

NILU OR: 39/87

NILU OR : 39/87
REFERANSE: N-8321
DATO : JUNI 1987
ISBN : 82-7247-828-5

MÅLINGER AV ALDEHYDER I UTELUFT 1983-86

Jørgen Schjoldager

SAMMENDRAG

Aldehyder er karbonylforbindelser som har interesse som luftforurensninger, dels fordi de kan ha negative helsevirkninger og dels fordi de er viktige mellomprodukter i kjemiske reaksjoner i atmosfæren. Formaldehyd er kreftfremkallende og kan også gi allergiske reaksjoner.

Aldehyder, først og fremst formaldehyd, er målt ved en trafikkert gate i Oslo (St. Olavs gate) i et gårdsrom i Oslo sentrum (Nordahl Bruns gate), i et boligområde der det fyres mye med ved (Aurskog) og i Askim og Braskereidfoss der det er industribedrifter som bruker formaldehyd i produksjonen. De høyeste konsentrasjonene ble funnet i Braskereidfoss og i Oslo med maksimale korttidsverdier på 19-25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ og gjennomsnittsverdier på 7-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Konsentrasjonene er lave i forhold til det som ofte måles innendørs. Vanlige konsentrasjoner av formaldehyd innendørs er 50-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Konsentrasjonene er også lavere enn anbefalte grenseverdier for uteluft, der Statens miljømedicinska laboratorium i Sverige anbefaler 12-60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ som "lavrisiko-område" for uteluft.

INNHOLD

	Side
SAMMENDRAG	1
1 INNLEDNING	5
2 ALDEHYDER I FORURENSET LUFT	6
3 GRENSEVERDIER FOR ALDEHYDER	8
4 RESULTATER OG DISKUSJON	8
4.1 Målinger andre steder	12
5 KONKLUSJON	12
6 REFERANSER	13
Vedlegg A: Bestemmelse av alifatiske aldehyder i luft	15

MÅLINGER AV ALDEHYDER I UTELUFT 1983-86

INNLEDNING

Aldehyder er karbonylforbindelser med generell formel $R-C \begin{matrix} =O \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$ som ofte skrives RCHO.

Aldehydene har interesse som luftforurensninger dels fordi de har negative virkninger og dels fordi de er viktige mellomprodukter i kjemiske reaksjoner i atmosfæren.

Formaldehyd (metanal, HCHO) er det enkleste av aldehydene, og det har samtidig fått størst oppmerksomhet. Formaldehyd er kreftframkallende og kan også gi allergiske reaksjoner. Det er målt til dels høye konsentrasjoner innendørs som følge av avgassing fra moderne bygningsmaterialer med formaldehyd-baserte bindemidler. Formaldehyd produseres i store kvanta, i Norge ca 40 000 t/a ved oksidasjon av metanol. Formaldehydbaserte bindemidler brukes i sponplater, mineralull, maling og lakk, spesialpapir etc.

Acetaldehyd (etanal, CH₃CHO) er atskillig mindre giftig enn formaldehyd, jfr. de yrkeshygieniske grenseverdiene, som er gitt i kapittel 3. Acetaldehyd framstilles ved oksidasjon av etanol.

Det ins to aldehyder med tre karbonatomer (C₃-aldehyder), nemlig propionalaldehyd (propanal, CH₃CH₂CHO) og akrolein (propenal, CH₂=CHCHO). Av disse er akrolein det giftigste. Det er imidlertid vanskelig å måle akrolein i luft, se vedlegg A, og få resultater er rapportert.

Av høyere aldehyder fins en lang rekke, men de fins antakelig i lavere konsentrasjoner i atmosfæren enn de ovennevnte. Det enkleste aromatiske aldehyd, benzaldehyd (bittermandelolje, C₆H₅CHO) regnes ikke å ha betydning som luftforurensning.

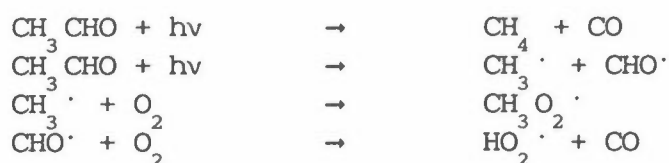
Hensikten med dette prosjektet har vært å undersøke forekomsten av aldehyder i uteluft på et utvalg av målesteder som skulle representere ulike utslippskilder. Prosjektet har fått økonomisk støtte fra Utvalg

for miljøgifter i Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd (NTNF).

2 ALDEHYDER I FORURENSET LUFT

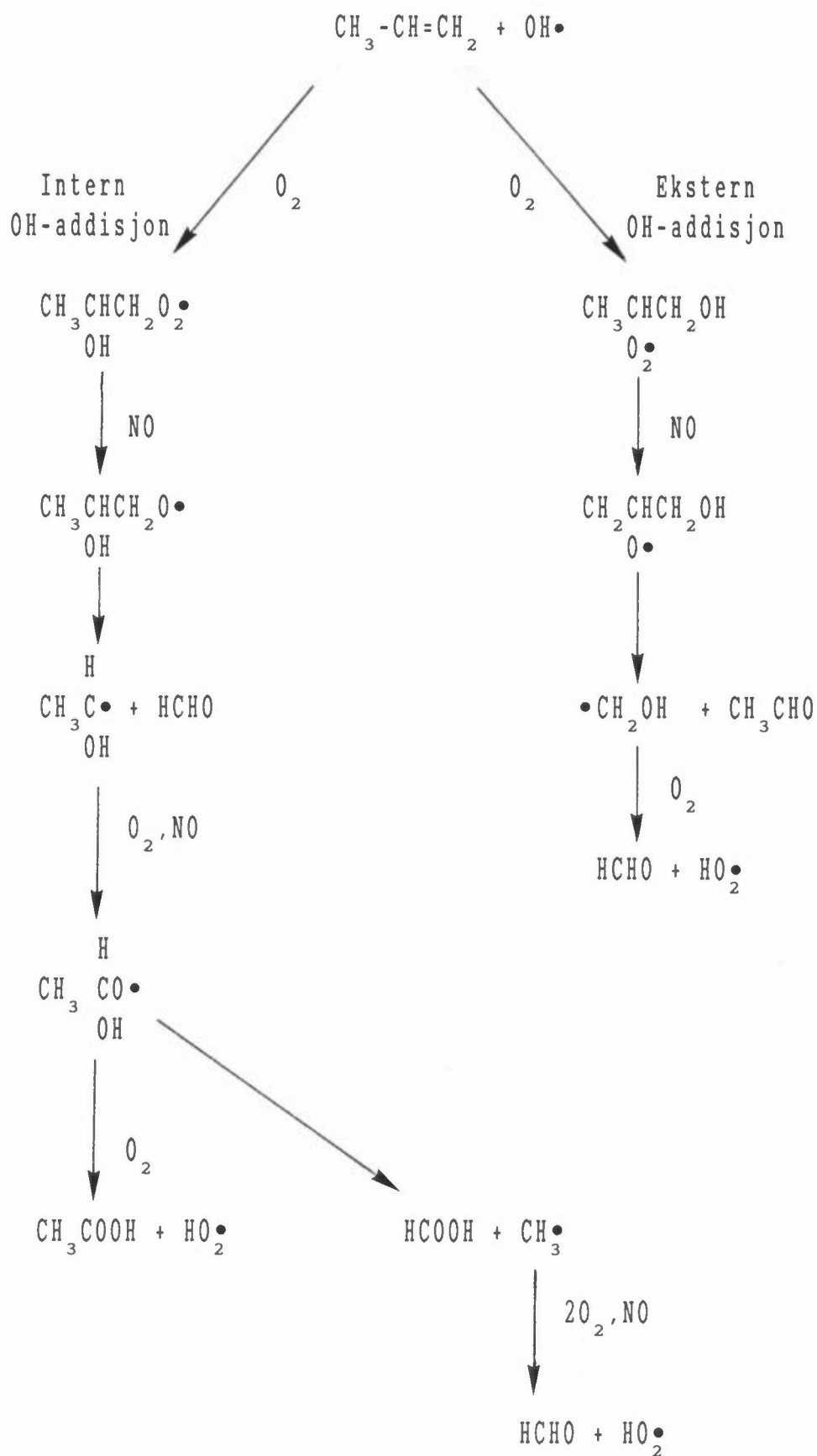
Aldehyder slippes ut ved ufullstendig forbrenning av fossilt brensel, biomasse og avfall. Innendørs slippes formaldehyd ut ved avgassing fra bygningsmaterialer og bindemidler. Dessuten dannes aldehyder i atmosfæren som mellomprodukter i de kjemiske reaksjonene som fører til dannelse av ozon og andre fotokjemiske oksidanter. Aldehydene er reaktive i atmosfæren, de spaltes av solstråling og ulike radikaler, og levetiden er forholdsvis kort, noen få timer. Eksempel på kjedereaksjoner som fører til dannelse av aldehyder, er vist i figur 1.

Aldehydene reagerer fotolytisk, det vil si at de spaltes av kortbølget solstråling. Spaltingen gir dels stabile produkter som H_2 , CO og CH_4 og dels reaktive radikaler som atomært hydrogen ($H\cdot$), formyl ($CHO\cdot$) og metyl ($CH_3\cdot$). Radikalene adderer molekylært oksygen og danner peroksyradikaler, som er effektive for oksidasjon av NO til NO_2 og dannelse av fotokjemiske oksidanter som ozon og PAN.



Aldehydene brytes også ned av f.eks. hydroksylradikaler:





Figur 1: Reaksjoner i atmosfæren mellom propylen og hydroksyl (Seinfeld, 1980). Reaksjonene fører til dannelse av formaldehyd, acetaldehyd, maursyre, eddiksyre og hydroperoksyd.

Aldehyder fins naturlig i atmosfæren som mellomprodukter ved oksidasjonen av hydrokarboner som slippes ut fra naturlige kilder. Formaldehyd dannes ved oksidasjon av metan, mens både formaldehyd og høyere aldehyder dannes ved oksidasjon av høyere hydrokarboner, for eksempel isopren og terpener.

3 GRENSEVERDIER FOR ALDEHYDER

Det er svært få land som har satt grenseverdier for aldehyder i luft. De norske yrkeshygieniske grenseverdiene er $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.5 ppm) for formaldehyd og $90 \text{ mg}/\text{m}^3$ (50 ppm) for acetaldehyd (Direktoratet for arbeidstilsynet, 1984). Statens miljømedicinska laboratorium (SML) i Sverige har foreslått en langtidsgrenseverdi for formaldehyd i uteluft på $12\text{-}60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (10-50 ppb). Dette kalles "låg-riskområde i den omgivande miljön" (SNV, 1983).

4 MÅLERESULTATER OG DISKUSJON

Målemetoder er gjengitt i vedlegg A (Stray, 1984). Oversikt over måleperioder etc. er gitt i tabell 1. De fleste målingene foregikk i St. Olavs gt. i Oslo sentrum, som har relativt stor trafikk (årsdøgntrafikk ca 13000). Noen målinger foregikk også i gårdsrommet inne i et by-kvartal, ved Nordahl Bruns gt.

Dessuten ble det målt i Aurskog, Askim og Braskereidfoss. Målingene i Aurskog foregikk i et boligområde om vinteren der det var atskillig fyring med ved. Målingene i Askim foregikk ca 500 m fra A/S Glava, som produserer glassvatt med bindemiddel basert på fenol-formaldehyd. Målingene i Braskereidfoss foregikk ca 500 m fra A/S Norske Skogindustrier, som produserer sponplater med bindemiddel basert på urea-formaldehyd.

Sammendrag av måleresultater er gjengitt i tabell 2, 3 og 4.

Tabell 1: Oversikt over aldehydmålinger 1983-86

Sted, periode	Midlings- tid	Antall målinger	Komponenter
<u>St. Olavs gate, Oslo</u>			
August-september 1983	3 h	208	Formaldehyd
Januar-februar 1984	6 h	144	Formaldehyd, acetaldehyd
Juni 1984	3 h	8	Formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, krotonaldehyd
August-september 1984	6 h	48	Formaldehyd, acetaldehyd
<u>Nordahl Bruns gate, Oslo</u>			
September 1983	3 h	72	Formaldehyd
<u>Aurskog, Akershus</u>			
Januar-februar 1984	24 h	19	Formaldehyd, acetaldehyd
<u>Askim, Østfold</u>			
September, november 1985	Noen få timer	7	Formaldehyd, acetaldehyd
Januar 1986			
<u>Braskereidfoss, Hedmark</u>			
Mai, juni, juli, august, oktober 1985.	Noen få timer	29	Formaldehyd, acetaldehyd
Mai, juni 1986			

Tabell 2: Sammendrag av måleresultater for formaldehyd og acetaldehyd ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), St.Olavs gt. og Nordahl Bruns gt., Oslo.

Sted, periode	Formaldehyd		Acetaldehyd	
	Middelverdi	Maksimalverdi	Middelverdi	Maksimalverdi
<u>St. Olavs gt.</u>				
August - september 1983	7.0	19		
Januar - februar 1984	7.9	17	3.2	11
August - september 1984	7.4	15	2.8	5.2
<u>Nordahl Bruns gt.</u>				
September 1983	2.5	8.0		

Tabell 3: Måleresultater for aldehyder ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), St. Olavs gt., Oslo, 5-6 juni 1984.

Kl	Formaldehyd	Acetaldehyd	Propionaldehyd	Krotonaldehyd
10 - 13	14.0	7.1	1.1	1.6
13 - 16	14.4	5.9	1.2	1.9
16 - 19	13.4	6.7	1.0	2.5
19 - 22	12.2	5.8	1.1	1.5
22 - 01	9.4	5.4	1.4	1.0
01 - 04	3.1	4.2	0.9	0.2
04 - 07	2.6	2.6	0.7	0.2
07 - 10	9.9	4.6	1.4	0.3
Middelverdi	9.9	5.3	1.1	1.2
Forhold høyeste/ laveste konsentrasjon	5.4	2.7	2.0	12.5

Tabell 4: Sammendrag av måleresultater ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) for Aurskog, Askim og Braskereidfoss.

	Formaldehyd		Acetaldehyd	
	Middelverdi	Maksimalverdi	Middelverdi	Maksimalverdi
Aurskog	2.0	3.2	3.3	5.4
Askim	5.5	13	5.9	9
Braskereidfoss	10.3	25	6.8	16

Formaldehydkonsentrasjonen i St. Olavs gt, Oslo, viste liten forskjell mellom sommer og vinter. Dette støtter antakelsen om at fyring spiller liten rolle i forhold til biltrafikk. Det samme ser til dels ut til å være tilfellet for acetaldehyd, selv om høyeste vinterkonsentrasjon var mer enn en faktor på 2 høyere enn høyeste sommerkonsentrasjonen. Middelverdien av acetaldehyd om vinteren var imidlertid bare ca 15% høyere enn om sommeren. Antakelsen om at biltrafikken er viktigst for konsentrasjonen av formaldehyd støttes av at middelkonsentrasjonen i Nordahl Bruns gt. var en faktor på 2-3 lavere enn i St. Olavs gt. Nordahl Bruns gt. er langt mindre eksponert for biltrafikk enn St. Olavs gt., men tilnærmet like mye eksponert for fyring.

Tabell 3 illustrerer døgnvariasjon av aldehyder i St. Olavs gt. Konsentrasjonen av formaldehyd var høyest om dagen og lavest om natta. Forholdet mellom høyeste og laveste 3 h-konsentrasjon var større enn 5. Konsentrasjonen av acetaldehyd varierte også, men mindre enn form-

aldehyd. Konsentrasjonen av propionaldehyd varierte enda mindre. Krotonaldehyd er et umettet C₄-aldehyd (trans-2-butenal). Konsentrasjonen var i middel av omtrent samme størrelse som konsentrasjonen av propionaldehyd. Den relative døgnvariasjonen var imidlertid langt større, og dette kan skyldes at krotonaldehyd er mer reaktiv og brytes raskere ned om natta enn propionaldehyd..

Målingene i Aurskog viste vesentlig lavere verdier enn i Oslo. Målingene var døgnverdier og foregikk i en forholdsvis kald periode i januar-februar 1984. Den eneste utslippskilden av betydning i området er fyring med ved. Målingene tyder ikke på at vedfyring bidrar til høye konsentrasjoner av formaldehyd utendørs.

Målingene i Askim og Braskereidfoss ble gjort for å undersøke utslipp fra industri. Flest målinger ble gjort i Braskereidfoss, der det var rapportert sjenanse og luktplager. Målingene foregikk utenfor privatboliger, der eierne startet prøvetakingen når vinden blåste fra fabrikk mot boligen. Alle målingene vil derfor representere tilfeller med forholdsvis stor forurensningsbelastning. De målte konsentrasjonene var av omtrent samme størrelse som i Oslo og høyere enn i Aurskog. Resultatene tyder ikke på svært store utslipp fra de to bedriftene. Sjenansen og klagene i Braskereidfoss må sannsynligvis skyldes andre forhold enn formaldehyd.

Målingene som er gjort utendørs, viser gjennomgående lavere konsentrasjoner enn det som måles innendørs, både i private boliger og på en rekke arbeidsplasser. NILU har målt formaldehyd en rekke steder innendørs. Typiske konsentrasjoner er 50-100 µg/m³ formaldehyd og 10-50 µg/m³ acetaldehyd. I nye hus med aldehydbaserte stoffer i gulv, vegger og tak kan også konsentrasjonene bli høyere enn dette (Wathne, 1985). I enkelte yrkesbygninger er det målt lavere konsentrasjoner, selv om det ble klaget på luftkvaliteten innendørs (Benestad og Larssen, 1987; Haugsbakk, 1987).

Det ser altså ut til at konsentrasjonen innendørs er høyere enn utendørs. Når folk i tillegg oppholder seg lengre tid inne enn ute, vil den dominerende personeksponeringen skje innendørs. Ingen av de målte konsentrasjonene av formaldehyd var høyere enn øvre grense for SMLs

lavrisiko-område ($60 \mu\text{g}/\text{m}^3$), og ikke noe sted var middelkonsentrasjonen høyere enn nedre grense i lavrisiko-området ($12 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

4.1 MÅLINGER ANDRE STEDER

Det er rapportert relativt få målinger av aldehyder utendørs. Fra USA er formaldehyd målt i Los Angeles i episoder med sterk oksidantdannelse. I slike tilfeller er det målt konsentrasjoner opp til $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ om dagen og $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ om natta (Tuazon et al., 1981; Grosjean, 1982). Samtidig var ozonkonsentrasjonen svært høy, inntil $900 \mu\text{g}/\text{m}^3$, altså ca 3 ganger høyere enn det som maksimalt er målt i Norge. Akrolein er også målt i Los Angeles, og konsentrasjonene var inntil $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Det er gjort noen målinger av formaldehyd i Stockholm. Middelerdien i et trafikkert område var $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, altså omtrent samme konsentrasjon som det som er målt i Oslo.

Formaldehydkonsentrasjoner innendørs er målt i USA (Sexton et al., 1986). Gjennomsnittsverdier for ca 50 boliger var $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i kjøkken og $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i soverom som middelerdien over en uke. I et større antall "mobile homes" var konsentrasjonen høyere, fra $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ til $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$, som middelerdien over en uke. Disse konsentrasjonene er av omtrent samme størrelse som er målt innendørs i Norge (Wathne, 1985).

5 KONKLUSJON

Målinger av aldehyder er gjennomført i en trafikkert gate i Oslo sentrum (St. Olavs gate), et gårdsrom nær sentrum av Oslo (Nordahl Bruns gate), i et boligområde der det fyres med ved (Aurskog) og i nærheten av to industribedrifter som bruker formaldehyd i produksjonen (Askim og Braskereidfoss).

Målingene har omfattet formaldehyd, acetaldehyd og noen få tilfeller av propionaldehyd og krotonaldehyd.

Flest målinger er gjort av formaldehyd. Høyeste verdi av formaldehyd ble målt i Braskereidfoss og var $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ med midlingstid noen få

timer. Høyeste konsentrasjon av formaldehyd i Oslo, Aurskog og Askim var henholdsvis $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Konsentrasjonen av acetaldehyd var stort sett lavere enn konsentrasjonen av formaldehyd. Middelkonsentrasjonen var $2-7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Høyeste verdi ble målt i Braskereidfoss og var $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De høyeste konsentrasjonene av propionaldehyd og krotonaldehyd var henholdsvis $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Midlere konsentrasjoner av formaldehyd varierte mellom $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, det vil si lavere enn det som Statens miljømedisinske laboratorium i Sverige anbefaler som nedre grense for "lavrisiko-område".

Konsentrasjonene av formaldehyd utendørs ser ut til å være vesentlig lavere enn innendørs, der typiske konsentrasjoner er $50-100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Når mennesker i tillegg oppholder seg lengre tid innendørs enn utendørs, vil den vesentlige personeksponeringen skje innendørs. Videre undersøkelser av formaldehyd bør derfor vesentlig skje innendørs.

6 REFERANSER

- Direktoratet for arbeidstilsynet (1984) Administrative normer for forurensning i arbeidsatmosfære. Oslo.
- Benestad, C. og Larssen, S. (1987) Bygning med innemiljø-problemer. En undersøkelse på St.Hanshemmet, Oslo. Lillestrøm (NILU OR 21/87).
- Grosjean, D. (1982). Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air. Environ. Sci. Technol., 16, 254-261.
- Haugsbakk, I. (1987) Målinger av innendørs luftmiljø, Borgen skole, Asker. Lillestrøm (NILU OR 23/87).
- Jonsson, A., Persson, K.A. and Grigoriadis, V. (1984) Measurements of some low-molecular-weight oxygenated, aromatic and chlorinated hydrocarbons in ambient air and in vehicle emissions. University of Stockholm, Arrhenius Laboratory, Department of Analytical Chemistry.

Seinfeld, J.H. (1980) Lectures in atmospheric chemistry. New York, American Institute of Chemical Engineers (AIChE Monograph Series).

Sexton, K., Kai-Sheu, L. and Petreas, M.X. (1986) Formaldehyde concentrations inside private residences: A mail-out approach to indoor air monitoring. Air. Poll. Condr. Ass., 36, 698-704.

Statens naturvårdsverk, SNV (1983) Nytt gränsvärde for formaldehyd utomhus. Miljöaktuelt, 11 (nr. 10), s. 3.

Stray, H. (1984) Bestemmelse av alifatiske aldehyder i luft. Lillestrøm (NILU FOG 2/84).

Tuazon, E.C., Winer, A.M. and Pitts, J.N. (1981) Trace pollutant concentrations in a multiday smog episode in the California south coast air basin by long path length fourier transform infrared spectroscopy. Environ. Sci. Technol., 15, 1232-1237.

Wathne, B.M. (1985) Luftforurensninger inne, hva kan vi måle og hva har vi målt? Norsk ventilasjons- og energiteknisk forening. (NILU F 21/85).

FORSKRIFT : FOG 2/84
DATO : APRIL 1984

VEDLEGG A

**BESTEMMELSE AV ALIFATISKE
ALDEHYDER I LUFT**

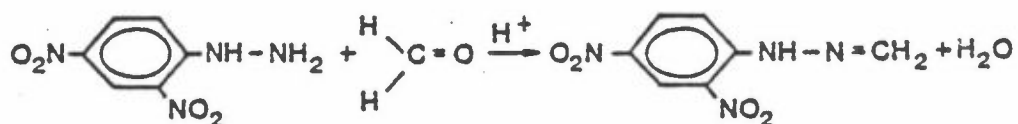
H. Stray

BESTEMMELSE AV ALIFATISKE ALDEHYDER I LUFT

H. Stray

1 PRINSIPP

Luften suges gjennom et rør fylt med silicagel C18 impregnert med dinitrofenylhydrazin (DNFH). Alifatiske aldehyder vil reagere med DNFH etter følgende reaksjonslikning:



Eventuelle dinitrofenylhydrazoner vaskes ut av røret med acetonitril og analyseres deretter ved hjelp av høytrykksvæskeskromatografi (HPLC).

2 ANVENDBARHET AV METODEN

Den begrensende faktor for nedre deteksjonsgrense er først og fremst renhet av reagenser og prøvetakingsutstyr. Blindprøven vil normalt være lavere enn 50 ng som ved oppsamling av f.eks. 250 L luft gir en blindverdi på 0,20 µg/m³. Metoden egner seg både til innendørs og utendørs målinger.

Acroleindinitrofenylhydrazon og acetondinitrofeniylhydrazon er vanskelig å få separert med HPLC.

Metoden har vært brukt av NILU ved analyse av formaldehyd og acetaldehyd i utendørs og innendørs luftprøver. Den kan også brukes for analyse av høyere alifatiske aldehyder, men man må være oppmerksom på at overlapping av toppene ved HPLC-analysen kan forekomme (se fig. 1).

Prøverørene kan sendes i posten og lagres opptil 6 uker før eksponering og opptil 6 uker etter eksponering.

UTSTYR OG KJEMIKALIER3.1 Prøvetaking

- Prøvetaker-rør: Sep-PAK C18 cartridge, part no. 51910, Waters Associates, Maple Street, Milford, MA01757.
- Glasspropper: Laget av ca 20 mm lange glass-stavbiter med diameter 4.5 mm, avrundet i endene (ved hjelp av sveiseflamme).
- Våtgassur: Wilhelm Ritter KG, Bochum-Langendreer.
- Pumpe: Gast model DOA-P101-BN, Gast Mfg. Corp., Benton Harbor, Mich. USA. Eventuelt ombygget NILU prøvetaker type FK (se 3.3)
- Nålerestriksjon: Laget av glasskapillær eller rustfritt stål-rør for gass-strøm mellom 0.5 og 1.5 L/min.
- 2,4-Dinitrofenylhydrazin: zur Analyse, Merck art. nr. 3081.
- Orto-fosforsyre: 85%, zur Analyse, Merck art. nr. 573.
- Formaldehyd: zur Analyse, Merck art. nr. 4001.
- Acetaldehyd: zur Analyse, Merck art. nr. 800004.
- Etanol: zur Analyse, Merck art. nr. 983.
- Svovelsyre: Suprapure, Merck art. nr. 714.
- Vann: Destillert og ionebyttet fra Millipore "MILLI-Q water purification system".
- Millipoore: Vakuumfiltreringsoppsats med glass-sinter-filter.
- Sprøyter: 5 ml, Hamilton kat. nr. 1005TLL.
100 µl, Rheodyne kat. nr. 7024.

3.2 HPLC-analyse

- HPLC-pumpe: LDC constametric model III
- UV-detektor: LDC UVIII monitor model 1203 med lampe og filter for 365 nm.
- Injektor: Rheodyne 7125 med 20 µl prøvesløyfe.
- Kolonne: Microspher C18, 3 µm, 250 x 4.6 mm (Chrompack, Nederland).
- Skriver: Cole-Parmer med 10mv inngang.

3.3 Ombygging av NILU's automatiske prøvetaker type FK

Innsugningsmanifolden må bygges om og lages av teflon. Innsugningsslangen lages av teflon eller polyetylen med indre diameter ca 3 mm. Den ene av de tre utgangene på magnetventilene må plugges igjen slik at ikke luft kan diffundere inn utenfra når rørene ikke er under eksponering. En nålerestriksjon som gir en konstant luftstrøm på fra 0.5 til 1.5 L/min monteres mellom ventilene og pumpen.

4 REAGENSER

4.1 Impregneringsløsning for prøvetakingsrørene

200 mg DNFH veies inn i en 100 ml målekolbe. 1 ml fosforsyre tilsettes og det fylles opp til merket med acetonitril. Ristes til DNFH har løst seg. Løsningen holdes godt tillukket med glasspropp og eksponering til luft må mest mulig unngås.

4.2 Laging av aldehyd - dinitrofenvylhydrazon standarder

0.2 g DNFH tilsettes 1 ml kons.svovelsyre og deretter 1.5 ml dest.vann. Den varme løsningen tilsettes 5 ml etanol. Det lages en 5% aldehydløsning i etanol og 0.5 ml av denne overføres til DNFH-løsningen. Reaksjonsblandingen får stå natten over. Bunnfallet skilles fra ved hjelp av et glass-sinterfilter med sug og løses i 25 ml etanol oppvarmet på vannbad ved 80⁰C. Etter avkjøling og henstand i kjøleskap natten over, filtreres bunnfallet fra igjen og tørkes i vakuumeksikator. Den tørkede standarden oppbevares under argon i gjensmeltete 2 ml glassampuller i fryseren. 5 mg av standarden veies inn og overføres til en 100 ml målekolbe som fylles opp med acetonitril (stamløsning). Fra stamløsningen lages fortynninger med 50% acetonitril i vann til f.eks. 5 µg/ml (Arbeidsstandard). Stam-løsningen oppbevares i kjøleskap og lages ny hver måned. Arbeidsstandarden lages ny hver dag.

4.3 Eluent til HPLC - analysen

Som eluent brukes 60% acetonitril i dest.vann. Blanding bør settes under vakuüm og/eller i ultralydbad for å fjerne mest mulig oppløst luft før bruk.

4.4 Preparering av prøvetakingsrør

Sep-PAK C18 rørene vaskes først med 2 ml acetonitril. Til dette brukes en ren 5 ml sprøyte med "luer tip". 5 rør renses og impregneres av gangen. Deretter sprøytes 2 ml av impregneringsløsningen (4.1) gjennom hvert av rørene. Overskuddet av impregneringsløsningen blåses ut ved hjelp av finrenset nitrogen. De fem rørene koples sammen med silikonslange og de blåses tørre med ca 100 ml finrenset nitrogen pr minutt i ca 30 minutter. Straks etter at rørene er ferdig tørket plugges de igjen i hver ende med glasspropper og plasseres i reagensrør med skrukork i kjøleskap. Rørene kan lagres i 6 uker før eksponering.

5 PRØVETAKING

To rør kan koples i serie, men 95[±]3% av total mengden vil vanligvis finnes på rør 1. Hvert rør kan samle opp ca 300 µg karbonylforbindelser. Ved prøvetaking av uteluft f.eks. i trafikkbelastede områder kan man benytte prøvetakingstid på fra 1 til 24 timer med gasstrøm på fra 0.5 til 1.5 L/min. Ved mer enn 12 timer prøvetaking må man alltid bruke to rør fordi det har vist seg at andelen av acetaldehyd på rør 2 da vil kunne være større.

Etter prøvetakingen plugges rørene igjen med glasspropper og de plasseres i reagensglass med skrukork. Rørene kan lagres i opptil 6 uker før analysen hvis de oppbevares mørkt og kjølig. Gassvolumet under prøvetakingen måles med gassuret koplet til pumpeutgangen.

6 HPLC - ANALYSE

Etter eksponering vaskes dinitrofenylhydrozonene ut med acetonitril. 1 ml acetonitril fylles i en ren sprøyte og væsken presses gjennom røret i motsatt retning av den som gassstrømmen har gått. Løsningen samles opp i et reagensglass med nøyaktig avmerking av et volum på 2 ml. Etter at 1 ml acetonitril er presset inn i røret, fyller man sprøyten med dest. vann og presser det igjennom til man har samlet opp nøyaktig 2 ml i reagensrøret. Løsningen ristes før HPLC - analyse.

Detektoren og HPLC-pumpen startes en halv time før bruk. Pumpehastigheten settes til 1 ml/min og følsomheten på detektoren til fra 0.008 til 0.128 absorbansenheter ved fullt skriverutslag (AUFs) avhengig av konsentrasjonsområdet. Prøvesløyfen på 20 µl fyllet helt ved injeksjonen. En standardløsning injiseres for hver femte prøve. Kromatogram av standard og prøve er vist i fig. 1.

Utregning

$$F = \frac{H_p \cdot a \cdot k \cdot 2}{H_a \cdot V}$$

$$F = \text{Konsentrasjonen av aldehyd i } \mu\text{g/m}^3$$

$$H_p = \text{topphøyden for prøven i mm}$$

$$H_a = \text{topphøyden for standarden i mm}$$

$$V = \text{Luftvolum i m}^3$$

$$a = \text{konsentrasjon av standard løsn. i } \mu\text{g/ml}$$

$$k = \text{omregningsfaktor fra hydrazon til aldehyd som er } 0.1429 \text{ for formaldehyd of } 0.1964 \text{ for acetaldehyd.}$$

22 22
247 KVALITETSSIKRING

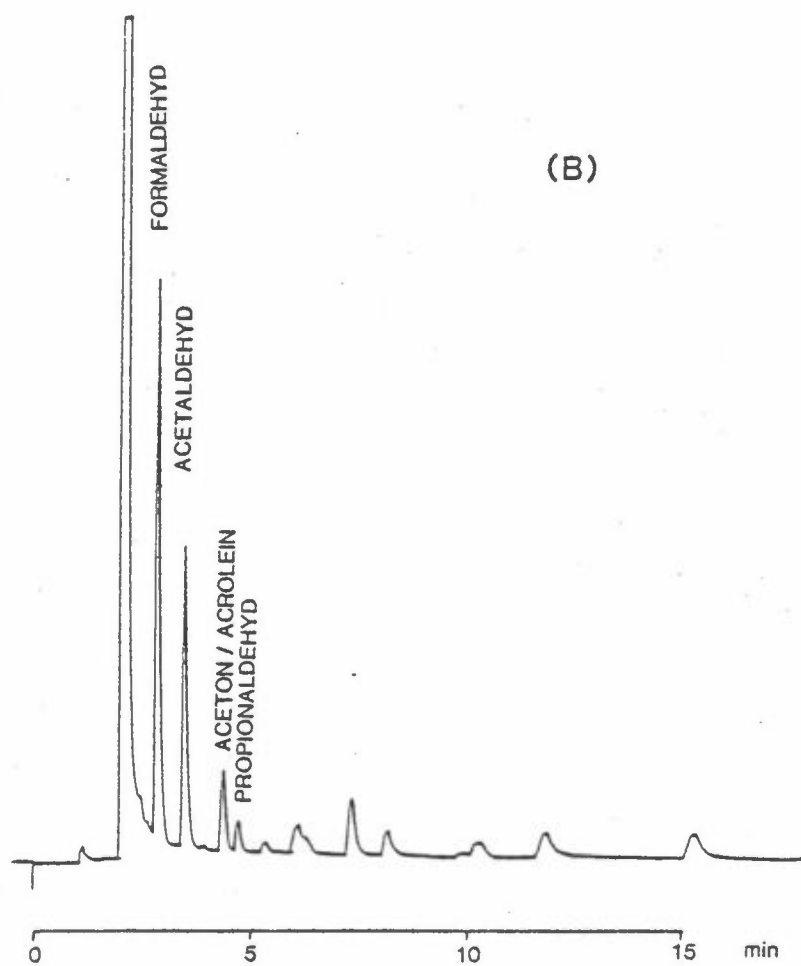
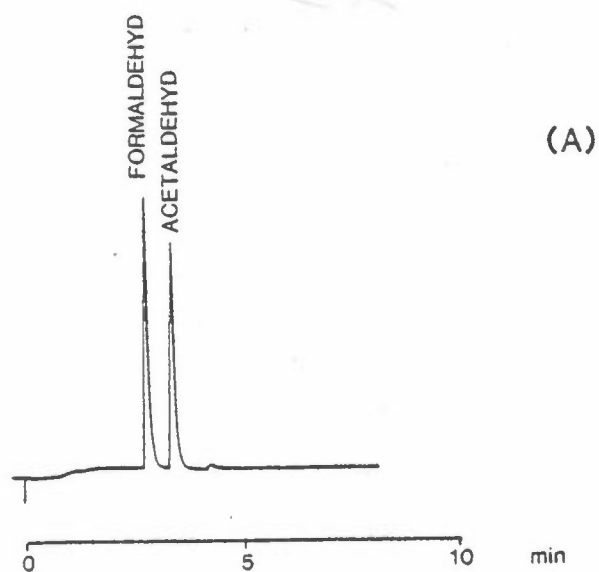
Ved laging av ny stamstandard kontrolleres den nye mot den gamle. Med jevne mellomrom sjekkes også nivået på blindprøven. Den behandles på samme måte som prøvene, bare uten at luft blir sugd igjennom.

En gang i året skal det om mulig foretas en paralell prøvetaking med to separate prøvetakere.

Resultatene fra kontrollanalysene som er nevnt ovenfor må oppbevares for senere statistisk bearbeidelse.

8 LITTERATUR

- (1) Kuwata, K. Determination of aliphatic aldehydes in air
 Vebori, M. by liquid chromatography. Anal. Chem., 55,
 Yamasaki, H. 2013-2016 (1983).
 Kuge, Y.



Figur 1: (A) HPLC-kromatogram av HCHO-DNFH og $\text{CH}_3\text{CHO-DNFH}$ standard.

(B) HPLC-kromatogram av prøve fra St. Olavsgt.

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING (NILU)
 NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH
 POSTBOKS 64, N-2001 LILLESTRØM

RAPPORTTYPE Oppdragsrapport	RAPPORTNR. OR 39/87	ISBN-82-7247-828-5	
DATO Juni 1987	ANSV. SIGN. <i>J. Schjoldager</i>	ANT. SIDER 23	PRIS kr 20,-
TITTEL Målinger av aldehyder i uteluft 1983-86		PROSJEKTLEDER J. Schjoldager	
		NILU PROSJEKT NR. N-8321	
FORFATTER(E) J. Schjoldager		TILGJENGELIGHET A	
		OPPDRAGSGIVERS REF.	
OPPDRAGSGIVER (NAVN OG ADRESSE) Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd Postboks 70, Tåsen 0801 OSLO 8			
3 STIKKORD (å maks. 20 anslag) Formaldehyd Acetaldehyd Uteluft			
REFERAT (maks. 300 anslag, 7 linjer) Målinger av aldehyder er gjort i Oslo, Aurskog, Askim og Braskereidfoss. Høyeste korttidsverdi av formaldehyd var 25 µg/m ³ . Langtidsverdiene varierte mellom 2 µg/m ³ og 10 µg/m ³ . Dette er lavere enn anbefalte grenseverdier for uteluft, og lavere enn det som vanligvis måles innendørs.			

TITLE Measurements of aldehydes in ambient air 1983-86.
ABSTRACT (max. 300 characters, 7 lines) Aldehydes (mostly formaldehyd) are measured in Oslo and in some rural and industrial areas. The highest short-term formaldehyde concentration was 25 µg/m ³ . The long-term means varied from 2 µg/m ³ to 10 µg/m ³ i.e. considerably lower than often measured indoors, and below recommended goals for outdoor air.

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