

NILU
TEKNISK NOTAT NR 6 /79
REFERANSE: 01978
DATO: FEBRUAR 1979

ISOPREN OG TERPENER I LUFT,
FORELØPIGE RESULTATER

AV
BENTE M. WATHNE

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
SAMMENDRAG	3
1 ISOPREN	4
1.1 Generelt	4
1.2 Prøvetaking	4
1.3 Analyse	4
1.4 Resultater og diskusjon	9
1.5 Videre arbeid	9
2 TERPENER	9
2.1 Generelt	9
2.2 Prøvetaking	10
2.3 Analyse	12
2.4 Resultater og diskusjon	15
2.5 Videre arbeid	18
3 KONKLUSJON	19
4 LITTERATUR	19
VEDLEGG A: Isopren og enkelte terpener, strukturformler og kokepunkt	20

SAMMENDRAG

Prøvetakings- og analysemetoder for isopren og terpener i luft er utarbeidet. Det bør arbeides videre for å forbedre metodene.

Målinger av terpener i et barskogområde 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 terpener varierer fra 9.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ til 24.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i de tre prøvene. Det ble ikke funnet spor av isopren.

ISOPREN OG TERPENER I LUFT, FORELØPIGE RESULTATER

1 ISOPREN

1.1 Generelt

Rasmussen (1) har registrert isoprenemisjon fra ca 35 forskjellige planter, men han rapporterer at furutrær og norsk gran (*picea abies*) ikke vil emittere isopren. Store grupper av amerikanske løvtrær emitterer isopren, og man kan vente isoprenemisjon også fra norske løvtrær. Isopren (2-metyl-1.3-butadien) har et kokepunkt på 34°C, og det antas at isopren som syntetiseres i bladverket hos trær raskt fordamper til atmosfæren (2). Isoprenemisjonen er sterkt lysavhengig og foregår ikke i mørket (1,3). I vedlegg A er isopren og de viktigste terpenene kort omtalt.

1.2 Prøvetaking

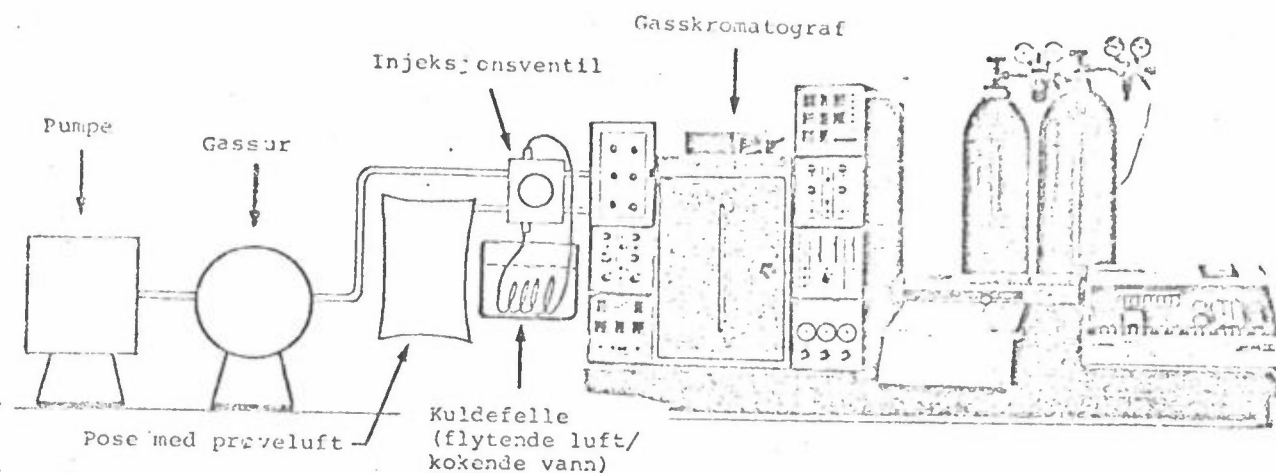
Luftprøver for isoprenanalyse ble tatt i plastposer ved hjelp av en peristaltisk pumpe. Det ble først benyttet aluminium/polyester-poser, men det viste seg at disse posene avgir hydrokarboner fra C₅ og oppover. Det ble derfor benyttet teflonposer i stedet.

Lagringsforsøk med isopren i teflonpose viser ikke noe tap etter 10 døgns lagring i N₂. Det bør også gjøres forsøk med lagringsprøver fortynnet i luft.

1.3 Analyse

Til analyse ble det benyttet et oppsett med kuldefelle (stål-rør i.d. 1 mm, lengde 60 cm) direkte koplet til gasskromatografen ved hjelp av en gassinjeksjonsventil. Prøven ble pumpet gjennom kuldefellen mens denne var dyppet i en termos fylt med flytende luft (ca -180°C). Organisk materiale i luften avsettes da i

kuldefellen. Prøvevolumet ble målt med et våtgassur. 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. Systemet ble prøvet ut på en blanding av lavere HC, (C_1-C_6), og det viste seg å fungere godt. Det ble registrert tap av metan og etylen i systemet, men det var av mindre interesse i denne forbindelse. Oppstillingen er vist i figur 1.



Figur 1: Utstyr for analyse av isopren i luft.

Det viste seg imidlertid at injeksjonssystemet introduserte "spøkelsestopper" som forstyrret isoprenanalysen. Etter flere renseprosedyrer ble "spøkelsestoppene" redusert. Loddevann inneholdende harpikser er mistenkt som årsak til problemet.

Analysebetingelser:

Kolonne : 3.5 m x 4 mm i.d. borsilikatglass med 3%
Squalan på Alumina F-1, 80/100 mesh

Detektor : Flammeionisasjonsdetektor (FID).

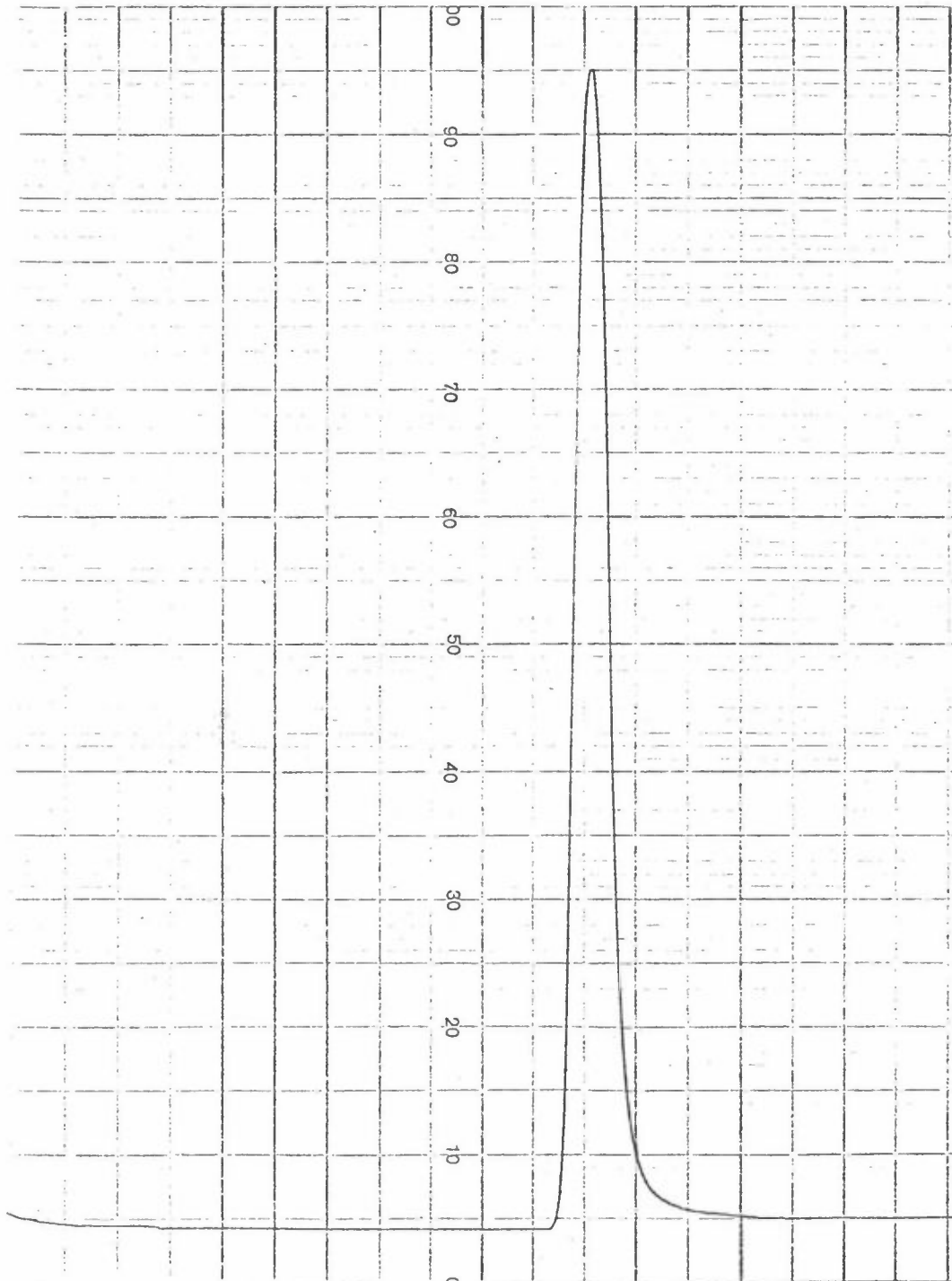
Temperatur : Kolonne 110°C.
Injektor 95°C

Gassforsyning : Bæregass, N₂ : 75 ml/min 1.50 kg/cm²
Detektor, { H₂ : 25 ml/min 0.70 kg/m²
luft 250 " 0.80 "

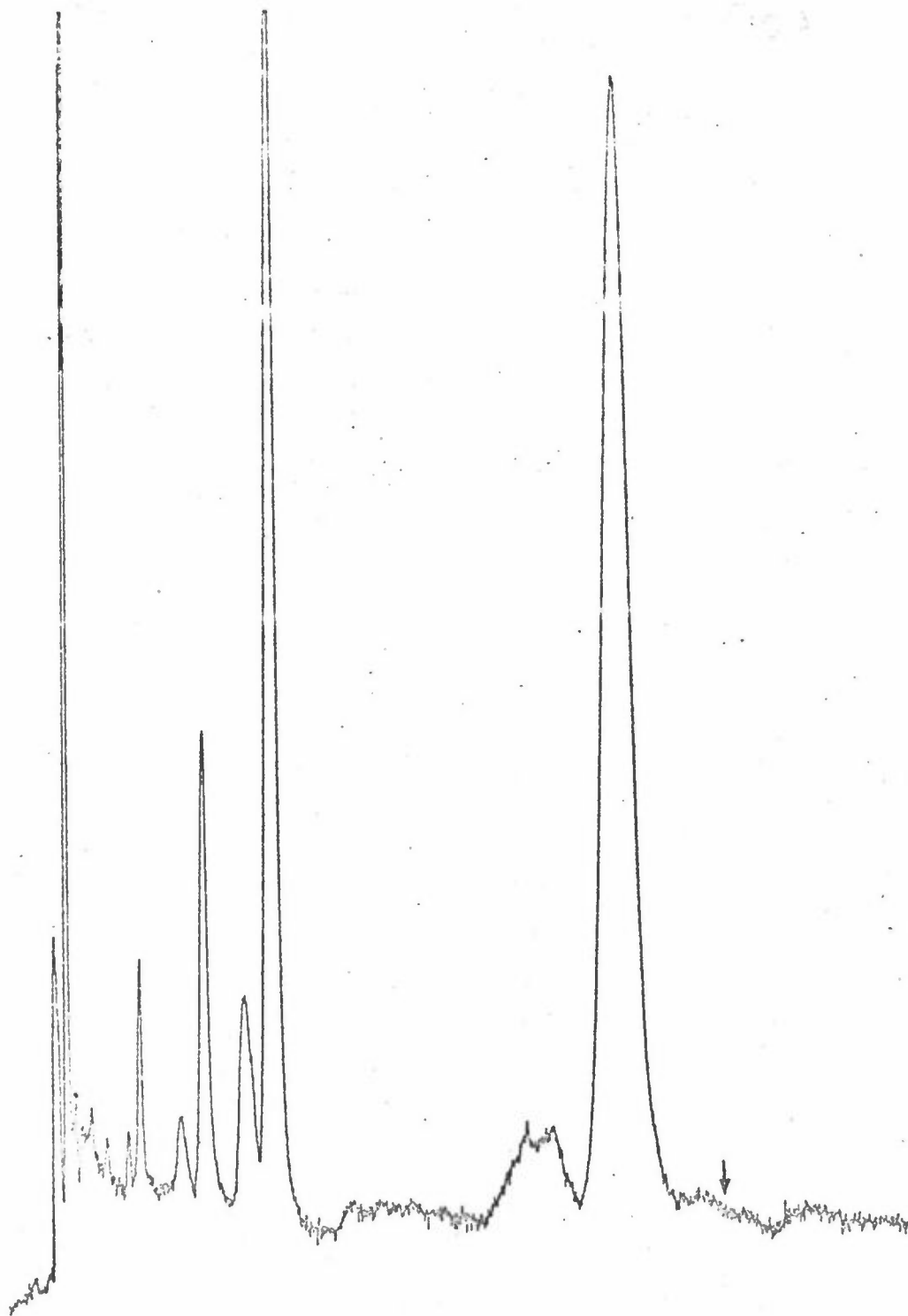
Elektrometer : "Attenuation input": 1
"Attenuation output": 2,4
"Back-off" : 10

Skriver : Hastighet : 5 mm/min
Spenning : 2.5 mV

Kromatogram av isoprenstandard og prøve er vist i figur 2 og figur 3.



Figur 2: Kromatogram av isoprenstandard, 20 ppm.



Figur 3: Kromatogram av prøve for isopren analyse.
Isopren skulle komme som en topp der pilen
peker hvis den var tilstede i prøven.

1.4 Resultater og diskusjon

Tre prøver er analysert under tilfredstillende betingelser. Det er ikke funnet isopren i disse prøvene. Deteksjonsgrensen er beregnet til ca 0.1 ppb. Deteksjonsgrensen vil variere noe, avhengig av prøvevolumet som kan trekkes gjennom kuldefellen før denne tettes av is (frosset vanndamp fra prøveluften). Hvor raskt isen tetter kuldefellen vil være avhengig av luftfuktigheten.

1.5 Videre arbeid

Det bør sannsynligvis lages en ny kuldefelle hvor en annen lodding benyttes, slik at loddevann unngås. Prøvetaking av terpenener i luft foregikk i vaskeflasker med heksan samtidig med prøvetaking for isopren. Vanligvis var isopren og heksan godt separert ved de analysebetingelser som ble benyttet ved GC-analyse i disse forsøkene, men meget høye heksanverdier kan forstyrre analysen, og prøvetaking med heksan bør derfor foregå adskilt fra prøvetaking av isopren. Et nytt prøvetakingsområde med andre treslag (løvskog) bør prøves.

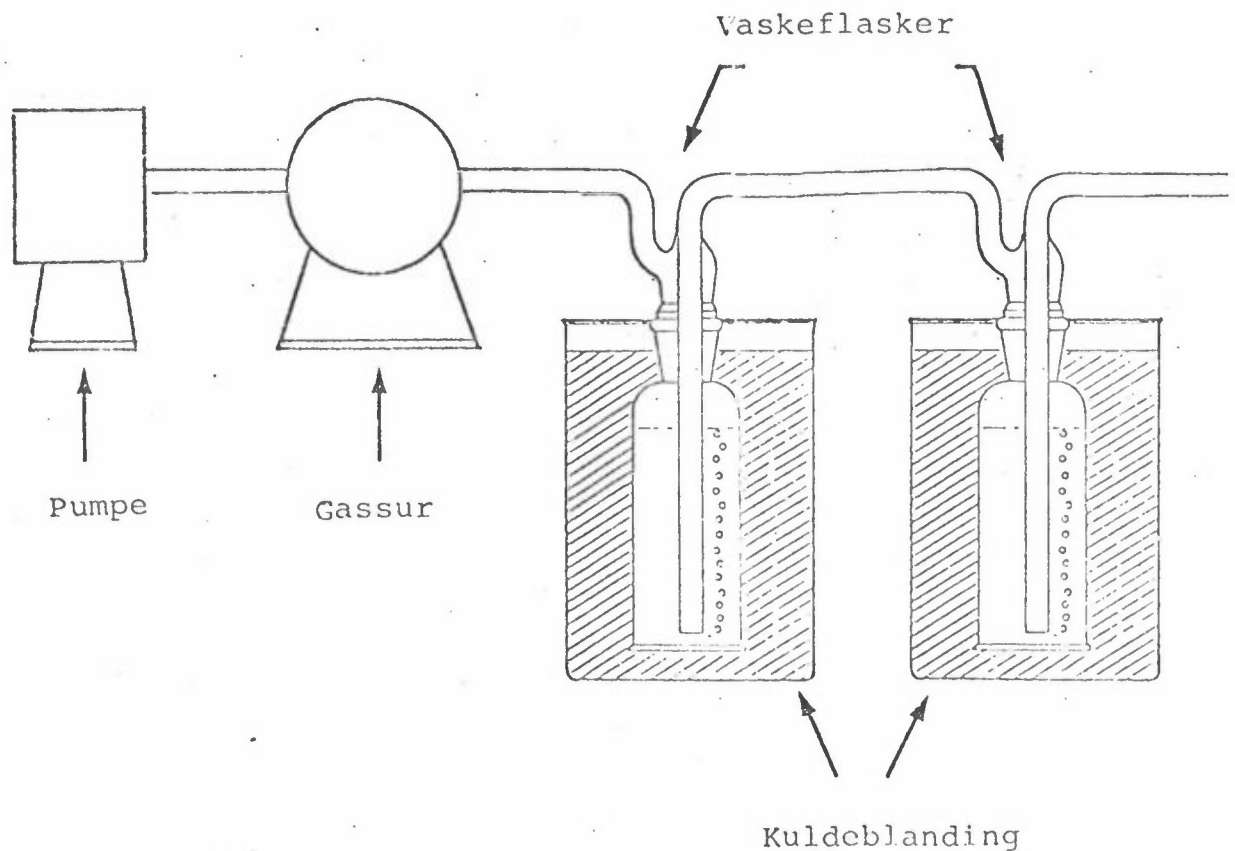
2 TERPENER

2.1 Generelt

Terpener avgis fra bartrær. α -pinen er, sammen med β -pinen, den vanligste av dem, og utgjør fra 20-98% av de terpenener som utskilles i dampform fra bartrærne. Terpenemisjonen er ikke lysavhengig og i motsetning til isoprenemisjonen foregår den også i mørket. α -pinenemisjonen er ved målinger funnet å være temperaturavhengig. Ved 17^o ble det målt meget lave emisjonshastigheter, mens ved 30-32^oC var det aktiv transpirasjon fra bladverket med høye emisjonshastigheter (1,2). De optimale prøvetakingsforhold for terpenener vil være når bladverket er fuktig og lufttemperaturen høy. Terpenene drives med vanddampen i en form for vanddampdestillasjon fra bladverket.

2.2 Prøvetaking

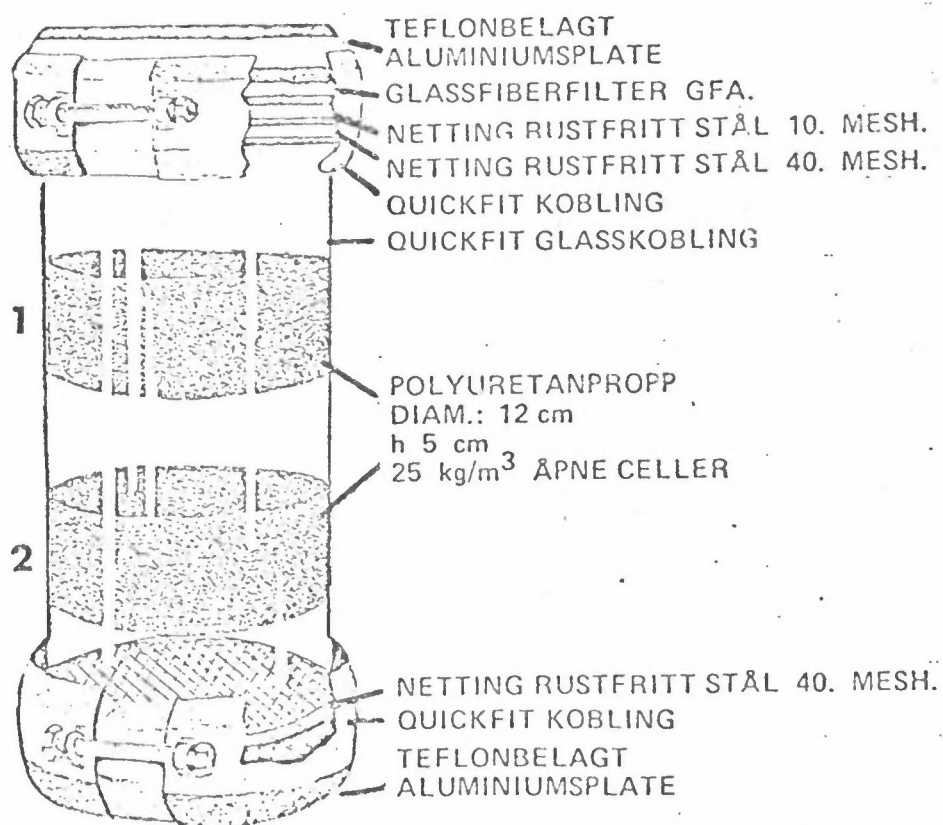
Det ble testet to prøvetakingsmetoder. Den første benyttet vaskeflasker med heksan som absorpsjonsmedium. To vaskeflasker ble satt i serie og fylt med 100 ml heksan hver. Flaskene ble plassert i en kuldeblanding med grovt salt (NaCl, 1/3) og is (2/3). Temperaturen holdt seg på ca -20°C . Nedkjøling ble benyttet for å hindre for rask fordamping av heksan. Prøvetakingsvolumet ble målt med gassur, og pumpen var av type KK (2 l/min), se figur 4.



Figur 4: Prøvetakingsutstyr for korttidsprøver av terpener.

Det viste seg at våtgassur var nødvendig for å få korrekte volum-målinger. På grunn av nedkjøling under prøvetakingen oppsto problemer med igjenfrysing av boblerørene i vaskeflaskene. Etter ca 2 timer var boblerørene så tette av is at prøvetakingen måtte stoppes. For å registrere middelerverdier av terpener over et lengre tidsrom ble det satt ut en prøvetaker med propper av polyuretanskum (PUR) som absorpsjonsmedium. Prøve-

takeren besto av et glassrør hvor det ble plassert et filter (glassfiber) og to PUR-propper i serie. Luften ble først trukket gjennom filtret for avsetning av partikler, derefter gjennom PUR-proppene hvor gassene ble adsorbent. Se figur 5. "Andersenpumpe" (160 l/min) ble benyttet under prøvetakingen og hele oppsettet sto i en låsbar bod.



Figur 5: Prøvetakerenhet med glassfiberfilter og to polyuretan-skumpropper i serie. Prøvetakeren er benyttet til døgnprøver av terpener.

2.3 Analyse

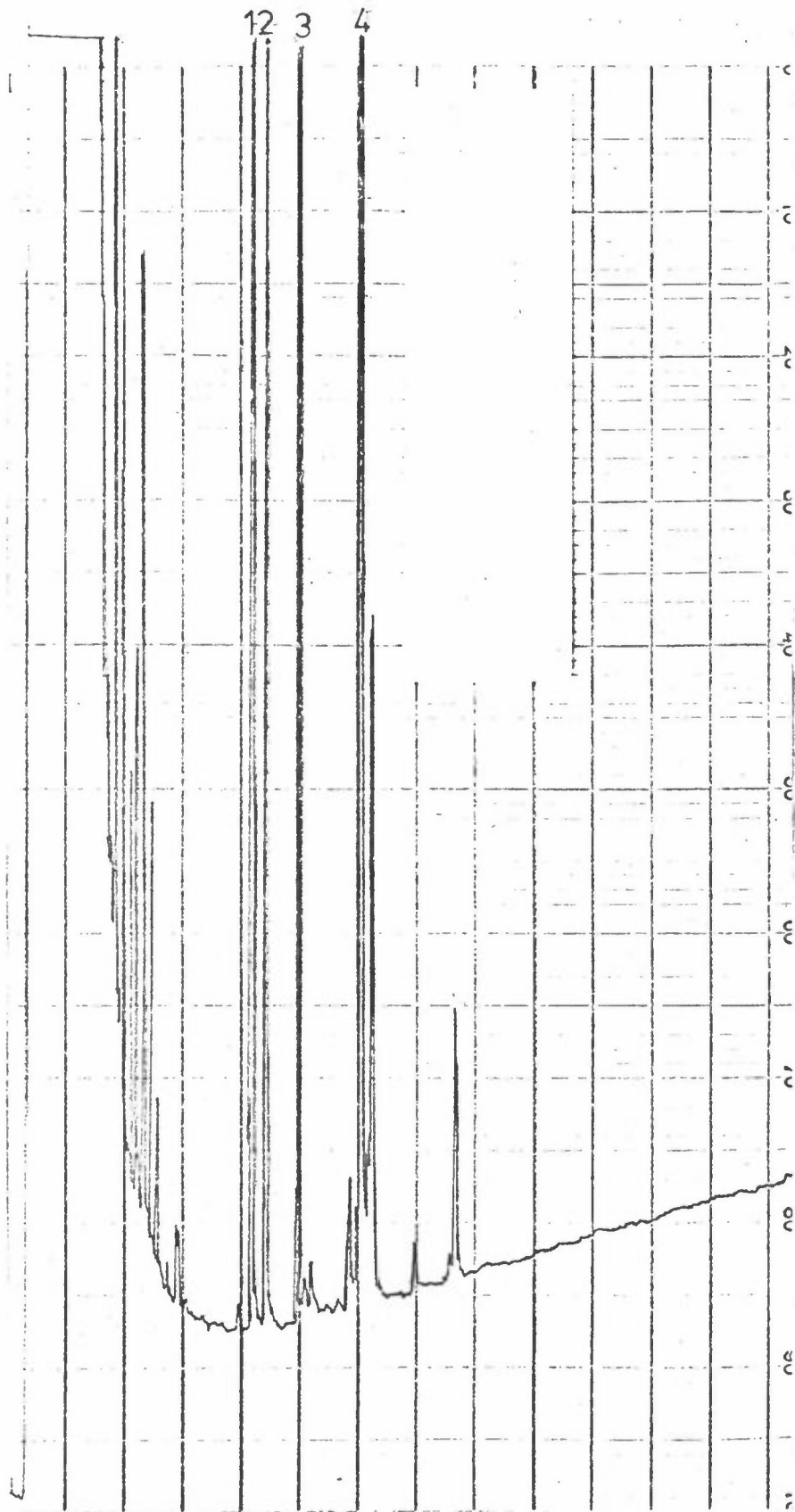
Vaskeflaskene med heksan ble fraktet til laboratoriet etter prøvetakingen og behandlet hver for seg slik at adsorpsjons-effektiviteten kunne kontrolleres. Prøvene ble dampet inn og analysert med gasskromatograf. Det viste seg at inndamping under redusert trykk (Rotavapor) førte til tap og dekomponering av terpenene. Inndamping under nitrogenstrøm ble benyttet og viste seg å være tilfredstillende.

PUR-proppene ble ekstrahert med pentan i Soxhlet-apparatur. Påsetningsforsøk med standardprøver viste at tapet under Soxhlet-ekstraksjonen var ubetydelig. Etter Soxhlet-ekstraksjonen ble prøvene dampet inn under nitrogenstrøm og analysert gasskromatografisk. Terpenprøvene ble først analysert med en glasskapillarkolonne belagt med SE-54 (35 m, 0.34 mm i.d). Det viste seg imidlertid at kolonnen ble deaktivert av disse prøvene, og det ble satt inn en glasskapillarkolonne belagt med OV-1 (50 m, 0.31 mm i.d.) Denne kolonnen fungerte godt.

Et kromatogram av en terpenstandard og prøve er vist i figur 6 og figur 7.

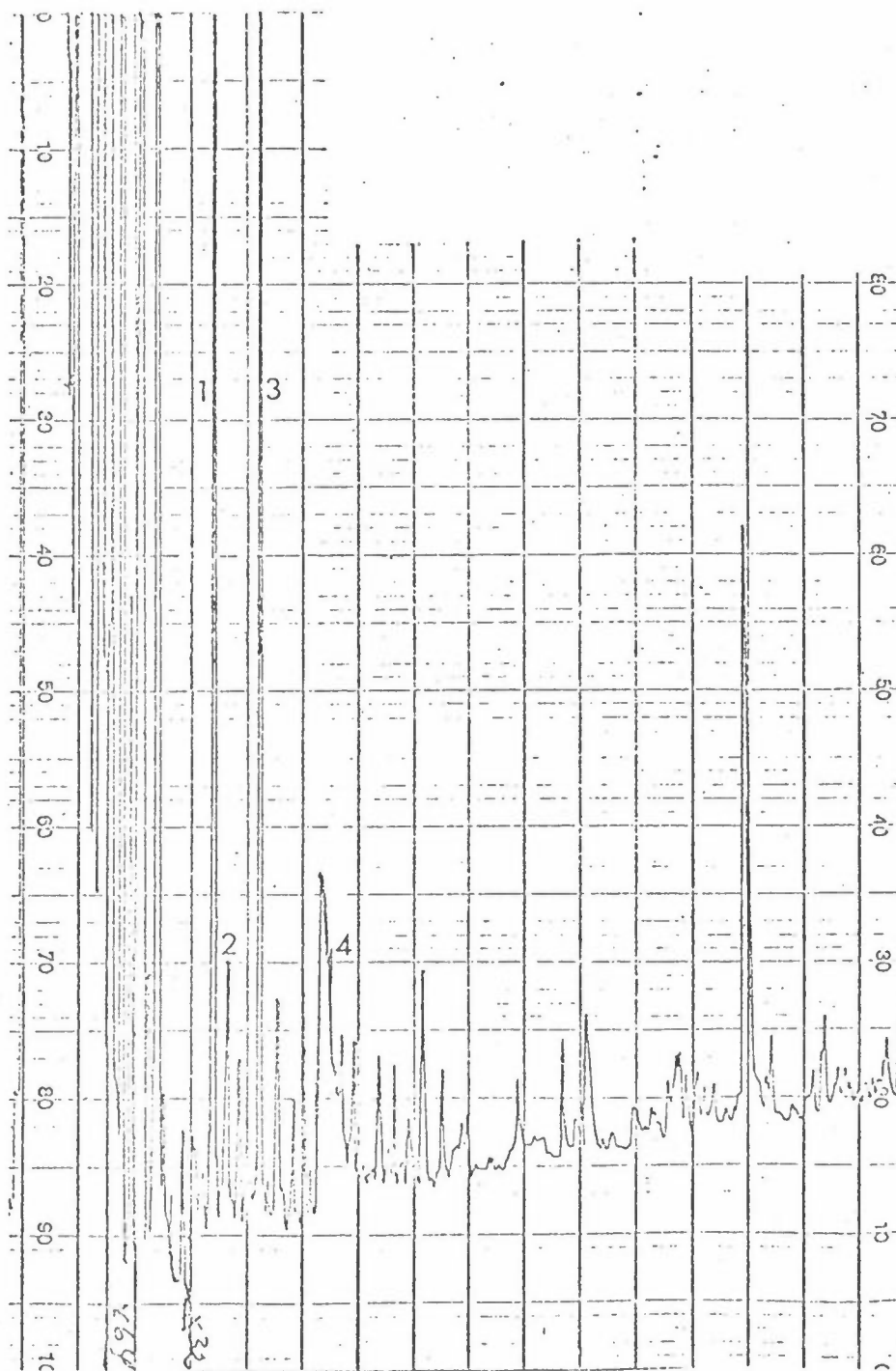
Analysebetingelser:

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°C/min til 150°C. Injektor: 175°C.
Gassforsyning	:	Bæregass N ₂ : 1.50 kg/cm ²
		Detektor { luft: 1.30 " 450 ml/min H ₂ : 0.80 " 43 "
Elektrometer	:	"Attenuation input" : 1 "Attenuation output": 4,8,16
Skriver	:	Hastighet : 5 mm/min Spenning : 2.5 mV



Figur 6: Kromatogram av terpenstandard.

1. α -pinen
2. kamfen
3. p-cymen
4. limonen



Figur 7: Kromatogram av terpenprøve.

1. α -pinen
2. kamfen
3. β -pinen
4. limonen

2.4 Resultater og diskusjon

Konsentrasjonene av terpenener som ble funnet i vaskeflaskene med heksan er satt opp i tabell 1.

Tabell 1: Måleresultater for terpenener. Prøvene tatt i vaskeflasker med heksan.

Prøvedato/nr	Komponent	µg totalt	µg/m ³	ppb
16/8 Prøve 1 kl 1245-1315	α-pinen	0.305	(4.4)	7.1 (0.8) 1.3
	kamfen	-	-	-
	β-pinen	0.096	(1.4)	2.3 (0.3) 0.4
	p-cymen	-	-	-
	limonen	-	-	-
	terpener totalt	0.401	(5.8)	9.4 (1.0) 1.7
23/8 Prøve 2 kl 1330-1445	α-pinen	0.979	9.8	1.8
	kamfen	-	-	-
	β-pinen	0.437	4.4	0.8
	p-cymen	-	-	-
	limonen	spor	spor	spor
	terpener totalt	1.416	14.2	2.6
23/8 Prøve 3 kl 1330-1445	α-pinen	1.14	11.4	2.1
	kamfen	-	-	-
	β-pinen	1.30	13.0	2.3
	p-cymen	-	-	-
	limonen	-	-	-
	terpener totalt	2.44	24.4	4.3

Det hefter usikkerhet angående prøvevolumet for prøve 1 og 3. For prøve 1 ble volumet målt med gassur type Ritter som viste seg å gi langt høyere resultat enn det teoretisk mulige. Sugehastigheten gjennom prøvetakeren ble målt ved oppstartning og gir grunnlag for beregning av teoretisk prøvevolum. På grunn av ising i boblerøret i løpet av prøvetakingsperioden må en regne med lavere sugehastighet ved slutten av perioden. Derfor er det rimelig å anta at det reelle prøvevolum er mindre enn det teoretiske. For prøve 2 ble registrert riktig prøvevolum, da målingene ble foretatt med våtgassur. Den beregnede midlere sugehastighet for prøve 2 ble benyttet til å regne ut et nytt prøvevolum for prøve 1. Dette beregnede prøvevolum ga som resultat konsentrasjonene av terpenener som er ført opp uten parentes i tabellen. Tallene i parentes er regnet ut på grunnlag av sugehastigheten i startfasen, og er sannsynligvis for lave.

Prøve 2 og 3 ble tatt parallellt med samme type flasker og pumper. Da NILU bare har ett våtgassur (det er bestilt ett til), kunne prøvevolumet bare registreres for den ene av prøvene. Det målte prøvevolumet for prøve 2 er derfor benyttet til utregning av konsentrasjonene for prøve 3.

For prøve 1 og 3 ble de registrerte terpenener funnet i flaske nr 1 i prøvetakingsserien. Det ble ikke funnet noe i flaske nr 2. For prøve nr 2 har vi fått en fordeling av terpenene på flaske nr 1 og 2 som vist i tabell 2.

Resultatet for flaske nr. 2 er forholdsvis dårlig, og hvis fordelingen funnet ved analysen er reell, kan vi ha fått et tap av terpenener under prøvetakingen. Prøve 2 og 3 er tatt med parallellprøvetaking, og selv om totalmengdene ikke er like, burde det vært bedre overensstemmelse i forholdet mellom enkeltkomponentene i hver prøve.

Tabell 2: Fordeling av terpenener på 1. og 2. flaske i prøve-takingsserien.

Prøve nr.	Komponent	Flaske 1		Flaske 2		α/β-pinen
		µg	%	µg	%	
1	α-pinen	0.305	100	0	0	3.2
	β-pinen	0.096	100	0	0	
	terpener totalt	0.401	100	0	0	
2	α-pinen	0.540	55	0.439	45	2.2
	β-pinen	0.278	64	0.159	36	
	limonen	spor	100	0	0	
	terpener totalt	0.818	58	0.598	42	
3	α-pinen	1.14	100	0	0	0.9
	β-pinen	1.30	100	0	0	
	terpener totalt	2.44	100	0	0	

Resultatene fra analyse av prøven tatt med PUR-prøvetaker 14-15/8 er satt opp i tabell 3.

Tabell 3: Måleresultater for terpenener. Prøven er tatt med PUR-prøvetaker.

Komponent	Propp 1		Propp 2		µg totalt	µg/m ³
	µg	%	µg	%		
α-pinen	7.86	49	8.30	51	16.16	0.070
kamfen	2.75	52	2.50	48	5.25	0.023
β-pinen	5.40	47	6.19	53	11.59	0.050
p-cymen	-		spor		spor	
limonen	spor		spor		spor	

Resultatene er ikke kvantitativt gode, og viser at terpenene går igjennom PUR-proppene ved de prøvetakingsbetingelser som er benyttet. Med lavere gjennomblåsningshastighet for luften er det mulig resultatene ville bli bedre. Kvalitativt indikerer de imidlertid hvilke komponenter som er tilstede i skogsluften. Det er gjort et forsøk med impregnerte propper, men analyse-resultat fra disse foreligger ikke enda. Proppene er impregnert med silikonolje, SE-30, fordi terpenene er meget lipofile. Ved opparbeiding av prøven fra de impregnerte proppene må det inngå en renseprosess hvor silikonoljen fjernes fra prøven.

2.5 Videre arbeid

Det ser ut til at vaskeflasker med nedkjølt heksan er en brukbar måte å ta prøver på. Ulempene ved metoden er at prøvetakingstiden blir forholdsvis kort (ca 2 timer), og at det kreves en person på stedet. Ønskes en prøvetaker som gir middelveidier over et lengre tidsrom, må det arbeides videre med impregnering av PUR-propper eller annet adsorpsjonsmateriale.

Det bør bestilles flere terpenstandarder for identifikasjon av flere komponenter i prøvene.

Ved bruk av kuldefelle foran gasskromatograf med kapillarkolonne er det mulig å analysere isopren og terpenier samtidig fra en prøve. Det vil kreve montering av gassinjeksjonsventil på kromatografen hvor kapillarkolonnen sitter.

Det bør også gjøres forsøk for å se på effekten av eventuelle peroksyder i prøven. Ved behandling av prøven med jernsulfat (FeSO_4) inaktiveres peroksydene før analyse.

For å unngå igjenfrysing av boblerørene i vaskeflaskene kan prøveluften tørkes ved å passere gjennom kalsiumhydroksyd før den suges ned i vaskeflaskene. På grunn av sin lipofile karakter skulle terpenene gå uhindret forbi tørkemiddelet.

3 KONKLUSJON

De foreløpige resultater har gitt oss tall for terpener i skogsluft som riktignok er beheftet med usikkerheter, men som sier noe om nivået. Terpeninnholdet i tre prøver lå i området 9.4 - 24.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Det ble ikke funnet isopren i skogsluften. På bakgrunn av opplysningene fra litteraturen (1,2) om at furu og norsk gran ikke avgir isopren er det ikke uventet, da prøvetakingsområdet var dominert av barskog.

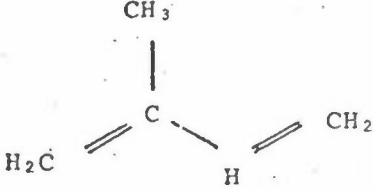
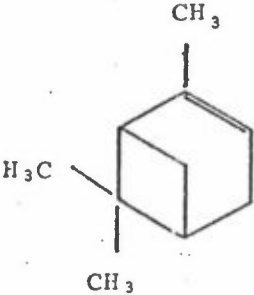
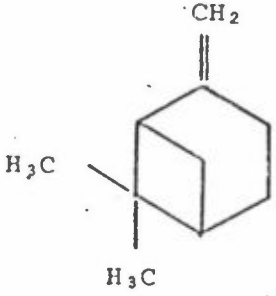
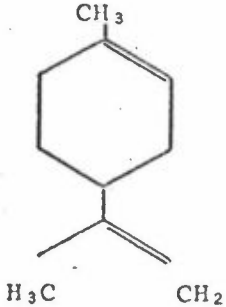
Det er funnet frem til brukbare prøvetakings- og analysemetoder som gir et godt utgangspunkt for videre forbedringer.

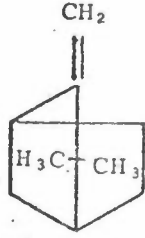
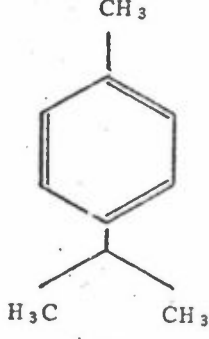
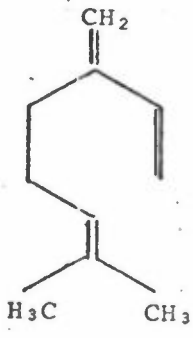
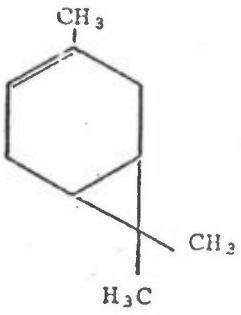
4 LITTERATUR

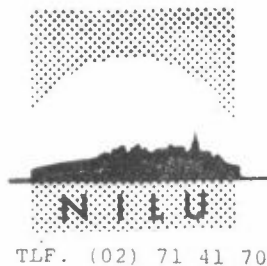
- (1) Rasmussen, R.A. What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution? *J. Air Poll. Contr. Ass.* 22, 537-543 (1972).
- (2) Rasmussen, R.A. Isopren: Identified as a forest type emission to the atmosphere. *Env. Sci. Techn.* 4, 667-617 (1970).
- (3) Zimmerman, P. Procedures for conducting hydrocarbon emission inventories of biogenic sources and some results of recent investigations. Presented at the 1977 EPA Emission Inventory Factor Workshop Raleigh, North Carolina - sept. 1977.
- (4) Schjoldager, J.
Wathne, B.M. Innledende undersøkelse av hydrokarboner fra skog. Lillestrøm 1978. (NILU OR 62/78.)

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
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	$C_{10}H_{16}$		160
p-cymen	$C_{10}H_{16}$		177
Myrcen	$C_{10}H_{16}$		167
Δ^3 -caren	$C_{10}H_{16}$		171



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

(NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FORSKNINGSRÅD)
 POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
 ELVEGT. 52.

TLF. (02) 71 41 70

RAPPORTTYPE Teknisk notat	RAPPORTNR. TN 6/79	ISBN--82-7247- 098-5
DATO FEBRUAR 1979	ANSV.SIGN. O.F.Skogvold	ANT.SIDER OG BILAG 22 1
TITTEL Isopren og terpenener i luft, foreløpige resultater		PROSJEKTLEDER NILU PROSJEKT NR 01978
FORFATTER(E) Bente M. Wathne		TILGJENGELIGHET ** A OPPDRAAGSGIVERS REF.
OPPDRAAGSGIVER NILU		
3 STIKKORD (å maks.20 anslag) Terpenener Isopren		Målemetoder
REFERAT (maks. 300 anslag, 5-10 linjer) Det er utarbeidet prøvetakings- og analysemetoder for isopren og terpenener i luft. Fire prøver av skogsluft fra Gjerdrum (Romeriksåsene) er analysert. Terpeninnholdet var vesentlig av α - og β -pinen, men en fant også spor av p-cymen og limonen. Terpenkonsentrasjonen varierte fra $9.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ til $24.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Det ble ikke funnet isopren.		
TITTEL Isopren and terpenes in air, preliminary results.		
ABSTRACT (max. 300 characters, 5-10 lines) Methods for sampling and analyzing isopren and terpenes in air are described. Terpenes are determined in four samples of forest air. It was found α -pinene, β -pinene, camphene and trace of p-cymene and limonen. The terpene-concentration range was $9.4 - 24.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Isoprene was not found.		

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