

MONOTERPENER

KOLVÄTEN

TALL

GRAN

BARR

STOMATA

ATMOSFÄRKEMI

OZON

EMISSIONER

ANALYS

Manusversion av artikel i

Kemisk Tidskrift 100 (1988) nr 5, 8-16

Terpener i svenska barrskogar

En sviktande skyddsbarriär mot skogsdöden

Göran Petersson

Kemisk Miljövetenskap, Chalmers

Nationella rapporter om kolväten och skogsskadande oxidanter:

[Terpener från skogsindustrin](#)

[Kolväten bakom skogsskador](#)

Internationella artiklar om emissioner och halter av terpener:

[Ambient air in a young pine plantation](#)

[Logging in conifer forests](#)

[Kraft pulp mills](#)

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Kemisk Miljövetenskap

TERPENER I SVENSKA BARRSKOGAR - EN SVIKTANDE SKYDDSBARRIÄR MOT SKOGSDÖDEN?

Göran Petersson

Kolväteutsläppens huvudroll för oxidantbildning och därmed för luftföroreningsskador på skog ökar starkt intresset även för skogarnas naturliga kolväten. Sofistikerad analysmetodik gör det nu möjligt att mäta förekomsten av olika terpenener i skogsluft. De första svenska resultaten visar på förvånansvärt höga halter i våra barrskogar under vissa sommarperioder.

Den naturliga framselekteringen av en hög terpenavgivning från träden visar på att terpenerna har viktiga funktioner i skogsekosystemet. En sådan funktion är sannolikt att terpenerna utgör kemiska försvarsbarriärer mot ozon och andra reaktiva luftföroreningar. Luftföroreningsskador på skog kan då delvis ses som en följd av att dessa naturliga skyddsbarriärer inte längre räcker till mot de höga föroreningshalterna.

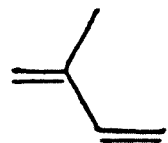
I utsläppsplymer med förhöjda halter av kväveoxider kan atmosfärkemiska reaktioner med naturliga terpenener ge ökade halter av oxidanter m fl högttoxiska luftföroreningar. Särskilt långtgående utsläppsminskningar kan därför komma att krävas för trafik och industrier nära skogsregioner med hög terpenavgivning.

I det komplicerade kemiska samspelet i ekosystemen spelar ämnen som avges naturligt från olika organismer till luften en viktig roll. Mängdmässigt dominerar bland dessa de s k terpenerna som avges från växter och i synnerhet från träd. Terpenerna kan härledas från C₅-kolvättet isopren (2-metyl-1,3-butadien). Monoterpenerna med tio kolatomer (Fig. 1) kan betraktas som dimerer av isopren och avges i störst mängder vid sidan av isopren. De globalt till luft avgivna kvantiteterna av terpenier är gigantiska och beräknas t o m vara större än de samlade antropogena, d v s av människan orsakade, utsläppen av organiska ämnen.

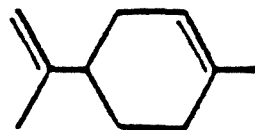
Den naturliga framselekteringen av träd med hög terpenproduktion gör att man måste utgå ifrån att denna fyller viktiga ekologiska funktioner. Dessa är mycket ofullständigt kända men kan vara bl a skyddsfunktioner mot insektsangrepp och mot klimatpåverkan. En uppenbar risk finns nu att terpenernas normala roll i skogsekosystemens luft på olika sätt påverkas negativt av luftföroreningar. Utan att beakta samverkan med de reaktiva terpenerna är det heller knappast möjligt att förstå hur luftföroreningsutsläpp av bl a kväveoxider och kolväten påverkar skogsekosystemen.

Kolväten kopplas till skogsskadorna

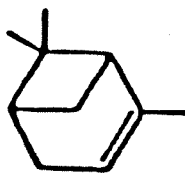
I USA har man sedan ett par decennier varit klar över att ozon och andra s k oxidanter är en huvudorsak till de där länge observerade luftföroreningsskadorna på grödor och skogar. Dessa ämnen bildas sekundärt från utsläpp av kolväten och kväveoxider, och USA-forskningen har också visat på att minskade kolväteutsläpp vanligen är det effektivaste sättet att sänka ozonhalterna. I Europa har, först i Västtyskland och nu sent omsider även i Sverige,



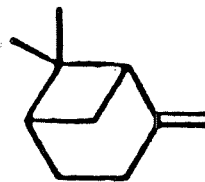
ISOPREN



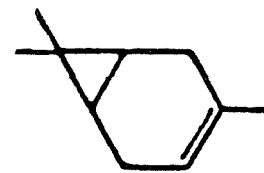
LIMONEN



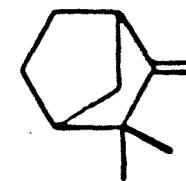
α -PINEN



β -PINEN



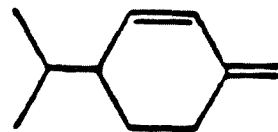
3-KAREN



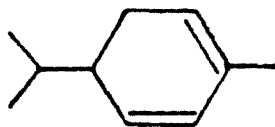
KAMFEN



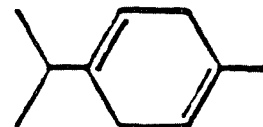
MYRCEN



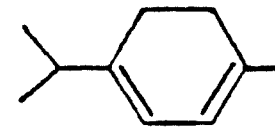
β -FELLANDREN



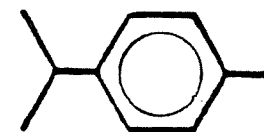
α -FELLANDREN



γ -TERPINEN



α -TERPINEN



p-CYMEN

Fig. 1. Strukturformler för isopren, för tio valda monoterpener samt för p-cymen.

insikten spridit sig att huvudorsaken till luftföroreningsskadorna på skog sannolikt är densamma här. Att oxidanternas och framför allt kolvätenas roll uppmärksammas så sent i Sverige får vi nog skylla på den svenska fixeringen vid försurningen som huvudförklaring även till skogsskadorna.

Första gången kolväteutsläppens koppling till skogsskador kom ordentligt i blickpunkten i vårt land var så sent som 1985 i samband med prövningen av Volvos nya bilfabrik i Uddevalla. För närvarande är utsläppen från den petrokemiska industrin i Stenungsund högaktuella bl a genom att frågan om skadestånd aktualiserats för de svårt skadade skogarna öster om Stenungsund. Skärpta krav på minskade utsläpp av bl a lösningsmedel är att vänta inom kort för praktiskt taget all verksamhet med betydande emissioner till luft. Utsläppsfrågans aktualitet och betydelse understryks av att SKR-kongressen hösten 1987 ägnades åt miljöteknik för minskning av utsläpp av organiska ämnen.

Det i Sverige hastigt påkomna medvetandet om kolvätenas betydelse har gjort bristen på kunskaper och forskning kring terpenernas roll uppenbar. Här redovisas kortfattat resultat av våra egna tidiga studier och en del på Skandinavien tillämpliga forskningsresultat från främst USA.

Nyckeln till skogens terpenier

Den stora arbetsinsatsen bekom fungerande bestämmningar av terpenier i skogsluft är utvecklingen av en bra analysmetodik. En speciell svårighet är terpenernas höga reaktivitet som lätt medför förluster i olika analyssteg. Efter metodikmodifieringar under något års tid visade det sig möjligt att klara även mycket reaktiva terpenier med nedan beskriven basmetodik.

I Fig. 2 visas monoterpenavsnittet av den slutliga gaskromatografiska analysen av ett prov. Analysen är gjord på en kapillärkolonn med en metylsilikon som stationär fas. Användningen av flamjonisationsdetektor innebär att den integratorbestämda topparean direkt ger ett mått på mängden av varje kolväte. Topparna för de dominerande monoterpenerna - α -pinen, 3-karen och limonen - går långt utanför skalan i figuren. Ändå illustrerar kromatogrammet hur starkt terpenerna dominerar jämfört med t ex de tre xylenisomererna som är det största antropogena inslaget i analysavsnittet. Detta gäller trots att xylen är en huvudkomponent i kolväteemissionerna från såväl trafik som industri.

Laboratorieanalysen av ett prov föregås av en för resultatets kvalitet minst lika viktig provtagning i fält. För denna har använts adsorption på den välkända organiska polymeren Tenax GC. Ett rör fyllt med denna adsorbent kopplas till en lätt personburen pump varefter utrustningen placeras på lämpligt ställe för provtagning. För ett bra resultat krävs att adsorbenten skyddas väl mot ljus och oönskad kemisk påverkan under såväl provtagning som transport till laboratoriet. Överföringen av kolväten från adsorbentrör till gaskromatografisk kolonn sker genom termisk desorption direkt från gaskromatografens injektor till den kylda analyskolonnen.

Monoterpener från gran och tall

Terpenavgivningen varierar starkt mellan olika trädslag både till mängd och sammansättning. Vissa sydliga lövträd avger stora mängder isopren, medan däremot mycket monoterpener avges från de flesta barrträd. Terpenavgivningen från våra skandinaviska skogar domineras av monoterpener från tall och gran.

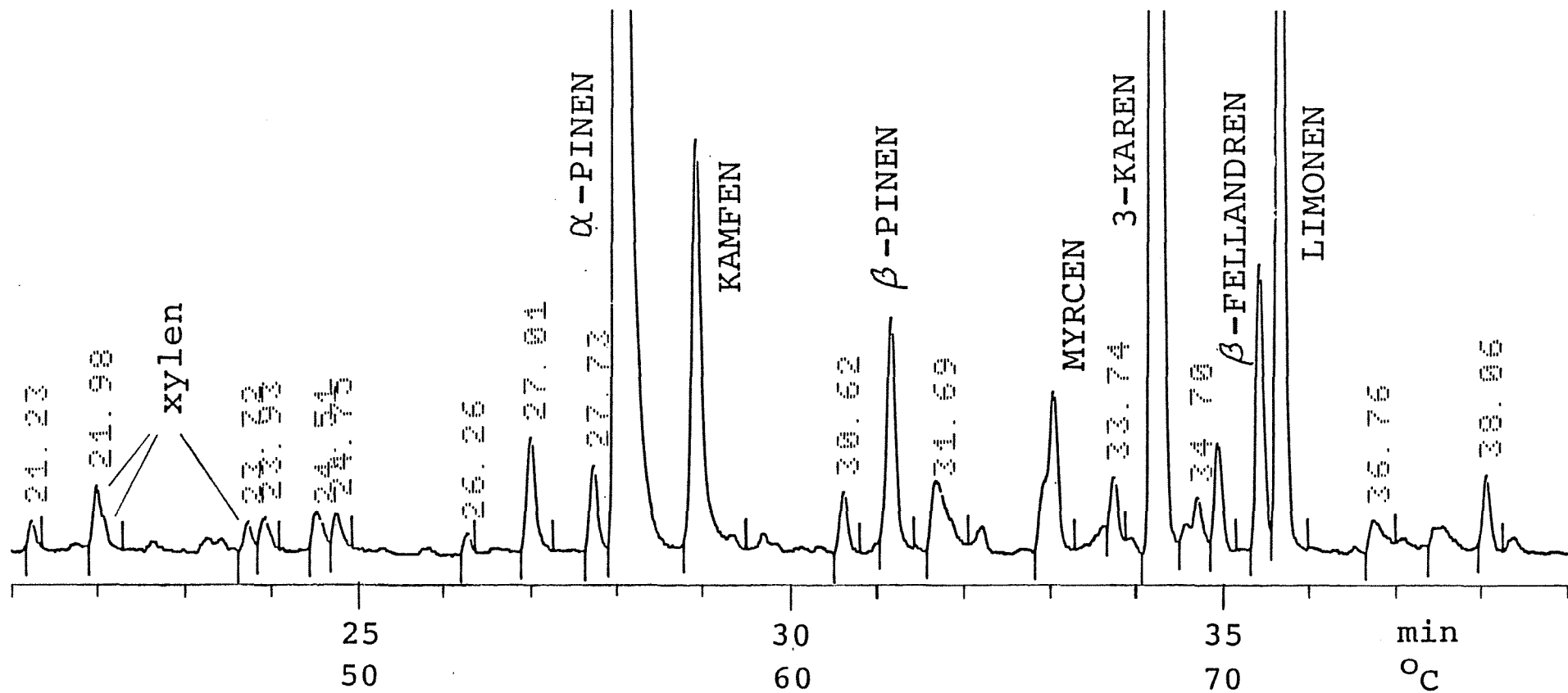


Fig. 2. Gaskromatografisk analys av monoterpener i en ung planterad tallskog på sydsvenska höglandet (jfr första kolumnen i Tabell I).

I Tabell I ges några exempel på uppmätta halter av monoterpener. Proverna är tagna i skogsområdena nordväst om Jönköping på sydsvenska höglandet. Med utgångspunkt från ett större antal prover ges i Tabell II en ungefärlig fördelning mellan olika monoterpener inuti skogar av tall (Pinus silvestris) respektive gran (Picea abies). Som synes förekommer samma monoterpener, men mängdrelationerna är mycket olika. Andra studier från USA, Europa och Japan visar på stora skillnader även mellan enskilda arter inom t ex släktet Pinus.

Huvuddelen av terpenerna avges från barren, men för bl a tall avges även betydande mängder från vediga delar av trädet. De enklare studierna av terpener från inneslutna kvistar av olika träd kan därför ofta inte ge en riktig bild av terpensammansättningen i skogsluften. Däremot visar studier från olika tall- och granskogsbiotoper att monoterpenavgivningen från andra växter normalt är försumbar jämfört med barrträden. Ändå varierar terpensammansättningen i en viss typ av barrskog avsevärt (jfr Tabell I) beroende på att ett flertal abiotiska och biotiska faktorer påverkar mängdfördelningen mellan de enskilda monoterpenerna.

Höga halter - under vissa förhållanden

Ur såväl ekologisk som atmosfärkemisk synpunkt är episoder med höga terpenhalter intressantast. Särskilt tallskogsproverna som redovisas i Tabell I är tagna under förhållanden som på flera olika sätt bidrar till höga halter. Terpenavgivningen ökar snabbt med temperaturen och därför är halterna i luft låga hela året utom under sommaren. Proverna togs under vindstilla nätter med stabil luftskiktning vilket starkt bidrar till en ackumulering av höga halter inne i skogsbestånden. Luftfuktigheten var dessutom hög under natten vilket visats öka

Tabell I. Valda exempel på sommarhalter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ luft) av monoterpener^a i svenska barrskogar.

	Tallskog ^b	Tallskog ^b	Granskog ^c	Granskog ^d
	20-21/6 1983	8-9/7 1983	1-2/6 1981	18-19/6 1983
	21.45-08.30	21.45-08.15	21.50-08.10	17.20-11.20
α -pinen	54	29	2.8	5.1
kamfen	3.9	1.9	3.6	2.5
β -pinen	1.8	2.5	0.9	1.7
3-karen	39	31	0.6	1.7
β -fellandren	2.2	1.6	0.5	0.7
limonen	7.3	1.3	0.9	2.4
myrcen	1.2	1.1	0.2	0.5

^a Halterna av p -cymen, γ -terpinen och α -fellandren var lägre än $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i tallskogsproverna och lägre än $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i granskogsproverna.

^b Proverna tagna på samma plats, nära marken i en 10-15 år gammal tallskogsplantering.

^c Olikåldrig granskog utan tallinslag.

^d Tät 10-15 år gammal granplantering med tallinslag i närheten.

Tabell II. Procentuell fördelning mellan olika monoterpener i luften i sydsvenska tallskogar respektive granskogar.

	Tallskog	Granskog
α -pinen	45	25
kamfen	2	30
β -pinen	3	10
3-karen	40	5
β -felandren	2	5
limonen	3	15
myrcen	2	5
α -felandren	1	3
γ -terpinen	1	1
p-cymen	1	1

trädens avgivning av monoterpener. De mycket lägre totalhalterna i granskogsproverna förklaras sannolikt främst av en betydligt lägre avgivning av monoterpener från gran jämfört med tall.

Resultaten visar att den sammanlagda halten av monoterpener i tallskogar kan uppgå till ca $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Denna halt är anmärkningsvärt hög och överstiger betydligt vad som redovisats i studier av olika skogsbiotoper i USA och andra delar av världen. Som en jämförelse kan nämnas att den sammanlagda halten av antropogena aromatiska kolväten i tätortsluft är av samma storleksordning. I regional luft i Sydsverige är aromathalten under sommaren ungefär $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Terpenernas reaktioner i luft

Terpenerna reagerar kemiskt på flera olika sätt och försvinner betydligt snabbare än de flesta antropogena kolväten ur luft. Halveringstiderna för monoterpener varierar från mindre än en minut och upp till något dygn beroende på kemisk struktur och på reaktionsbetingelserna i luften. Under dagen dominerar reaktioner med ozon och med OH-radikalen vars halt sjunker mycket snabbt i mörker. Under natten fortgår reaktioner med ozon och vid låg luftfuktighet och höga kväveoxidhalter kan då också reaktioner med NO_3 -radikalen bli av betydelse. Denna är instabil i dagsljus.

Dubbelbindningarna i strukturen är förutsättningen för terpenernas relativt snabba reaktioner med ozon. Bicykliska, monocykliska och acykliska monoterpener innehåller en, två respektive tre dubbelbindningar (Fig. 1). Beroende av dubbelbindningarnas antal och position varierar reaktionshastigheten mycket kraftigt som framgår av Tabell III. De dominerande antropogena kolvätena är praktiskt taget inerta gentemot ozon. Även de vanligaste

Tabell III. Relativa reaktionshastigheter ^a för några terpenier gentemot ozon respektive hydroxidradikalen.

	O ₃	HO [•]
isopren	1.2	9.6
α-pinen	8.4	5.5
β-pinen	2.1	8.0
3-karen	12	8.7
limonen	64	17
myrcen	120	21
α-fellandren	1200	31
α-terpinen	8800	36

^a Hastighetskonstanter för α-pinen: $8.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molekyl}^{-1} \text{ s}^{-1}$ för O₃; $5.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekyl}^{-1} \text{ s}^{-1}$ för HO[•] (Atkinsson m fl, Int. J. Chem. Kinet. 18, 287-299, 1986)

alkenerna, eten och propen, reagerar långsammare än terpenerna med ozon. Produkterna från monoterpenernas ozonolys är relativt polära och övergår lätt från gasform till aerosoler.

Som Tabell III visar är skillnaderna i reaktivitet för olika terpenier gentemot OH-radikalen mycket mindre än gentemot ozon. Vid för den svenska sommaren typiska daghalter av ozon och OH-radikalen i fria luftmassor är det främst isopren och β -pinen av tabellens terpenier som tenderar att reagera mer med OH-radikalen än med ozon. Halveringstiden för dessa kan uppgå till flera timmar eller ungefär lika lång tid som för xylen och andra gentemot OH-radikalen särskilt reaktiva antropogena kolväten.

Terpenerna som trädens försvarsbarriär mot luftföroreningar

Den fytotoxiska effekten av ozon m fl luftföroreningar beror på att dessa vid kontakt med t ex ett barr reagerar med och förstör strukturer av central betydelse för bl a fotosyntesen. Samtidigt finns en stor pool av terpenier i barret, och från ytan diffunderar kontinuerligt flyktiga terpenier ut i luften närmast barret. Mot barret indiffunderande luftföroreningar möter därför ökande halter av olika terpenier som kan reagera med och oskadliggöra luftföroreningarna (Fig. 3). Närmast barrytan är terpenhalterna flera tiopotenser högre än på bara någon millimeters avstånd. De mycket reaktiva fria radikalerna i luft har t ex ingen möjlighet att tränga fram till barrets yta genom gränsskiktet. Uppenbart fungerar trädens terpenier som en försvarsbarriär gentemot reaktiva luftföroreningar.

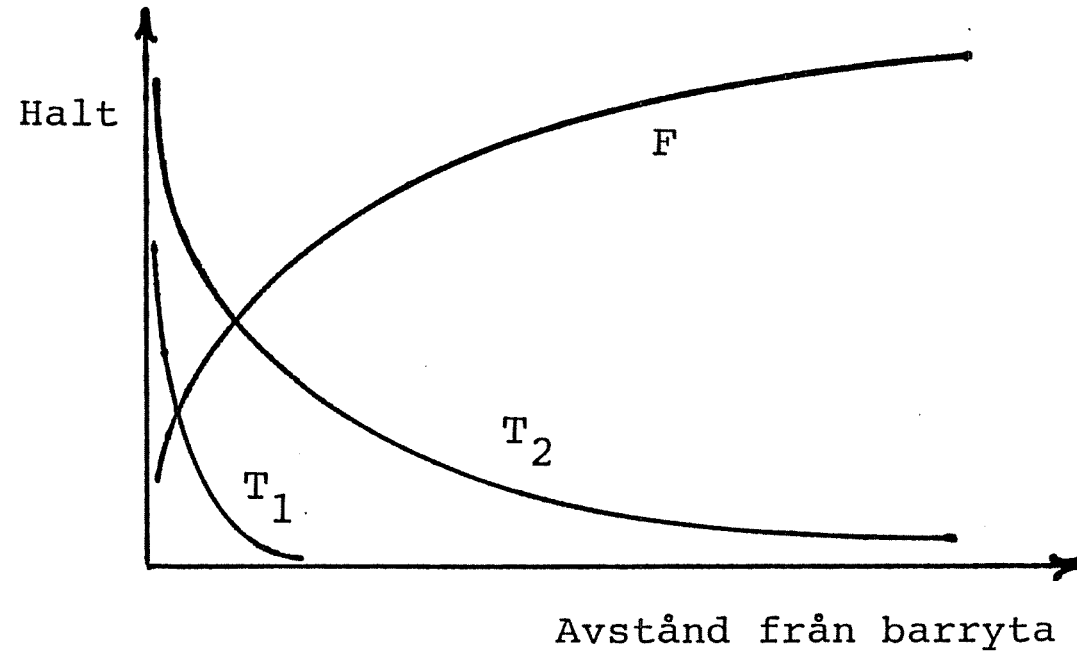


Fig. 3. Principskiss över haltvariationer i gränsskiktet av luft närmast ett barr. Monoterpenerna T_1 och T_2 antas ha mycket hög respektive hög reaktivitet gentemot det fytotoxiska ämnet F i luft.

Ozon reagerar så långsamt med de dominerande bicykliska monoterpenerna att dessa inte anses utgöra något effektivt hinder för indiffusion genom det bara några tiondels mm tjocka gränsskiktet. Som framgår av Tabell III finns dock andra monoterpener som reagerar mycket snabbare med ozon och dessutom avges en del reaktiva seskviterpener, δ v s terpener med femton kolatomer. Det är också betydelsefullt att klyvöppningarnas terpenrika kaviteter särskilt effektivt försvårar inträngande av ozon till de där annars relativt oskyddade kloroplasterna i vilka fotosyntesen sker.

Isopren, som avges särskilt från lövträd, skiljer sig från monoterpenerna genom att avgivningen är direkt kopplad till fotosyntesen och sker endast under dagtid och huvudsakligen genom klyvöppningarna. Monoterpenerna från barrträd avges under hela dygnet oberoende av fotosyntesen och från hela barrets yta. Isopren reagerar långsammare med ozon än monoterpenerna, men avges å andra sidan nära de mest sårbara strukturerna, då klyvöppningarna är öppna och då ozonhalterna vanligen är som högst.

I slutna skogsbestånd sänks halten av ozon genom reaktion med terpener redan ute i luften mellan träd och grenar. Detta är totalt sett kanske terpenernas viktigaste skyddsfunktion. Reaktionerna i gränsskiktet närmast ett barr angriper kvarvarande ozon. För exponerade träd och grenar kan ozon ändå tränga in till barrytan varvid terpenerna på ytan och inuti barret kan fungera som en sista skyddsbarriär. Då finns emellertid en risk för att ozonet även skadar livsviktiga molekyler i t ex kloroplasternas membraner.

De naturligt förekommande ozonhalterna i luft ligger nära de halter som visats skada växter. Detta är väl förenligt med tanken att växter kan ha utvecklat biosyntes av terpenier som ett skydd mot ozonpåverkan. Träden når högre upp i luften än andra växter och utsätts därför för större doser av ozon. Detta skulle kunna vara en förklaring till varför terpenavgivningen är så stor för just träden. När vi nu får ökande skogsskador bör detta kunna ses som en följd av att trädens terpenförsvar inte längre räcker till för att stå emot de ökande halterna av ozon och andra reaktiva luftföroreningar.

Terpenernas roll vid ozonbildning

Den fotokemiskt inducerade bildningen av ozon i marknära luft brukar förenklat sägas ske med kolväten som bränsle och kväveoxider som katalysator. Reaktionerna bakom ozonbildningen är komplicerade men förhållandevis väl kända. För kolvätenas medverkan till ozonbildningen utgör normalt reaktionen med OH-radikalen det hastighetsbestämmande steget. En nyckelfråga är då i vilken mån terpenerna kan medverka till ozonbildning på likartat sätt som de bättre kända antropogena kolvätena. Särskilt i USA har forskning och debatt kring denna fråga varit intensiv i mer än ett decennium.

Flera faktorer pekar nu klart på att terpenerna bidrar jämförelsevis mycket mindre till ozonbildning än antropogena kolväten. En huvudorsak är terpenernas ovan beskrivna reaktioner med ozon som i stället sänker ozonhalterna. Halterna av ozon och OH-radikalen samvarierar i viss utsträckning under dagtid. Bland monoterpenerna är det därför endast för de bicykliska som reaktionen med OH-radikalen kan förväntas vara av betydelse jämfört med ozonolys. Dessutom övergår reaktionsprodukterna från monoterpenier jämförelsevis snabbt till aerosoler vilket

medför färre bildade ozonmolekyler för varje reagerad terpenmolekyl. Terpenerna har också visats reagera med kväveoxider och kan i renluftsområden, där tillgången på kväveoxider begränsar ozonbildningen, sannolikt därigenom minska denna ytterligare.

Under vissa förhållanden måste ändå terpenerna från barrskogarna befaras medföra att luftföroreningarnas konsekvenser kan förvärras avsevärt. Detta gäller särskilt redan förorenade områden under utsläppsplymer från tätorter, trafikleder och industrier där ozonbildningen redan är hög under sommaren och begränsas av kolväteförekomsten i luften därför att kväveoxider finns i mer än tillräcklig mängd för ozonbildningen. Redan ett jämförelsevis begränsat ozontillskott från terpenener kan där betyda att skogsskadande nivåer uppnås. Att terpenener under sådana förhållanden kan medföra förhöjda ozonhalter har fått stöd av amerikanska datorbaserade modellberäkningar. En speciell varningssignal ger det faktum att de monoterpenhalter som här redovisats för Sverige är avsevärt högre än de halter man räknat med i bl a USA. Detta är också betydelsefullt med hänsyn till den uppenbara risken för bildning av nya kategorier av toxiska luftföroreningar genom reaktioner mellan terpenener och antropogena luftföroreningar.

Konsekvenser för trafik och industri i Sverige

De svenska antropogena kolväteutsläppens roll för bildningen av ozon m fl skogsskadande oxiderande luftföroreningar behandlas utförligt i angiven litteratur. Trafikens utsläpp är störst och måste totalt sett anses betyda mest för skogsskadorna. I regioner där stora industriutsläpp tillkommer kan dock dessa få en avgörande betydelse för skadeutvecklingen.

Många har frågat sig hur det är möjligt att uppmätta ozonhalter i Sverige är av samma storleksordning som i Västtyskland trots de betydligt större utsläppen där. En starkt bidragande faktor åtminstone i våra kustnära regioner är att luftcirkulation med landbris/sjöbris kan medföra kraftigt ökad ozonbildning. Detta beskrivs utförligt i rapporten "Petrokemi + Motorväg". Mot bakgrund av de höga terpenhalterna i svenska barrskogar måste man nu fråga sig om även dessa spelar en viktig roll i sammanhanget. Det bör särskilt observeras att höga terpenhalter uppträder just under de sommarhögtryck som också brukar medföra de högsta ozonhalterna.

Med hänsyn till skogsskadorna i södra Sverige är det uppenbart av stor betydelse att terpenernas roll för bildningen av ozon m fl toxiska luftföroreningar utreds i anslutning till betydelsefulla trafik- och industriemissioner. Detta bör kunna bidra till värdefull kunskap om hur mycket som står att vinna genom minskade antropogena utsläpp av kolväten respektive kväveoxider i varje enskilt fall.