for begge undersøkelsene har vært Statens forurensningstilsyn.

Det ble tatt 11 prøver i månedene juni og august 1980. Prøvene ble samlet opp ved adsorpsjon på aktivt kull, og analysene skjedde ved gasskromatografi med glasskapillarkolonne og flammeionisasjonsdetektor. Sju terpener ble identifisert:  $\alpha$ -pinen, kamfen,  $\beta$ -pinen, karen, terpinen, limonen og p-cymen.

Den samlede terpenkonsentrasjonen var i intervallet 5-40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Dette er noe høyere konsentrasjoner enn det som er rapportert fra andre land. De høyeste konsentrasjonene ble målt når prøvetakeren var plassert nær en frisk grein med granbar. De terpenene som forekom i høyest konsentrasjoner, var  $\alpha$ -pinen, terpinen og p-cymen.

Forenklete modeller for sammenhengen mellom utslipp og konsentrasjon av terpener gir konsentrasjoner av samme størrelsesorden som målingene viser. Dette indikerer at utslippsfaktorer gitt i litteraturen for terpener fra gran kan være tilnærmet representative for norske forhold.

Ut fra tilgjengelig litteratur synes det ikke som om terpener spiller en viktig rolle for dannelsen av ozon og andre fotokjemiske oksydanter.



INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
SAMMENDRAG .....	3
1 INNLEDNING .....	7
2 KORTFATTET LITTERATUROVERSIKT .....	8
3 PRØVETAKING OG ANALYSE .....	11
4 RESULTATER OG DISKUSJON .....	13
5 KONKLUSJON .....	19
6 REFERANSELISTE .....	20
VEDLEGG A: Isopren og enkelte terpener. Strukturformler og kokepunkt .....	23
VEDLEGG B: Metoder for prøvetaking og analyse .....	27
VEDLEGG C: Data for temperatur, vindstyrke, vind- retning og relativ fuktighet fra Garder- moen. Data for ozon fra Maridalen .....	33



## MÅLING AV TERPENER I GRANSKOG, GJERDRUM 1980

### 1 INNLEDNING

Det har lenge vært kjent at vegetasjon er en kilde for naturlige (biogene) hydrokarboner i atmosfæren. En viktig gruppe av stoffer er terpener, som slippes ut fra en rekke bartrær. Terpenene har bruttoformel  $C_{10}H_{16}$ . Blant terpenene regnes ofte enkelte stoffer som egentlig ikke er terpener, blant annet p-cymen (p-metylisopropylbenzen) som har bruttoformel  $C_{10}H_{14}$ . Et annet viktig stoff er isopren med bruttoformel  $C_5H_8$ , som imidlertid ikke slippes ut fra norsk gran (*Picea abies*) og furu (*Pinus sylvestris*). Både terpener og isopren er umettede forbindelser og reagerer kjemisk med andre stoffer i atmosfæren. Strukturformler og kokepunkt for isopren og en del terpener er gitt i vedlegg A. Av praktiske grunner blir p-cymen regnet blant terpenene i denne rapporten.

De naturlige hydrokarbonene har fått interesse av flere årsaker. På global basis er det anslått at utslippene fra naturlige kilder er større enn utslippene fra menneskelig aktivitet (antropogene kilder). Videre er terpener og isopren fotokjemisk reaktive, dvs. de deltar i kjedereaksjonene som fører til dannelse av ozon og andre fotokjemiske oksydanter. Det har derfor vært atskillig interesse, særlig i USA, for å studere bidraget fra naturlige hydrokarboner til ozondannelsen på lokal og regional skala.

NILU gjennomførte i 1978 en innledende undersøkelse av hydrokarboner fra skog ved hjelp av måling av terpener i et skogsområde i Gjerdrum, 25 km nordøst for Oslo (1). I 1980 ble det målt i et liknende område i Gjerdrum, men med bedre prøvetakingsutstyr. I denne rapporten blir måleresultatene fra 1980 lagt fram, sammen med et resymé av nyere litteratur.



## 2 KORTFATTET LITTERATUROVERSIKT

I det følgende gis en kort beskrivelse av undersøkelser angående måling av terpenener og deres bidrag til fotokjemisk oksydantdannelse de siste 4-5 år. Oversikten er ikke fullstendig, men en har søkt å omtale en del viktige artikler og rapporter, særlig fra USA. NILUs målinger i 1978 er også referert.

NILUs målinger i august 1978 viste målbare mengder av  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen og kamfen, samt spor av limonen og p-cymen (1). Konsentrasjonen i luft ble bestemt i tre prøver, og totalkonsentrasjonen varierte fra 9 til 24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Det var størst mengde av  $\alpha$ -pinen og  $\beta$ -pinen. Prøvene ble tatt mellom kl 12 og 15, og temperaturen var 15-20°C. Det ble som ventet ikke funnet målbare mengder av isopren, der metodens deteksjonsgrense var beregnet til ca 0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Whitby og Coffey (2) har målt terpenener i barskog og lauvskog i Adirondack Mountain-distriktet i New York, USA. I barskog var konsentrasjonen i intervallet 4-48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ved temperatur på 15-25°C. De viktigste treslagene var "balsam fir" (*Abies balsamea*) og "red spruce" (*Picea rubra*). Følgende terpenener ble identifisert:  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen, myrcen,  $\Delta$ -karen og p-cymen. Ved den gasskromatografiske analysen ble det brukt en pakket separasjonskolonne av type "OV-101" som er blitt vurdert av andre til å gi dårlig separasjon (se nedenfor).

Arnts et al. (3) har beregnet utslipp av  $\alpha$ -pinen fra "loblolly pine" (*Pinus taeda*) ved hjelp av målinger i flere høyder over bakken av vindstyrke, temperatur, vanndamp, karbondioksyd og  $\alpha$ -pinen. Av i alt 20 måleserier ble 18 foretatt ved ca 30°C og to ved ca 15°C. Utslipet pr arealenhet varierte sterkt med temperaturen, og var ca 1400  $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$  ved 15°C og ca 2600  $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$  ved 30°C.

Tingey et al. (4) har målt utslipp fra terpenener fra "slash pine" (*Pinus elliottii*) for ulike temperaturer under kontrollerte betingelser i veksthus. Temperaturintervallet var 20-50°C og følgende fem terpenener ble analysert:  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen, myrcen,

limonen og  $\beta$ -phellandren. Utslipppet ble beregnet som mengde karbon pr vektenhet av nåler (tørr vekt), og totalutslipppet økte fra 3 til 21  $\mu\text{g}/\text{gh}$  når temperaturen økte fra  $20^{\circ}\text{C}$  til  $46^{\circ}\text{C}$ . Av de fem målte terpenener utgjorde  $\alpha$ -pinen og  $\beta$ -pinen tilsammen mer enn 80%.

Arnts og Gay (5) har undersøkt fotokjemisk oksydantdannelse fra terpenener og nitrogenoksyder ( $\text{NO}_x$ ) ved hjelp av strålingsforsøk i reaksjonskamre. Seks terpenener og isopren ble bestrålt hver for seg med varierende mengder med  $\text{NO}_x$  og sammenliknet med bestråling av propylen og  $\text{NO}_x$ . Isopren og propylen var tilnærmet like effektive for dannelse av ozon, mens terpenener var lite effektive som ozondannere. Terpenener bidro til oksydasjon av nitrogenmonoksyd ( $\text{NO}$ ) til nitrogendioksyd ( $\text{NO}_2$ ), men reagerte selv hurtig med ozon og hindret derved netto ozondannelse. I stedet ble det antatt at oksydasjonsproduktene av terpenener bidro til dannelse av sekundære aerosoler.

Arnts og Gay diskuterte også tidligere målinger av terpenener i uteluft og hevdet at målingene til Whitby og Coffey (2) hadde dårlig følsomhet på grunn av uheldig valg av separasjonskolonne. Basert på eksisterende data ble det videre hevdet at terpenener ikke kan bidra til mer enn 1-2 ppb ozon ( $2-4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) i uteluft.

Derwent og Hov (6) har simulert oksydantdannelse over England ved hjelp av en fotokjemisk boksmoell. Både antropogene og naturlige utslipp av hydrokarboner er inkludert. I en høytrykkssituasjon over 3 døgn ble maksimal ozonkonsentrasjon beregnet til ca 100 ppb ( $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), og av dette kunne ca 10% tilskrives utslipp av terpenener og isopren. Arealutslipppet av terpenener var satt relativt høyt, nemlig  $34 \text{ g}/\text{m}^2$  på årsbasis og 75% høyere i høytrykkssituasjoner med typisk temperatur  $25^{\circ}\text{C}$ . Dette tilsvarer et maksimalt utslipp på ca  $6800 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ .

Peterson og Tingey (7) har knyttet sammen utslipp og bakkekonsentrasjoner av terpenener og isopren ved hjelp av en enkel tidsvariabel boksmoell og typiske verdier for døgnlig variasjon av utslipp, blandingshøyde og kjemisk reaksjon. For terpenener ble det brukt

utslippsfaktorer på 2000-4000  $\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ h}$ , regnet som C, basert på målinger av Zimmerman (8). De beregnede konsentrasjonene var i intervallet 5-50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , regnet som C. Konsentrasjonen varierte over døgnet, med høyest konsentrasjon om natta når blandingshøyden var lavest og den kjemiske nedbrytningen minst effektiv.

Arnts og Meeks (9) har undersøkt naturlige hydrokarboners andel av total hydrokarbonmengde i landdistrikter i Oklahoma, Colorado og Tennessee. For alle stedene var andelen av naturlige hydrokarboner mindre enn 5%, og isopren ble funnet i større mengde enn terpener. Det høyeste terpennivået ble målt i Smoky Mountains, Tennessee, med en konsentrasjon av  $\alpha$ -pinen på inntil 2.5 ppbC, dvs 1.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  på komponentbasis. Den separasjonskolonnen som ble brukt, hadde samme retensjonstid for  $\alpha$ -pinen og p-xylen, slik at det var summen av disse to komponentene som hadde konsentrasjon på inntil 2.5 ppbC.

Dimitriades (10) har diskutert problemstillinger og forskningsbehov angående fotokjemisk oksydantdannelse fra naturlige hydrokarboner. For USA er det anslått at det naturlige utslippet av hydrokarboner er fire ganger større enn det antropogene. Det er videre konstatert at i by- og industriområder, der de antropogene utslippene finner sted, er konsentrasjonen av antropogene hydrokarboner langt høyere enn av naturlige. Av dette skulle det logisk følge at i områder med mye vegetasjon som slipper ut naturlige hydrokarboner, må konsentrasjonen av disse være vesentlig høyere enn konsentrasjonen av antropogene hydrokarboner. Målinger kan imidlertid ikke bekrefte dette, i stedet synes det motsatte å være tilfellet. Denne motsigelsen kan ha flere årsaker, og Dimitriades nevner fire:

1. Målte konsentrasjoner av naturlige hydrokarboner er for lave.
2. Målte og beregnede utslipp av naturlige hydrokarboner er for høye.
3. Målte og beregnede utslipp av antropogene hydrokarboner er for lave.

4. Målte konsentrasjoner av hydrokarboner reflekterer ikke den del av utslippet som er brutt ned kjemisk, særlig ved reaksjon med ozon og hydroksylradikaler.

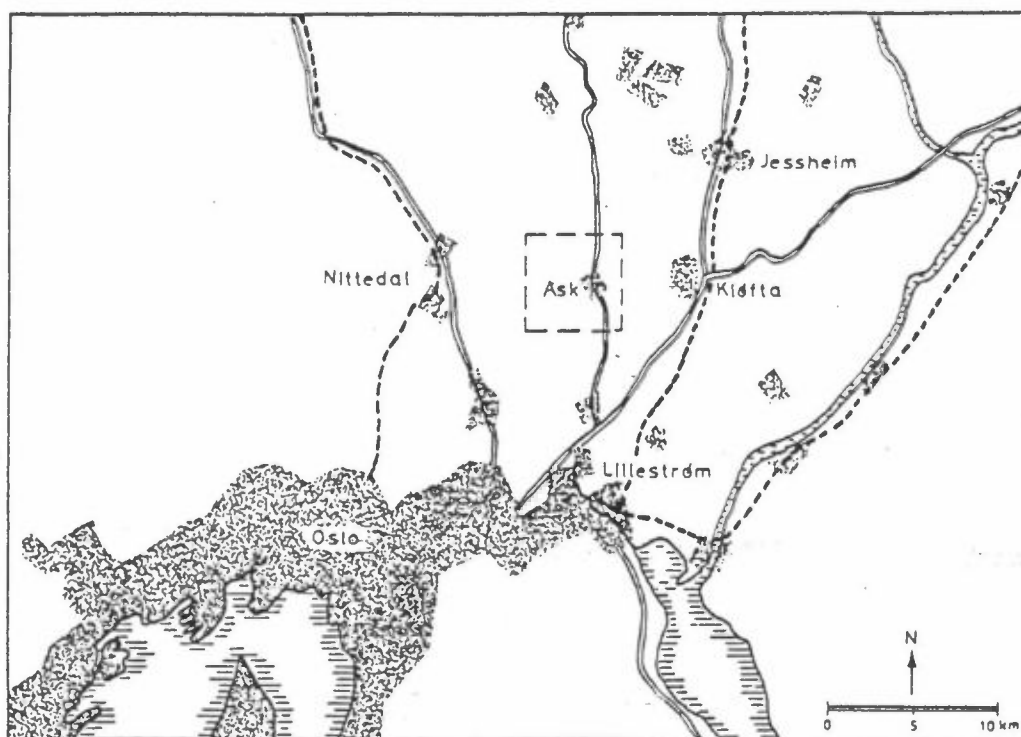
Alle årsakene blir regnet som rimelige, men Dimitriades legger mest vekt på punkt 2. Det er imidlertid stort behov for mer forskning for å belyse alle fire.

Som konklusjon antyder Dimitriades at basert på det nåværende kunnskapsnivå synes naturlige hydrokarboner ikke å ha noen avgjørende virkning på ozondannelsen, hverken på lokal eller regional skala. Det samme synes å være tilfellet for disdannelselse fra naturlige hydrokarboner.

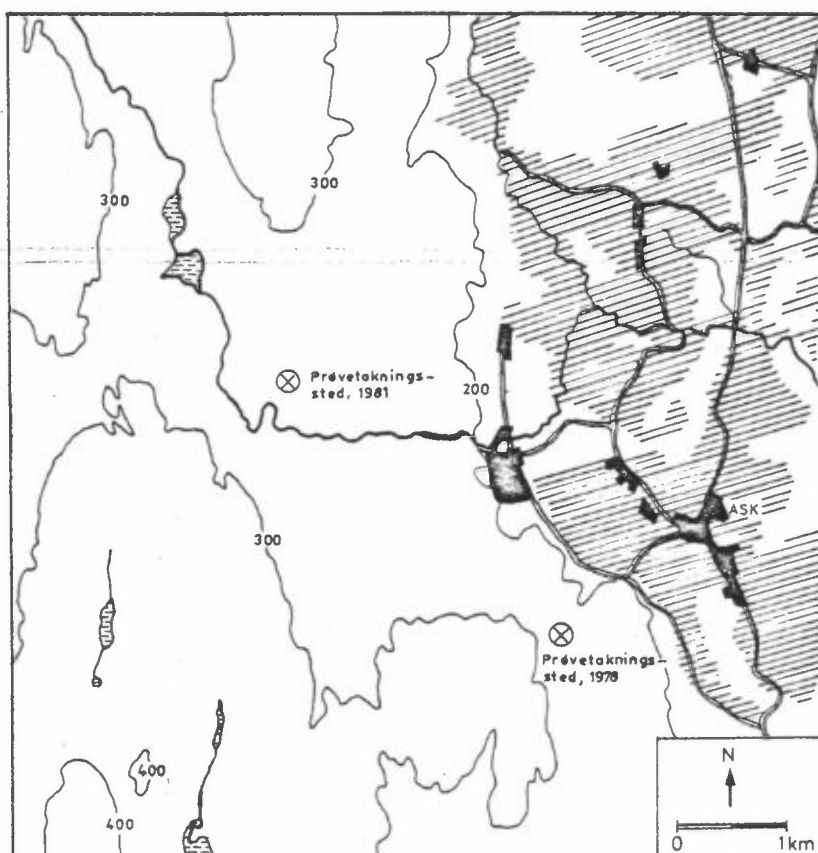
### 3 PRØVETAKING OG ANALYSE

Målingene ble foretatt i Gjerdrum, ca 4 km nordvest for Ask og ca 3 km nordvest for målestedet i 1978, se figur 1 og 2. Stedet ligger på østsiden av Romeriksåsene, ca 25 km nordøst for Oslo. Prøvene ble tatt ca 2 m over bakken i et område med tett gran-skog (*Picea abies*). Midlere trehøyde kan anslås til ca 10 m. Det er overveiende gran-skog i alle retninger i de nærmeste 2-3 km. Videre mot øst er det blanding av dyrket mark og gran-skog, mens gran- og til dels furuskog (*Pinus sylvestris*) dominerer de nærmeste 10 km mot sør, vest og nord.

Prøvetakingsutstyret besto av en batteridrevet pumpe og to adsorpsjonsrør med aktivt kull som ble koplet i serie. Etter prøvetaking ble kullet ekstrahert med pentan, og ekstraktet ble analysert ved hjelp av gasskromatograf med glasskapillarkolonne og flammeionisasjonsdetektor. Metoden som er basert på arbeid av Grob og Grob (11), er nærmere beskrevet i vedlegg B.



Figur 1: Kartskisse over områdene nordøst for Oslo. Skravering angir tettbygd strøk. Den stiplede firkanten er forstørret i figur 2.



Figur 2: Kartskisse over Gjerdrum med prøvetakingssteder for terpenier. Skravering angir dyrket mark, svarte felter angir tettbebyggelse.

Adsorpsjonsrørene ble dels plassert nær stammen på et grantre, og dels lagt ut på en frisk grein med granbar. Høyden over bakken var 1.5-2 m.

#### 4 RESULTATER OG DISKUSJON

Det ble i alt tatt 11 prøver. Disse ble analysert med hensyn på følgende sju terpenener:  $\alpha$ -pinen, kamfen,  $\beta$ -pinen, karen, terpinen, limonen og p-cymen.

En oversikt over dato, tidspunkt og prøvevolum for de 11 prøvene er gitt i tabell 1. Konsentrasjonen av terpenener, gitt som  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  på komponentbasis, fins i tabell 2. I tabell 3 er de samme konsentrasjonene gitt som ppb karbon (ppbC). (1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  terpenener er lik 1.77 ppbC ved 20°C.)

Tabell 1: Dato, tidspunkt, prøvevolum og prøvetakingsmåte for terpenener, Gjerdrum 1980.

Prøve nr	Dato	Klokkeslett	Prøvevolum (l)	Prøvetaking ved		Merknader
				stamme	grein	
1	4-5.6	1000-0950	110	x		
2	5-6.6	0955-0020	67	x		
3	9-10.6	1305-1330	113	x		
4	10-11.6	1335-1400	112	x		
5	23-24.6	1420-1430	350	x		
6	27.6	0735-1515	111	x		
7	14.8	0855-1405	75	x		Bare ett kullrør
8	15.8	0835-1415	79		x	
9	19.8	0825-1355	79		x	
10	19-20.8	1400-0835	270		x	
11	20.8	0840-1450	90		x	

Tabell 2: Konsentrasjon av terpenener ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$  på komponentbasis), Gjerdrum 1980.

Prøve nr	$\alpha$ -pinen	Kamfen	$\beta$ -pinen	Karen	Terpinen	Limonen	p-cymen	Sum
1	2.6	0.2	1.3	0.9*	2.0	1.7	1.1	9.8
2	7.3	0.6	1.6	0.7*	2.5	3.0	1.6	17.3
3	3.2	0.4	0.8	1.1	1.3	1.2	1.1	9.1
4	1.9	0.1	0.4	-	2.7	-	1.4	6.5
5	2.8	0.4	0.5	0.3	0.5	0.2	0.3	5.0
6	4.8	0.9	0.6	0.9	2.4	-	1.4	11.0
7	1.7	1.5	1.3	0.4	1.5	0.5	1.4	8.3
8	8.4	14.6	2.5	2.2	5.4	0.8	5.1	40.0
9	3.4	1.5	2.2	2.5	3.8	3.1	6.0	22.5
10	1.4	0.7	0.5	1.6	1.8	0.4	1.6	8.0
11	2.7	1.6	1.1	4.1	8.0	1.7	7.7	26.9

\* Usikker måling.

Tabell 3: Konsentrasjon av terpenener (ppbC), Gjerdrum 1980.

Prøve nr	$\alpha$ -pinen	Kamfen	$\beta$ -pinen	Karen	Terpinen	Limonen	p-cymen	Sum
1	4.6	0.4	2.3	1.6*	3.5	3.0	1.9	17.3
2	12.9	1.1	2.8	1.2*	4.4	5.3	2.8	30.6
3	5.7	0.7	1.4	1.9	2.3	2.1	1.9	16.1
4	3.4	0.2	0.7	-	4.8	-	2.5	11.5
5	4.9	0.7	0.9	0.5	0.9	0.4	0.5	8.8
6	8.5	1.6	1.1	1.6	4.2	-	2.5	19.4
7	3.0	2.7	2.3	0.7	2.7	0.9	2.5	14.7
8	14.8	25.8	6.2	3.9	9.5	1.4	9.0	70.7
9	6.0	2.7	3.9	4.4	6.7	5.5	10.6	39.8
10	2.5	1.2	0.9	2.8	3.2	0.7	2.8	14.1
11	4.8	2.8	1.9	7.2	14.1	3.0	13.6	47.6

\* Usikker måling

Bortsett fra målingene til Whitby og Coffey (2), som er blitt kritisert for lav analysenøyaktighet, er konsentrasjonene i tabell 2 og 3 høyere enn andre resultater en kjenner til. Dette kan skyldes at prøvetakingen skjedde innenfor trekronene, dvs. svært nær utslippsstedene. De målte totalkonsentrasjonene var imidlertid av samme størrelsesorden som målingene fra Gjerdrum sommeren 1978. I 1978 ble det tatt tre prøver og terpenkonsentrasjonen var 9-24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Bare  $\alpha$ -pinen og  $\beta$ -pinen ble bestemt kvantitativt. Sommeren 1980 var både prøvetaking og analyse vesentlig forbedret, og den totale terpenkonsentrasjonen var 5-40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Av de 11 prøvene i tabell 1-3 var det fire prøver over døgnet (prøve nr. 1,3,4 og 5), fem prøver om dagen (prøve nr. 6,7,8,9 og 11) mens prøve nr. 2 og 10 hadde tidsintervaller dag-kveld og ettermiddag-natt. Videre ble prøve nr. 1-7 tatt ved en trestamme, mens prøve 8-11 ble tatt ved en grein.

I tabell 4 er det gitt gjennomsnittlige konsentrasjoner for de tre kategoriene "døgn/stamme", "dag/stamme" og "dag/grein", samt for prøve nr. 2 og 10. For kategoriene døgn/stamme og dag/stamme var det liten forskjell i totalkonsentrasjonen. Konsentrasjonen i kategori dag/grein var imidlertid vesentlig høyere enn i kategori dag/stamme. Dette synes rimelig fordi greinene har stor overflate og derved større utslipp pr volumenhet.

Av de ulike terpenene forekom  $\alpha$ -pinen oftest i høyest konsentrasjon. Deretter kom terpinen og p-cymen. Nær stammen var konsentrasjonen av  $\alpha$ -pinen høyere enn nærmere granbaret. Dette samsvarer med tidligere resultater for furu (12). Konsentrasjonen av kamfen syntes å være høyere om dagen enn om natta og noe høyere ved greinene enn ved stammen.



Tabell 4: Middelkonsentrasjoner ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$  på komponentbasis) og sammensetning (%) for ulike prøvekategorier.

Konsentrasjon ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , på komponentbasis)	$\alpha$ -pinen	Kamfen	$\beta$ -pinen	Karen	Terpinen	Limonen	p-cymen	Sum
Døgn/stamme (1,3,4 og 5)	2.6	0.3	0.8	0.6	1.6	0.8	1.0	7.6
Dag/stamme (6 og 7)	3.3	1.2	1.0	0.7	2.0	0.3	1.4	9.7
Dag/grein (8,9 og 11)	4.8	5.9	2.3	2.9	5.7	1.9	6.3	29.8
Dag-kveld/stamme (2)	7.3	0.6	1.6	0.7	2.5	3.0	1.6	17.3
Ettermiddag-natt/grein (10)	1.4	0.7	0.5	1.6	1.8	0.4	1.6	8.0
Sammensetning (%)								
Døgn/stamme (1,3,4 og 5)	34	4	10	8	21	10	13	100
Dag/stamme (6 og 7)	33	12	10	7	20	3	14	100
Dag/grein (8,9 og 11)	16	20	8	10	19	6	21	100
Dag-kveld/stamme (2)	42	3	9	4	14	17	9	100
Ettermiddag-natt/grein (10)	18	9	6	20	23	5	20	100

Videre vil meteorologiske forhold som vindstyrke, temperatur og fuktighet ha innvirkning. Det samme gjelder konsentrasjonen av ozon ( $\text{O}_3$ ) som sammen med hydroksyl ( $\text{OH}\cdot$ ) bestemmer den kjemiske nedbrytningen av terpenener i atmosfæren. En del data for temperatur, vind, fuktighet og ozonkonsentrasjon er gitt i vedlegg C.

Et viktig spørsmål er om de målte terpenkonsentrasjonene i Gjerdrum synes rimelige ut fra de opplysninger som fins om utslipp av terpenener fra barskog. For å besvare dette trengs en matematisk modell der utslipp og konsentrasjon av terpenener er knyttet sammen. En detaljert modell vil måtte bestå av de fysiske og kjemiske relasjonene i atmosfæren, både mellom trærne og over trekronene. En kjenner ikke til at resultater fra slike detaljerte modellberegninger er rapportert. Imidlertid fins det flere forenklete uttrykk der utslipp og konsentrasjoner er knyttet sammen med empiriske parametre.

I den forrige rapporten fra NILU (1) ble følgende enkle likning gjengitt

$$C = Q Z/2D \quad (1)$$

Likningen er bl.a. brukt av Holdren og Westberg (13). C er konsentrasjon av terpenener ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Z er midlere trehøyde (m), Q er utslippet pr arealenhet ( $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ) og D er vertikal diffusivitet ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

Målinger av utslipp er i litteraturen rapportert som mengde pr tidsenhet og vektenhet blader/nåler. For å beregne utslippet pr arealenhet må en kjenne vekt av blader/nåler pr arealenhet. For barskog kan nålevekten variere atskillig. Horntvedt (14) har oppgitt følgende som representativt for norske forhold:

Gran	:	1000	$\text{g}/\text{m}^2 \pm 50\%$
Furu	:	400	" "

De utslippsmålingene som er antatt mest representative for norske forhold er Zimmermans målinger fra Pullman, Washington i 1976 (8). Både for gran (treslag ikke nevnt) og for barskog generelt (blanding av gran, furu, einer og "Douglas Fir") ble utslippet målt til  $2.3 \mu\text{g}/\text{gh}$  (regnet som C). Det ble ikke oppgitt ved hvilke temperaturer målingene fant sted, men tidsrommet var august-november 1976. En kan for eksempel anta et utslipp på  $2 \mu\text{g}/\text{gh}$  som typisk for norsk barskog ved vanlige sommertemperaturer, men usikkerheten vil da være minst 50%.

Likning (1) kan da illustreres ved følgende regneeksempel:

Q	=	2000	$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$	(granskog)
Z	=	10	m	(anslått trehøyde, Gjerdrum)
D	=	1	$\text{m}^2/\text{s}$	(Zimmerman, 8)
C	=	2.8	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,	regnet som karbon, eller
		3.1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	regnet på komponentbasis.

Denne konsentrasjonen er noe lavere enn måleresultatene fra Gjerdrum.

En annen forenklet modell er gitt av Peterson og Tingey (7):

$$dC/dt = Q/H - kC \quad (2)$$

der C og Q har benevning som tidligere, H er blandingshøyden ("mixing height") og k er hastighetskonstanten for nedbrytingen av terpenener. Nedbrytingen forutsettes da å være en pseudo 1.ordens prosess. Både Q, H og k vil variere over døgnet. Følgende tallverdier er brukt av Peterson og Tingey (7):

$$\begin{array}{ll} Q = 2000-5000 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}, & \text{regnet som C lavest om natta,} \\ & \text{høyest om dagen.} \\ H = 100-2000 \text{ m} & \text{lavest om natta, høyest om dagen.} \\ k = 0.4-0.7 \text{ h}^{-1} & \text{lavest om natta, høyest om dagen.} \end{array}$$

Under disse forutsetningene ble terpenkonsentrasjonen beregnet til å variere over døgnet mellom ca  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (regnet som C) midt på natta til ca  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (regnet som C) om dagen. Regnet på komponentbasis blir konsentrasjonene en faktor 1.13 høyere.

Beregningene ovenfor må regnes som svært grove og er ikke uten videre representative for målingene i Gjerdrum. Utslippet er kanskje en faktor på 2 for høyt. Videre synes forutsetningen om uniform vertikal konsentrasjon i blandingshøyden urealistisk. Imidlertid virker endringer i Q og H i motsatt retning på konsentrasjonen.

Målingene fra sommeren 1980 viste seg å være av samme størrelsesorden som beregningene til Peterson og Tingey. Beregningene indikerte imidlertid en forskjell mellom natt og dag på mer enn en 10-potens. En slik variasjon samsvarer ikke med målingene. Dette kan imidlertid skyldes at noen av forutsetningene til Peterson og Tingey ikke holder, for eksempel den at blandingshøyden (dvs blandingsvolumet) øker med en faktor på 20 mellom natt og dag.

En bedre indikasjon på målingenes representativitet vil en få ved å sammenlikne med fotokjemiske spredningsmodeller. Slike modeller er utviklet (6) og vil kunne tilpasses forholdene i Gjerdrum.

## 5 KONKLUSJON

Målingene av terpenener i granskog (*Picea abies*) i Gjerdrum sommeren 1981 viste konsentrasjonen i intervallet 5-40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  på komponentbasis. I alt 11 prøver ble tatt i månedene juni og august. Prøvene ble samlet opp ved adsorpsjon på aktivt kull, og analysene skjedde ved gasskromatografi med glasskapillarkolonne og flammeionisasjonsdetektor. Sju terpenener ble identifisert:  $\alpha$ -pinen, kamfen,  $\beta$ -pinen, karenen, terpinen, limonen og p-cymen.

Sammenliknet med måleresultater fra USA har terpenkonsentrasjonen vært høy. Dette skyldes antakelig at prøvetakingen skjedde inne i trekronene. De høyeste konsentrasjonene ble målt når prøvetakeren var plassert nær en frisk grein med granbar. De terpenene som forekom i høyest konsentrasjoner, var  $\alpha$ -pinen, terpinen og p-cymen.

Forenklete modeller for sammenhengen mellom utslipp og konsentrasjon av terpenener gir konsentrasjoner av samme størrelsesorden som målingene viser. Dette indikerer at de utslippsfaktorer for terpenener fra gran som fins i litteraturen kan være representative for norske forhold. En bedre sammenlikning mellom målinger og beregninger vil en kunne få ved hjelp av fotokjemiske spredningsmodeller.

Ut fra tilgjengelig litteratur synes det ikke som om terpenener spiller en viktig rolle for dannelsen av ozon og andre fotokjemiske oksydanter i atmosfæren.

6 REFERANSELISTE

- (1) Schjoldager, J.  
Wathne, B.M. Innledende undersøkelse av hydrokarboner fra skog. Lillestrøm 1978. (NILU OR 62/78.)
- (2) Whitby, R.A.  
Coffey, P.E. Measurement of terpenes and other organics in an Adirondack Mountain pine forest. *J. Geophys. Res.* 82, 5928-5934 (1977).
- (3) Arnts, R.R.  
Seila, R.L.  
Kuntz, R.L.  
Mowry, F.L.  
Knoerr, K.R.  
Dudgeon, A.C. Measurement of  $\alpha$ -pinene fluxes from a loblolly pine forest. I: *4th Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants Proceedings*. American Chemical Society, 1978, p. 829-833.
- (4) Tingey, D.T.  
Manning, M.  
Ratsch, H.C.  
Burns, W.F.  
Grothaus, L.C.  
Field, R.W. Tampa Bay Area photochemical oxidant study. Monoterpene emissions rates from slash pine. Atlanta, Georgia, U.S. Environmental Protection Agency, 1978. (EPA 904/9-78-013.)
- (5) Arnts, R.R.  
Gay, B.W. Photochemistry of some naturally emitted hydrocarbons. Research Triangle Park, North Carolina, U.S. Environmental Protection Agency, 1978. (EPA-600/3-79-081.)
- (6) Derwent, R.G.  
Hov, Ø. The contribution from natural hydrocarbons to photochemical air pollution formation in the United Kingdom. I: *First European Symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, proceedings*. Ispra, 16-18 October 1979.
- (7) Peterson, E.W.  
Tingey, D.T. An estimate of the possible contribution of biogenic sources to airborne hydrocarbon concentrations. *Atmos. Environ.* 14, 79-81 (1980).

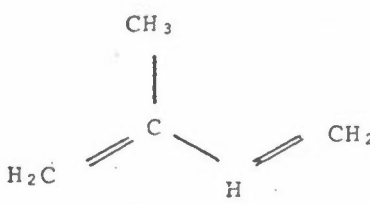
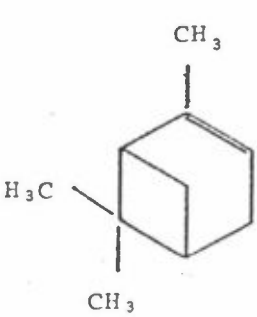
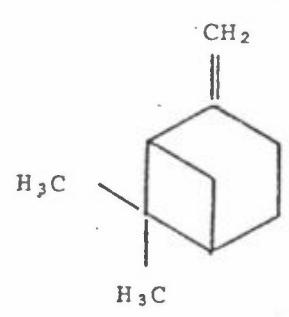
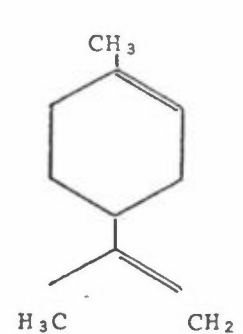
- (8) Zimmerman, P.R. Procedures for conducting hydrocarbon emission inventories of biogenic sources and some results of recent investigations. Emission inventory/factor workshop, Environmental Protection Agency, North Carolina, 1977.
- (9) Arnts, R.R.  
Meeks, S.A. Biogenic hydrocarbon contribution to the ambient air of selected areas. *Atmos. Environ.* 15, 1643-1651 (1981).
- (10) Dimitriades, B. The role of natural organics in photochemical air pollution. Issues and research needs. *J. Air Poll. Contr. Ass.* 31, 229-235 (1981).
- (11) Grob, K.  
Grob, G. Gas-liquid chromatographic mass spectrometric investigation of C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> organic compounds in an urban atmosphere. *J. Chromatogr.* 62, 1-13 (1971).
- (12) Juvonen, S. Über die Terpenbiosynthese beeinflussenden Faktoren in *Pinus silvestris* L. *Acta Botanica Fennica* 71, 1-92 (1966).
- (13) Holdren, M.W.  
Westberg, H.H. Natural hydrocarbons in photochemical air pollution. Quarterly Technical Report July-September 1976. Pullman, Washington, Washington State University, 1976.
- (14) Horntvedt, R. Norsk institutt for skogforskning. Meddelelse 19.5.81.
- (15) Meteorologisk institutt Meteorologiske observasjoner fra Gardermoen lufthavn, datautskrifter. Oslo 1980.
- (16) Schjoldager, J.  
Gundersen, G.  
Stige, L. Målinger av ozon i nedre Telemark, Oslofjorden og Oslo sommeren 1980. Lillestrøm 1980. (NILU OR 42/81.)

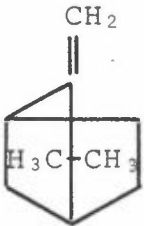
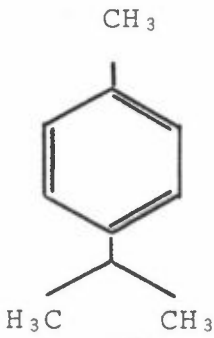
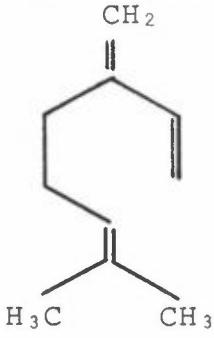
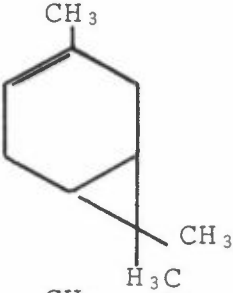
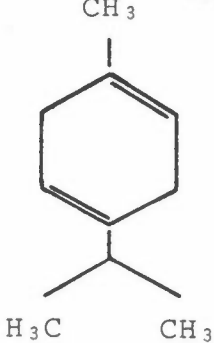


## VEDLEGG A

ISOPREN OG ENKELTE TERPENER,  
STRUKTURFORMLER OG KOKEPUNKT



<u>Navn</u>	<u>Bruttoformel</u>	<u>Strukturformel</u>	<u>Kokepunkt (°C)</u>
Isopren	$C_5H_8$		34
$\alpha$ -pinen	$C_{10}H_{16}$		156
$\beta$ -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	$C_{10}H_{16}$		160
p-cymen (p-metyl- isopropylbenzen)	$C_{10}H_{14}$		177
Myrcen	$C_{10}H_{16}$		167
$\Delta^3$ -karen	$C_{10}H_{16}$		171
$\gamma$ -terpinen	$C_{10}H_{16}$		183

VEDLEGG B  
METODER FOR PRØVETAKING OG ANALYSE

## METODER FOR PRØVETAKING OG ANALYSE

### Prøvetaking

To kullrør fylt med 25 mg spesialkull (Aktivkohle für Gaschromat nach Dr. Grob 0.05-0.1 mm) ble koplet i serie med en batteridrevet pumpe av type "Personal Air Sampler", SKC INC (11). Luften ble suget gjennom kullrørene med en hastighet på 4.6 l/h for de første prøvene (juni) og 14.4 l/h for de siste prøvene (august).

### Analyse

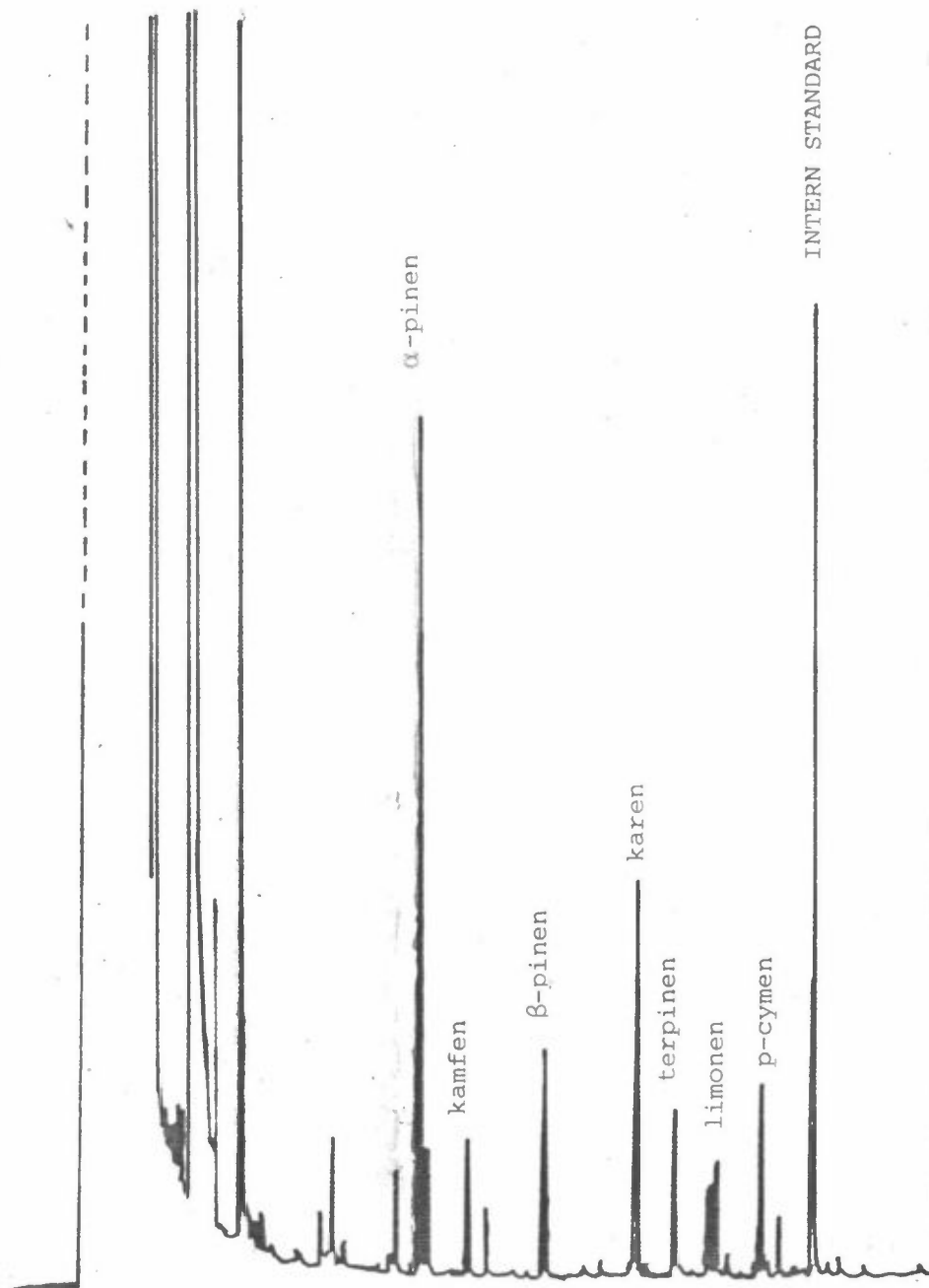
I laboratoriet ble kullfiltrene fra prøvetakeren ekstrahert i  $\frac{1}{2}$  h med 0.5 ml pentan i spesiallaget glassutstyr beregnet for meget små løsningsmiddelmengder (11). 1-Kloroktan ble tilsatt som intern standard for sikrere konsentrasjonsbestemmelse under analysen. Kullfiltrene ble ekstrahert hver for seg, og det første kullfilteret i prøvetakingsserien ble ekstrahert to ganger for å få kontroll med oppsamlingseffektivitet og ekstraksjon.

Pentanekstraktet ble analysert med gasskromatograf utstyrt med glasskapillarkolonne. Eksempler på kromatogram er gitt i figur B1 og B2.

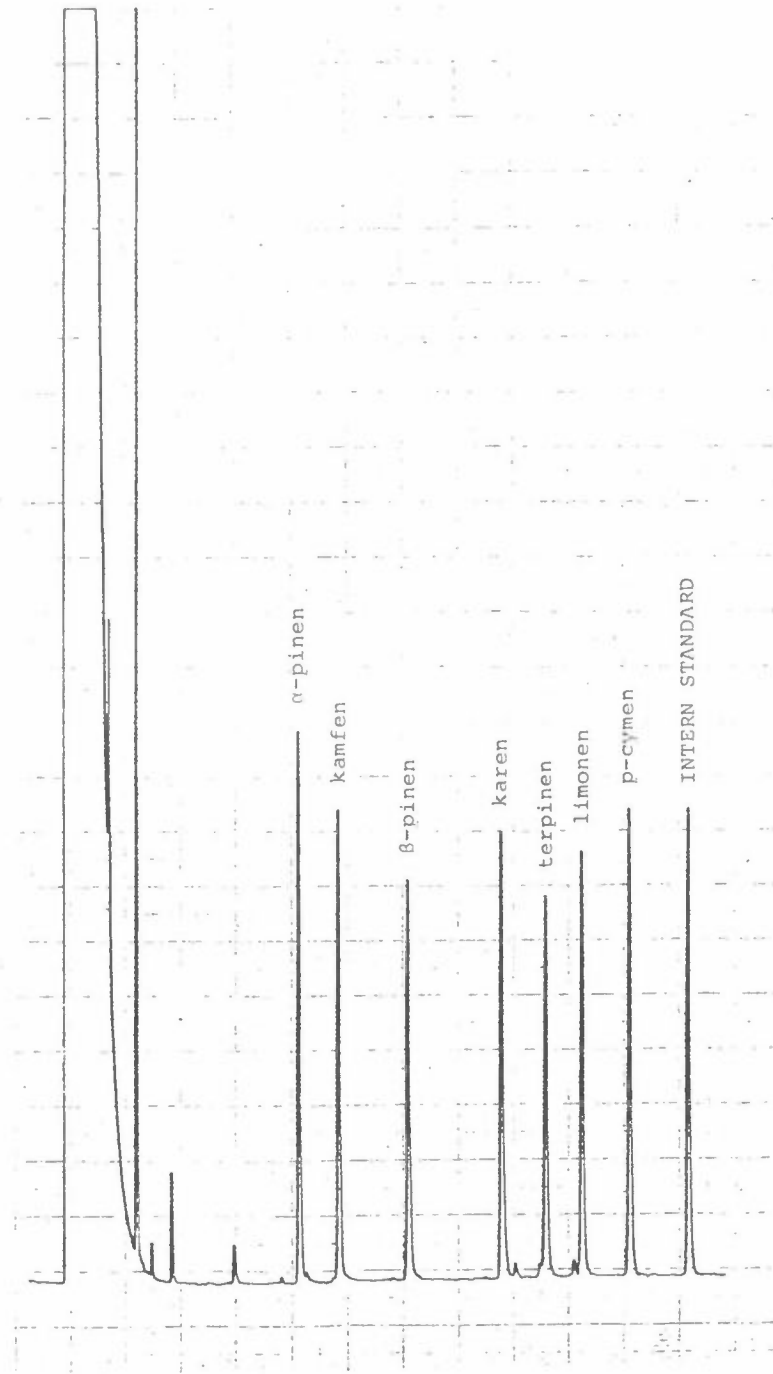
### Analysebetingelser

Kolonne:	50 m x 0.32 mm i.d. borsilikatglass, Ucon LB 550X-33, SCOT.
Detektor:	Flammeionisasjonsdetektor (FID)
Injektor:	"Split"/"splitless", 250°C
Analyseprogram:	Start med 3 min ved kolonnetemperatur 20°C og lukket split. 40 s etter injeksjonen åpnes split-ventilen til 50 ml/min gasshastighet. Etter 3 min økes temperaturen med 2°C/min til 150°C.





Figur B1: Gasskromatogram for prøve nr 3, 9-10.6.1980.



Figur B2: Gasskromatogram for en standardblanding av terpener.

VEDLEGG C

DATA FOR TEMPERATUR, VINDSTYRKE, VIND-  
RETNING OG RELATIV FUKTIGHET FRA GARDER-  
MOEN (15)

DATA FOR OZON FRA MARIDALEN (16)



Prøve nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatur (°C)											
k1 1300	24.2	26.7	17.8	22.2	16.4	14.1	21.1	21.5	12.8	12.8	10.5
k1 0100	11.7	12.9	12.2	12.7	8.3				12.6		
Vindstyrke (m/s)*											
k1 1300	2.6	0.5	1.5	1.0	7.7	1.0	3.1	2.1	4.6	4.6	2.6
k1 0100	0.5	C	1.5	0.5	C				4.1		
Vindretning (grader)											
k1 1300	190	340	60	80	190	360	210	90	160	160	150
k1 0100	150	C	350	360	C				160		
Rel. fuktighet (%)											
k1 1300	40	34	63	49	45	70	44	51	87	87	85
k1 0100	72	76	86	80	82				84		
Ozonkonsentrasjon Maridalen (µg/m <sup>3</sup> )											
Maksimal timesverdi	253	207	273	236	-	128	137	55	-	102	81
Minimal timesverdi	29	37	10	65	-	91	30	24	-	58	51

\* C betyr vindstille, dvs. mindre enn ca 0.5 m/l

