

Isopren – en overraskende stor sag i miljøet

Lugter vasketøj, der er hængt ud for at tørre af ozon (se udklip)? Sammen med Knud Sehested fra Riso har jeg foreslået, at det måske er methacrolein og methylvinyketon, der giver anledning til den ozonagtige lugt. Stofferne opstår, når isopren reagerer med ozon, og de lugter begge skrappt og ozonagtigt

Af Thorvald Pedersen, Kemisk Institut, Københavns Universitet, thp@kiku.dk

I 1999 skrev Jeanette Stabel m.fl. om isopren (2-methyl-1,3-butadien) i indeluft [1], hvor forekomsten af dette lille molekyle stammer fra menneskers udåndingsluft. Denne artikel handler om isopren i naturen, hvor det, sammen med et antal monoterpener, konkurrerer med methan om at være det mest emitterede carbonhydrid (kaldes ofte for en NMHC=Non Methane Hydro Carbon, men ses også ofte betegnet som en VOC=Volatile Organic Compound eller som en BVOC=Biogenic VOC).

De globale tal er 175-503 TgC/a (1 Tg = 10^{12} g) for isopren, 127-480 TgC/a for monoterperne, at sammenligne med 319-412 TgC/a for methan iflg. A. Guenter [2]. Europas bidrag er beskedne 4 TgC/a og Danmarks endnu en tusindedel heraf [3,4].

I modsætning til methans, så bliver isoprens koncentration i atmosfæren sjældent særlig høj. Det skyldes, at dets levetid i atmosfæren er kort: 0,2 d i sammenligning med methans, som er 4000 d (levetider defineres nedenfor), og det er netop én af grundene til, at isopren er interessant fra et troposfærisk forureningssynspunkt.

Methan lever op til sit navn »sumpgas«, hvad angår kilderne, isopren stammer derimod først og fremmest fra træers løv, specielt egetræer, piletræer, popler og asketræer.

I det følgende beskrives isoprenemissionen fra løv: hvordan og hvorfor, isoprens omsætning i miljøet, herunder dets

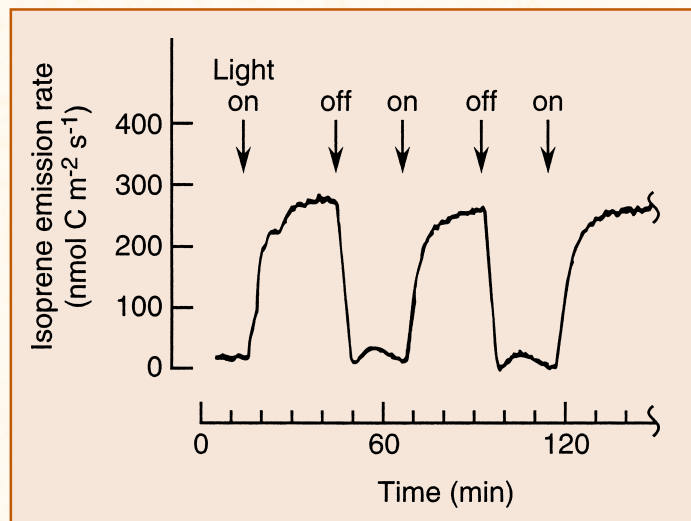
potentiale hvad angår troposfærisk ozonproduktion og endelig lidt om lugten af rent vasketøj.

Isoprenemissionen styres af fotosyntesen

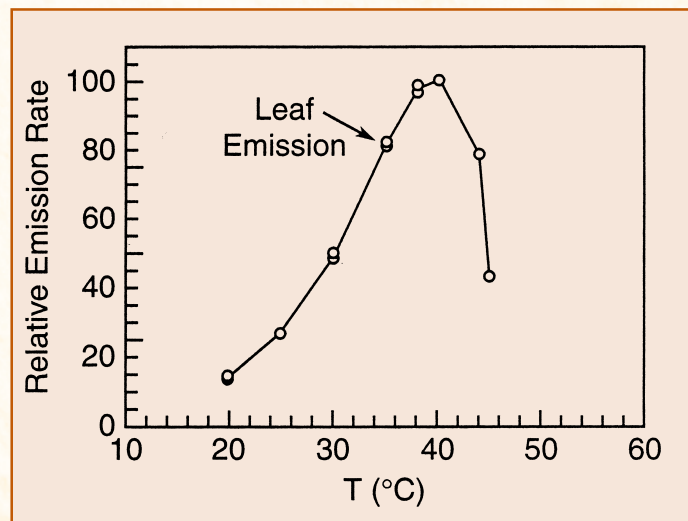
Isoprenudsendelsen fra et blad har en udpræget døgnvariation, idet den helt ophører om natten, ja man kan slå produktionen til og fra bare ved at tænde og slukke lyset jfr. Monson *et al* [5] (figur 1).

Når responsen på at slukke lyset er så hurtig, må man tro, at isoprendannelsen sker i selve det fotosyntetiserende system. Ganske rigtigt har man da også påvist emission fra isolerede grønkorn (kloroplaster) iflg. Sanadze [6]. Ifølge samme kilde ser man desuden hurtigt optag af ^{13}C fra tilsat $^{13}\text{CO}_2$, hvorfor en sammenhæng med fotosyntesen er åbenbar.

Sammenhængen er blevet kvantificeret af Steinbrecher [7] og udtrykt ved emissionen som funktion af antallet af fotosyntetisk aktive fotoner PAR (PAR=Photochemically Active Radiation, angivet som fotoner, der er tale om såvel blåt som rødt lys med $400 < \lambda < 700$). Ved en PAR på 1000 μmol fotoner pr. m^2 pr. s og 30°C udsender egetræer således 70 ± 35 μgC pr. gram tørvægt pr. time. Og er dermed blandt de mest emitterende planter overhovedet. Temperaturen er vigtig, for som vist i figur 2 er produktionen meget temperaturafhængig [8]. I øvrigt er emissionen af isopren stærkt koblet til emissionen af



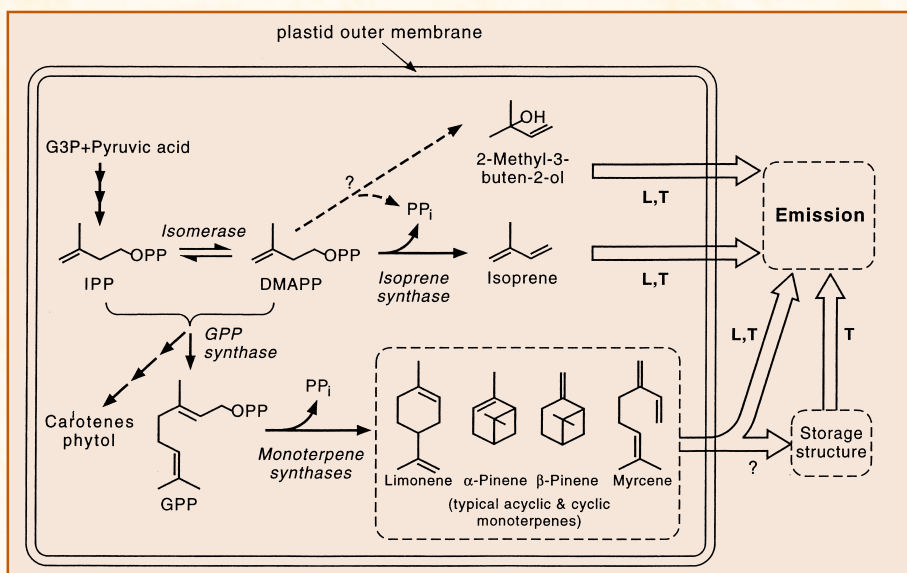
Figur 1. Isoprenudsendelsen fra et blad fra asketræet når belysningen slås til og fra.



Figur 2. Temperaturafhængigheden af isoprenproduktionen fra pileblade.

**MIELE
66635**

**ANNONCEN SKAL
PLACERES PÅ
JYDSK!!!!!!**



Figur 3. Biosyntesen af isopren, MBO og terpenoider i et grønkorn.

2-methyl-3-buten-2-ol (MBO), et åbenlyst beslægtet stof, figur 3.

Når der er så åbenlys en sammenhæng mellem isoprenproduktion og fotosyntese, vil man gætte på, at der er en simpel forklaring på sammenhængen. Ingenlunde, her er hvad R. Fall skriver i en oversigtsartikel fra 1999 [9]:

»It is especially puzzling why leaves of plants producing isoprene may commit so much of assimilated CO_2 and so much energy to formation of this hydrocarbon.«

Det kommer vi tilbage til. Først lidt om biokemien bag isoprenproduktionen.

Biosyntesen af isopren

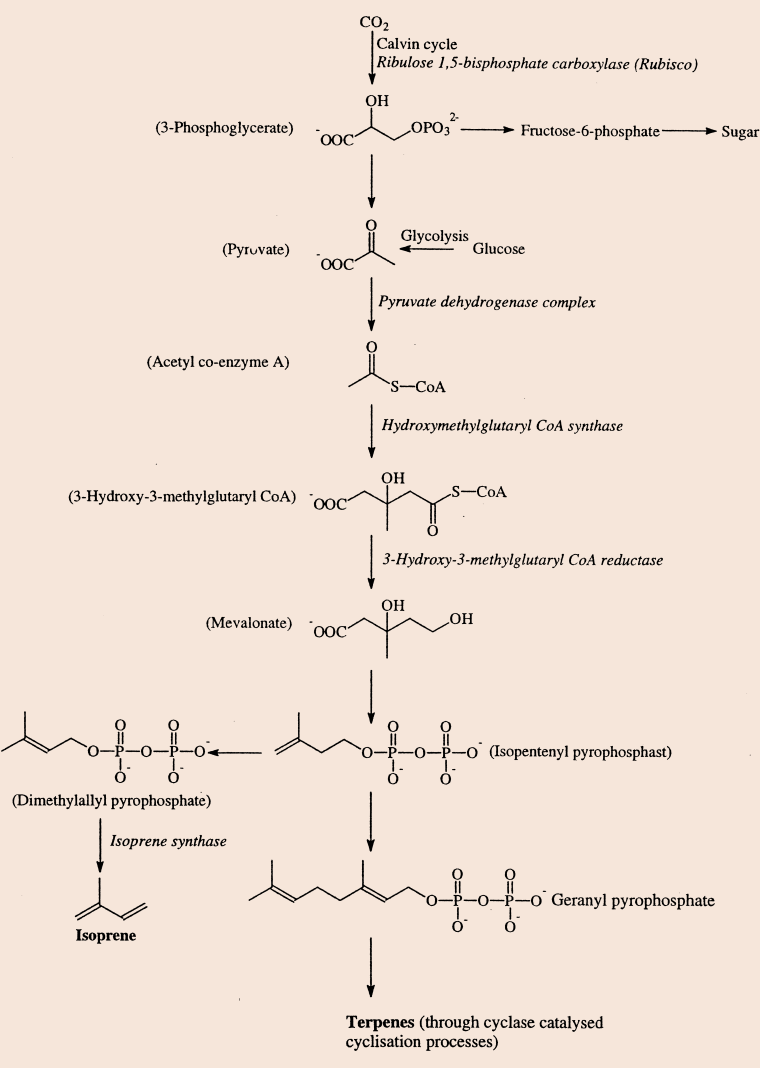
Fall [9] har en figur, der viser biosyntesen i et grønkorn samt den videre skæbne af produkterne (figur 3), mens Carsten Stenholt Christensen [4] giver en mere detaljeret sammenfatning af vores viden om biosyntesen af isopren og terpenoider i skemaet i figur 4.

Isopren som temperaturregulerende faktor – en kontroversiel ide

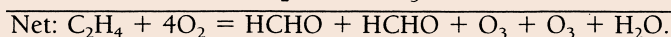
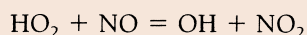
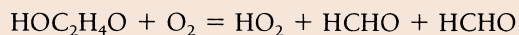
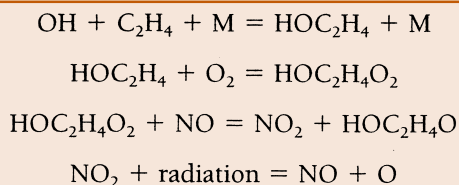
Det er jo klart, at specielt de grønne blade har et problem med temperatur-reguleringen: der er ca. lige så mange fotoner, der ikke hører til PAR, men desuden er det maksimalt 25% af PAR, der faktisk omsættes kemisk. Resten går til at opvarme bladet. Og godt nok er blade grønne i vækstsæsonen, men den intense farve camouflerer, at bladet indeholder carotenoider – det åbenbares om efteråret. Dvs. at blåt/grønt lys også absorberes heri. Ideen om at isopren spiller en rolle for planters temperaturregulering, så jeg først fremsat ved en Gordon-konference om biogene emissioner i Californien i marts sidste år. Nogle biologer fremsatte ideen, og jeg var unægtelig mere end skeptisk – helt på linie med R. Falls bemærkninger ovenfor – jeg mener, man bruger da vand til den slags – et princip der oven i købet har et navn: *evapotranspiration*. Ikke desto mindre viser opslag i Chemical Abstracts, at emnet diskuteres livligt. Samme Monson, som blev citeret ovenfor, siger lodret: »Our data do not support the hypothesis that isoprene enhances leaf thermotolerance« [10]. Loreto og medarbejdere [11] kan derimod på grundlag af andre undersøgelser konkludere: »These results indicate that isoprene and monoterpenes may help plants cope with heat stress.« Slaget bølger altså fortsat.

Isopren som luftforureningsfaktor

Kan der være tvivl om isoprens fysiologiske rolle – hvis nogen – så kan der ikke herske tvivl om isoprens store, om end lokale rolle, som luftforureningsfaktor. Det blev omtalt ovenfor, at isopren er meget reaktivt med en levetid på 0,2 d. Sådan et udsagn er baseret på en viden om stoffets reaktivitet over for



Figur 4. Biosyntesen af isopren og terpenoider.



Figur 5. Reaktionsskema for ozondannelse med ethylen som organisk reaktant.

OH-radikalet, som er den anden reaktant i den eneste betydende fjernelsesreaktion for isopren, og på kendskab til hastighedskonstanten for reaktionen mellem dem. Endelig må man kende koncentrationen af OH. Nu kan man definere levetiden for isopren:

$$\tau_{\text{isopren}} = 1/(k_{\text{isopren,OH}} [\text{OH}])$$

$k_{\text{isopren,OH}} = 1,01 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ved 25°C , suverænt den hurtigste af alle (additions)reaktioner mellem alkener og OH og $[\text{OH}] = 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ (cm^{-3} benævnes også »molekyler pr. cm^3 «).

Man finder heraf $\tau_{\text{isopren}} = 800 \text{ s}$, at sammenligne med 0,2 d. $[\text{OH}]$ er udtryk for »noontime conditions in the polluted boundary layer over Europe«, oplysningerne og citatet er fra R.G. Derwent [12].

I figur 5 vises reactionsskemaet for reaktionen mellem ethylen og OH, og dette skema kan uden videre generaliseres til isopren – i sidste tilfælde er der blot 4 forskellige, primære additionsprodukter, hvor der for ethylen kun er et. Skemaet rummer desuden de følgereaktioner, der fører til dannelse af ozon i en NO_x -forurenet atmosfære (byatmosfære) [12].

R.G. Derwent giver en oversigt over det store antal reaktivitetsskalaer, der er i omløb, og som tjener til at kvantificere det resulterende ozonkoncentrationsincrement, der følger af at tilføre en vis mængde af en organisk reaktant [12]. Han definerer begrebet »incremental reactivity IR_i « således:

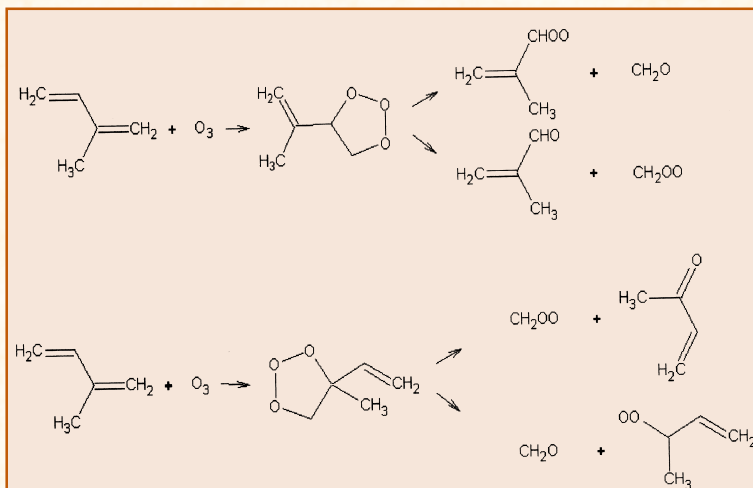
$$IR_i = \frac{\text{Ozone response in ppbv}}{\text{Incremental increase of reactive hydrocarbon, } i, \text{ in mass units}}$$

Isopren ligger som nummer 1 på denne skala.

I USA er isopren derfor også et af de stoffer, hvis emissioner man forsøger at kortlægge. Hertil benyttes sofistikerede modeller, der går langt ned i detaljerne omkring træernes isoprenemissioner: bladareal, bladtemperatur, relativ fugtighed, PAR m.m., se C. D. Geron *et al* [13].

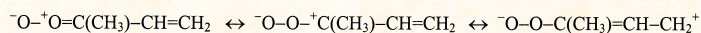
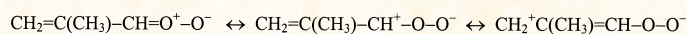
Isoprens reaktioner med ozon i gas- og vandfasen

Isopren reagerer med ozon som andre umættede forbindelser i både gas- og vandfase. Først adderes ozon til en dobbeltbinding, og et »primært ozonid« dannes. Dette er ikke stabilt og splittes op i en carbonylforbindelse og et carbonyloxid (også kaldet et »Criegee-intermediat«). For isopren vises forløbet i figur 6.



Figur 6. Isoprens reaktion med ozon.

Ozon er til stede i atmosfæren i langt større koncentration end OH-radikaler. Når reaktioner med ozon alligevel ikke rigtigt betyder noget, så er det fordi hastighedskonstanten er tilsvarende langt mindre: $k_{\text{isopren,ozon}} = 1,28 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. På det tidspunkt, hvor jeg fattede interesse for isoprens eventuelle reaktioner i atmosfærens vandfase – skyerne – havde jeg gennem et par år undervist i tilsvarende reaktioner for methan og reaktionsprodukter fra methans oxidation med OH: formaldehyd og myresyre. Det faldt mig ind at, som det var tilfældet for methan, så kunne der være en rolle for skyerne selv om isopren – ganske som methan i øvrigt – er meget lidt opløselig i vand. Hvorom alt er så begyndte jeg på Risø, ved seniorforsker Knud Sehesteds enestående hjælp, at studere reaktionerne mellem ozon og isopren samt de to dattermolekyler methacrolein (2-methylpropenal, MAC) og methylvinylketon (3-buten-2-on, MVK) jfr. figur 6. I Knuds stopped-flow apparatur bestemte vi hastighedskonstanter og aktiveringsenergier for reaktionen mellem ozon og 1) isopren, 2) MAC og 3) MVK for første gang. (Ved stopped-flowteknikken blandes opløsninger af de to reaktanter i løbet af ca. 1 ms i en termostateret kvartscelle, hvorefter henfaldet af den ene kan følges med et UV-spektrometer. Vi fulgte henfaldet af ozon i alle tilfælde). Resultaterne er under publikation [14], og der er ikke noget sensationelt at sige om dem, ud over at vi mener at have påvist metastabile carbonyloxider for første gang. Vi mente, de kunne være resonansstabiliseret og derfor være mere stabile end den slags normalt er:



Hvad skyfasens betydning angik, så ledte vores undersøgelser ➔

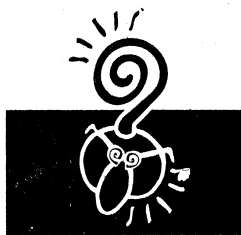
MMM Danmark A/S

- * Autoklaver
- * Opvaskemaskiner
- * Varmeskabe

86 17 61 77

CLAUS DAMM
4916 3388
Udstyr til:
* steril produktion
* bioteknologi
* forskning

Ozon og duften af rent sengetøj



DAGENS DUMME

Af Annemette Grundtvig
1. dec. 1996

Hvorfor dufter vasketøj, der er tørret ude, meget be-

dre end det, der er tørret indendørs, spørger Mogens Rasmussen fra Birkerød og bringer samtidig sin mors forklaring på bane: Hun sagde altid, at det var ozonen?

Afdelingskonsulent i Forbrugerstyrelsen Inge Noros tøver ikke med at fastslå, at Mogens mor er klogere end de fleste. Det er ozonen i luften omkring os, der sørger for udviklingen af de duftstoffer, som får de fleste til at sukke lykkeligt og snuse dybt til det nyvaskede fra den

udendørs tørresnor.

– De fleste synes duften er dejlig, så det næste bliver vel smarte producenter, der finder på at lave ozon-kugler til tørretumbleren. Men jeg kender også mennesker, der er ved at brække sig over lugten, siger Inge Noros.

Og når vi nu har kloen i en ekspert med kontante svar i ærmet, lad os få klarret endnu et spørgsmål fra forbrugernes jungle. En læser spørger: Hvorfor står der næsten altid 'ren ny uld' på mærkaten, når man

køber en sweater? Bliver der også brugt gammel uld?

Ja, svarer Inge Noros. Uld genbruges i nogle varer. Det velkendte ny-uld mærke er Det internationale Uldsekretariats garanti for, at produktet er lavet af ren, ny uld. Der må dog indgå op til fem procent andre fibre. Ny uld er mere elastisk, så det giver varen nogle bedre egenskaber, siger eksperten fra Forbrugerstyrelsen.

Figur 7. Dagens Dumme 1. eller 2. dec. 1996.

frem til konklusionen: den har næppe nogen betydning for isoprens reaktioner med ozon. Hvad der ikke udelukker, at den kan spille en rolle for reaktionerne med OH, sådan som det er tilfældet for methan. Vi opstillede følgende formel for levetiden af et stof i en sky:

$$\tau_{\text{Cloud},X} = \left\{ \left(\tau_{\text{OH}(g),X}^{-1} + \tau_{\text{O}_3(g),X}^{-1} \right) \frac{1}{1 + \bar{H}_X} + \left(\tau_{\text{OH}(aq),X}^{-1} + \tau_{\text{O}_3(aq),X}^{-1} \right) \frac{\bar{H}_X}{1 + \bar{H}_X} \right\}^{-1}$$

τ 'erne er de individuelle levetider (beregnet som omtalt ovenfor), henholdsvis OH/O₃-levetider i gas og vandig fase.

$\bar{H}_X = H_X RT_w$ er en effektiv Henrykonstant og heri er w skyens vandindhold angivet som vol(flydende vand)/vol(luft) – typisk 10⁻⁶ m³/m³.

Sengetøjet

Og nu til sengetøjet: I »Dagens Dumme« i Politiken først i december 1996 var spørgsmålet om sengetøjets duft blevet rejst – og besvaret – jfr. figur 7, men jeg troede ikke rigtigt på svaret. Nemlig at duften skulle skyldes ozon.

Ydermere fortalte Chr. Lohse mig, at han, mens han opholdt sig på Ispra, forgæves havde forsøgt at påvise ozon i nærheden af tøj, der var hængt til tørre i solen. Som gammel organiker kunne jeg tydeligt huske lugten af acrolein, og da jeg lugtede til MAC og MVK, ja så var der tydelige ligheder. De lugter skrappt og ozonatigt. Begge disse reaktionsprodukter er 100 eller flere gange lettere opløselige i vand end isopren er. Så ideen var, at de kunne opkoncentreres i det våde vasketøjs vandfase, for så at dampe af efterhånden som tøjet blev tørt. Refereen blev så betaget af denne ide, at han forlangte, at den blev flyttet fra en ydmyg plads i diskussionen til afhandlingens indledning – her hvor vores videnskab måske kunne anvendes i det daglige liv.

Sjovt nok stødte jeg på emnet igen under læsningen af James Lovelocks selvbiografi [15]. Heri skriver han, at han i 1974 fik optaget en note i Nature med titlen: »PAN over the Atlantic and the smell of clean linen.« PAN er en velkendt luftforureningskomponent, som lugter om muligt endnu skrapere og tillige er en tåregas. PAN står for Peroxyacetylnitrat. Denne note fandt jeg frem og her skriver Lovelock og Penkett [16]:

»One-litre samples of fresh air were drawn through plugs containing 1 g of glass or cotton wool, and these were shown

to be strong sources of PAN and of peroxy propionyl nitrate (PPN). In addition the wools possessed the characteristic bleach like odour of linen after it has been dried in the open air«.

Det fik professor Ole John Nielsen til at tænke på, at endnu en PAN (acronymet PAN læses nemlig også som en klassebetegnelse, hvor acetyl erstattes af acyl) MPAN (Methacryloyl peroxy nitrate) kan dannes i isopren-»plumes« fra store egeskove – i det sydøstlige USA, man taler her om »isoprenvulkanen« [17].

Referencer

1. J.R. Stabel *et al.* (1999); dansk kemi, 6/7.
2. A. Guenter *et al.* (1995), J. Geophys. Res. 100, 8873-8892.
3. D. Simpson *et al.* (1995), J. Geophys. Res. 100, 22875-22890.
4. Carsten Stenholt Christensen, PhD-thesis SDU og DMU, 1999, 15.
5. R.K. Monson og Fall R. (1995), Plant Physiology 90, 267-274.
6. G.A. Sanadze, (1991), i »Trace Gas Emissions by Plants« (G.A. Sanadze ed.); Academic Press; San Diego.
7. R. Steinbrecher, (1997), i »Biogenic Organic Carbon Compounds in the Atmosphere« (G. Helas *et al.* eds.); Academic Publishing Co. Amsterdam; 101-114.
8. B.J. Finlayson-Pitts og Pitts J.N. jr. i »Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere« Academic Press 1999. 228.
9. R. Fall, (1999), i »Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere« (C.N. Hewitt ed.); Academic Press; 41-96.
10. B.A. Logan og Monson, R.K. 1999, Plant Physiology 120, 821-825.
11. F. Loreto *et al.* (1998), Plant Cell and Environment 21, 101-107.
12. R.G. Derwent, (1999), i »Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere« (C.N. Hewitt ed.); Academic Press; 276-291.
13. C. D. Geron *et al.* (1997), J. Geophys. Res. 102, 18889-18901.
14. T. Pedersen og Sehested K. (2001) Int. J. Chem. Kinetics (i trykken).
15. J. Lovelock »Homage to Gaia. The life of an independent Scientist« Oxford 2000.
16. J. Lovelock og Penkett, S.A., (1974), Nature Vol 249, 434.
17. Nouaime G. *et al.* (1998) J. Geophys. Res. 103, 22463-22471.