

Kolväteutsläpp vid lagring av biobränsle

Katarina Rugar, Mehri Sanati

Kolväteutsläpp vid lagring av biobränsle

Hydrocarbon emissions from storage of biofuel

Katarina Rutar, Mehri Sanati

S1-111

Förord

Detta arbete, som behandlar ämnet Kolväteutsläpp vid lagring av biobränsle, är ett uppdrag från VÄRMEFORSK (S1-111) utfört vid Avdelningen för Bioenergi på Institutionen för Biovetenskaper och Processteknik, Växjö universitet.

Uppdragets bakgrund är följande:

Vid lagring av stora mängder träbränsle avges kolväten till luft i gasform samt urlakas till mark vid nederbörd. Den del som avges till luft orsakar kringboende besvärande lukt. Urlakning vid nederbörd kan ge upphov till negativ miljöpåverkan av kolväteutsläpp till vattendrag. Syftet med detta uppdrag är att undersöka i vilken omfattning dessa emissioner är av miljö- eller hälsovådlig karaktär. I projektet ingår att identifiera vilka typer av kolväten som avges från flisstackar samt kvantifiering av dessa. Den kunskap som framkommer i projektet kan göra det möjligt att hitta teknik för att styra processen så att problemet minimeras.

Detta projekt har varit möjligt att genomföra tack vare följande personers och företags välvilliga medverkan:

Värmeforsk Service AB som har varit finansiär av projektet.

Vi tackar Gullvi Borgström och Jenny Gode på Värmeforsk för all hjälp och stora tålamod.

Vi tackar Lars Edner, Södra Skogsenergi AB som har bidragit som diskussionspartner, och samtidigt deltog i projektets referensgrupp.

Vi tackar även övriga medlemmar i referensgruppen.

Växjö december 2002

Katarina Rupar
VÄXJÖ UNIVERSITET

Abstract

Uppmätta terpenemissioner från terminallagringen ligger under nivågränsvärdet 25 ppm. Emissionerna ökar med nederbörden. Terpenemissioner till luften för en bark- och rotreducerstack uppskattas till 330 g/m³ flis och 260 g/m³ flis för en grotstack under en lagringsperiod. Lakvattnet ger upphov till ett utsläpp av uppskattningsvis 115 µg polyaromatiska kolväten (PAH) per m³ flis under en lagringsperiod.

Sammanfattning

Vid lagring av stora mängder träbränsle avges kolväten till luft i gasform samt urlakas till mark vid nederbörd. För att undersöka i vilken omfattning dessa emissioner är av miljö- eller hälsovådlig karaktär har provtagning skett på flisstackar på ett befintligt terminallager i Böksholm beläget nordöst om Växjö. Lagringsperioden under vilken provtagningarna genomfördes sträcker sig från juni till januari, totalt 200 dagar. Resultaten visar att emissionerna till luften ökar när temperaturen precis ovanför stacken ökar. Temperaturen ovanför stacken sjunker i takt med utetemperaturen, fram till september för grot och oktober för bark- och rotreducerflis då temperaturen ovanför stacken plötsligt ökar. Detta kan till exempel bero på utetemperaturen, lagringstiden eller mikrobiell aktivitet.

Lakvattnet från samma flisstack taget vid olika tillfällen skiljer sig mer åt än lakvatten från olika flisstackar taget vid samma tillfälle. Lakvattnet ger upphov till ett utsläpp av uppskattningsvis 115 µg polyaromatiska kolväten (PAH) per m³ flis under en lagringsperiod.

Emissionerna ökar med nederbörden. Dock stämmer detta bättre för bark- och rotreducerstacken än för grotstacken, vilket kan tolkas som att bark- och rotreducerflis är mer känsligt för nederbörd. Terpenemissioner till luften för en bark- och rotreducerstack uppskattas till 330 g/m³ flis och för en grotstack till 260 g/m³ flis.

Uppmätta värden från terminallagringen i kombination med antagna flöden och volymer indikerar att terpennivån ligger under nivågränsvärdet 25 ppm. Dock är nivågränsvärdet så pass högt i jämförelse med tröskelvärden för lukt för olika monoterpener att terpenkoncentrationen kan ligga på en så hög nivå att det i omgivningen uppfattas som störande.

Nyckelord: biobränsle, lagring, terpener, emissioner

Summary

During storage of large quantities of wood fuels, hydrocarbons are emitted into air in gas phase and leached out into the ground by precipitation. To investigate to what extent these emissions have environmental or health effects, sampling has been done on wood chip piles in an existing terminal storage, situated north east of Växjö. The storage period, during which sampling was performed, stretches from June through January, a total of 200 days. The results show that emissions into air increases when the temperature directly above the pile increases. The temperature above the pile decrease with the ambient temperature, up until September for the forest residue and October for the bark and root reducing wood chips, when the temperature above the pile suddenly increases. This could be due to the ambient temperature, the storage time, or microbial activity.

The leachate samples from the same pile, taken at two different occasions, differ more than leachate taken at the same occasion, but from two different piles. The leachate causes an estimated emission of 115 µg Poly Aromatic Hydrocarbon (PAH) per cubic meter wood chips, during a storage period.

The emissions increase with the amount of precipitation. This however, is more true for the bark and root reducing wood chips, which can be interpreted as bark and root reducing wood chips being more sensitive to precipitation. The terpene emission into air is estimated to 330 g/m³ wood chips, from a pile consisting of bark and root reducing wood chips, and estimated to 260 g/m³ wood chips, from a pile consisting of forest residue wood chips.

Measured terpene levels from the terminal storage in combination with the assumed flows and volumes, indicate that the level is below the exposure limit of 25 ppm. This limit is however relatively high, compared to the odour threshold values for different monoterpenes, and the terpene concentration can reach a level where it in the neighbourhood can be perceived as annoying.

Key words: biofuel, storage, terpenes, emissions

Innehållsförteckning

1	BAKGRUND	1
2	SYFTE MED PROJEKTET	3
3	PROVTAGNINGSMETODIK	4
3.1	SOLID PHASE MICROEXTRACTION, SPME	4
3.2	GASKROMATOGRAFI (GC-FID) OCH MASSPEKTROMETRI (GC-MS) MÄTNINGAR.....	4
3.3	PROVTAGNING	5
4	RESULTATREDOVISNING	6
4.1	TEMPERATUR OCH NEDERBÖRD	6
4.2	EMISSIONER TILL LUFT	7
4.3	EMISSIONER TILL VATTEN	9
4.4	FLÖDES OCH VOLYMBERÄKNINGAR	9
5	RESULTATANALYS	10
5.1	TERPENFLÖDE	12
5.2	UTVÄRDERING AV TEPENHALTER.....	12
5.2.1	<i>Terpener</i>	12
5.2.2	<i>Jämförelse med antropogena emissioner</i>	13
5.2.3	<i>Jämförelser med biogena emissioner</i>	14
5.2.4	<i>Jämförelser med nivågränsvärden</i>	14
6	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	17
7	FÖRSLAG TILL FORTSATT FORSKNINGSARBETE	18
8	LITTERATURREFERENSER	19
BILAGOR		
A	IDENTIFIERADE ÄMNEN	21
A.1	BARK- OCH ROTREDUCERFLIS	21
A.2	BARK- OCH ROTREDUCERFLIS	22
A.3	GRENAR OCH TOPPAR	23
A.4	LAKVATTEN FRÅN BARK- OCH ROTREDUCERFLIS	24
B	KROMATOGRAM	25
B.1	GRENAR OCH TOPPAR	25
B.2	BARK- OCH ROTREDUCERFLIS	26
B.3	LAKVATTEN.....	27

1 Bakgrund

Den största delen av allt biobränsle flisas och transporteras direkt från skog och sågverk till värmeverken och förbränns inom några dagar. Det behövs dock en buffert för perioder när ingen flisning sker som till exempel vid storhelger och i tjallossningsperioden då tunga transporter inte är tillåtna på de mindre vägarna i skogsbygden. Uppskattningsvis 10 % av årsproduktionen lagras 5-10 månader, men uppemot dubbla mängden passerar terminal för kortare mellanlagring. För närvarande är terminalhanteringen av flisat trädbränsle inte så omfattande men man räknar med en ökning i samband med omställningen av landets energisystem.

Eftersom transporter längre än 50-100 km inte är lämpligt varken ur miljömässig eller ekonomisk synpunkt så bör terminaler ligga någorlunda nära värmeverken. Detta innebär att verksamheten ibland förläggs i närheten av samhällen vilket i sin tur har medfört att grannar till terminalerna har klagat på lukt. De har också varit oroliga för att hälsovådliga ämnen kanske avges till luften eller lakas ur med nederbörden [1].

Idag finns väldigt begränsade kunskaper om vilka kolväten som avges vid lagring av finfördelade trädbränslen och därmed också om miljö- och hälsoeffekterna vad gäller kolväteemissioner från flisstackar.

Det har däremot genomförts en del undersökningar på andra effekter vad gäller lagring, till exempel temperatur inne i stacken och fukthaltsförändring [2][3][4][5][6].

Lagring av oförädlade biobränslen leder alltid till nedbrytning av biomassan eftersom det består av organiskt material. Lagring av träbränslen innebär speciella problem på grund av tillväxt av mikroorganismer och kemisk oxidation. Processerna i lagringsstackarna förbrukar syre och producerar koldioxid, varför förändringen av syrehalt och koldioxidhalt kan ge indikation på biologisk och kemisk aktivitet [7].

Substansförlusten på grund av mikrobiell och kemisk nedbrytning är störst i början av lagringsperioden och är främst beroende av den ursprungliga fukthalten. Fukthalten har också en direkt effekt på temperaturen i flisstacken.

Inom skoglig forskning finns många fält- och laboratorieförsök kring flislagring i stack. Dessa behandlar dock mest fukthalts- och temperaturprofiler i stackarna.

Faktorer som spelar stor roll vid lagring av biomassa är bl. a.

- Fukthalt
- Typ och ålder på materialet
- Partikelstorlek

Högre fukthalt än 15 % är tillräckligt för att etablera mikrobiell tillväxt [8].

Tillgång på näringsämnen för den mikrobiella tillväxten bestäms av vilken typ av material som lagras, tex bark, hyggesrester. I nyskördad och flisad biomassa innehållande barr och bark kan mikroorganismer lätt etableras.

Flyktiga organiska ämnen (VOC) inkluderar alla organiska ämnen med en kokpunkt mellan 50-240°C, eller 100-260°C för polära ämnen enligt WHO:s definition (WHO 1989).

Terpener är en grupp av VOC som förekommer i trä. De indelas i olika grupper: monoterpener ($C_{10}H_{16}$), seskviterpener ($C_{15}H_{24}$) och diterpener ($C_{20}H_{32}$).

Hälsorisker förknippade med exponering för terpener är bl. a. inflammatoriska effekter i luftvägarna, och effekterna är snarare kroniska än akuta. Vid mätning av terpennivåer i sågverk har man funnit att arbetarna exponeras för höga nivåer [9] [10] [11][12].

Hygieniska gränsvärdet för terpener ligger på 150 mg/m^3 (25 ppm). Korttidsvärdet ligger på 300 mg/m^3 (50 ppm) [13].

2 Syfte med projektet

Vid lagring av stora mängder träbränsle avges kolväten till luft i gasform samt urlakas till mark vid nederbörd. Den del som avges till luft orsakar kringboende besvärande lukt. Urlakning vid nederbörd kan ge upphov till negativ miljöpåverkan av kolväteutsläpp till vattendrag. Syftet med detta uppdrag var att undersöka i vilken omfattning dessa emissioner är av miljö- eller hälsovådlig karaktär. I projektet ingick att identifiera vilka typer av kolväten som avges från flisstackar samt kvantifiering av dessa.

Provtagning utfördes på emissioner till luft och vatten från olika träbränslen lagrade på en terminallagringsplats i Böksholm utanför Växjö. Provtagningsperioden sträckte sig över 200 dagar, från juni 2001 till januari 2002.

I proverna tagna på emissionerna identifierades och kvantifierades ett antal organiska ämnen. Emissionsnivåerna jämfördes med befintliga gränsvärden och även med andra utsläppskällor som t. ex. en pelletsfabrik för att relatera nivåerna till eventuell miljö- eller hälsopåverkan.

3 Provtagningsmetodik

I detta delmål i projektet inriktades undersökningen i första skedet på att ta fram reproducerbara metoder för provtagning av emissionen. Lämpliga adsorbenter har använts för provtagning av organiska ämnen.

3.1 Solid Phase Microextraction, SPME

Solid Phase Microextraction, SPME, [14][15] är en lösningsmedelsfri teknik som uppfanns av Professor Janusz Pawliszyn, University of Waterloo, Ontario, Kanada 1991.

Den 1 cm långa fibern överdragen med en polymer är fäst på en pistong av rostfritt stål och installerad i en hållare som ser ut som en modifierad mikroliterspruta. Pistongen för fibern ut och in i en ihålig nål, ett metallrör som är till för att skydda fibern vid penetrering av septa. För utförligare beskrivning se [16].

För att använda instrumentet sticker man hål på septumet till vialen med nålen och skjuter sedan ner pistongen för att exponera fibern för provet. Provtagning kan ske antingen genom att sänka ner fibern i vätska eller genom att hålla den strax ovanför en yta, så kallad headspace. Fibern skyddas i metallröret vid penetrering av septumet till injektorn. Efter penetreringen skjuts fibern ut och får desorbera termiskt. Fibern dras återigen in i metallröret innan man drar ut den ur injektorn.

Provmolekylerna anrikas i överdraget på fibern, antingen genom adsorption eller absorption. Extraktionsprincipen kan beskrivas som en jämviktsprocess i vilken analyter fördelar sig mellan fibern och vatten-/gasfasen.

3.2 Gaskromatografi (GC-FID) och masspektrometri (GC-MS) mätningar

En gaskromatografisk analys går till på följande sätt:

- Provet förs in i injektorn där det förångas till gasfas.
- Separation av den gasformiga blandningen åstadkoms genom att en inert bärgas (mobilfas) som till exempel kväve används för att föra fram blandningen genom en kolonn som på insidan är överdragen med en icke-flyktig vätska (stationärfas). Ämnena retenderas olika mycket av stationärfasen och kommer att vandra igenom kolonnen en och en; de får olika retentionstid.
- När analyterna har separerats och vandrat igenom kolonnen går de in i en detektor som sitter vid kolonnens slut.

För identifiering och kvantifiering har en Varian gaskromatograf CP-3800 med flamjonisationsdetektor (FID) använts. Kolonnen är en 30 meter Chrompack CP-Sil 8 CB Low Bleed/MS kolonn med en innerdiameter på 0,25 mm och en filmtjocklek på 0,25 µm. Temperaturprogrammeringen som har använts är: 30°C i fem minuter, stegvis ökning om 20°C per minut till 110°C i fem minuter, 10°C per minut till 160°C i fem minuter, 20°C per minut till 280°C i fem minuter. Injektorn hölls vid 250°C i fem minuter med ett splitflöde 1:100 efter två minuter. Detektortemperaturen sattes till 300°C.

För identifiering och kvantifiering har en Varian gaskromatograf CP-3800 med masspektrometer MS Saturn 2000 och autosampler 8200 använts. Kolonnen är en 30 meter Chrompack CP-Sil 8 CB Low Bleed/MS kolonn med en innerdiameter på 0,25 mm och en filmtjocklek på 0,25 µm. Temperaturprogrammeringen som har använts är: 30°C i fem minuter, stegvis ökning om 20°C per minut till 110°C i fem minuter, 10°C per minut till 160°C i fem minuter, 20°C per minut till 280°C i fem minuter. Injektorn hölls vid 250°C med ett splitflöde 1:100 i fem minuter.

3.3 Provtagning

Provtagningsperioden sträcker sig över 200 dagar, från juni 2001 till januari 2002.

Prover har tagits kontinuerligt på olika sorters träbränsle som ligger upplagda ute i Böksholm, dvs bark- och rotreducerflis, grenar och toppar (grot).

Provtagningen har skett med Solid Phase Microextraction (SPME) och analyseringen med gaskromatograf (GC) med flamjonisationsdetektor (FID) eller masspektrometer (MS). Provtagningen med SPME har tagits på luften precis ovanför stacken, ca 1 mm ovanför.

En del prover har även tagits på lakvattnet. Lakvattnet har samlats in i 4-ml vialer, vid provtagningen har vialerna fyllts till ca 2/3. Provtagningen har gjorts med SPME headspace, uppvärmning till 50°C i 30 minuter, adsorption i 10 minuter. Identifiering av komponenterna har skett med hjälp av GC-MS. Lakvattenprov har även skickats till IVL i Göteborg för analys av polyaromatiska kolväten (PAH).

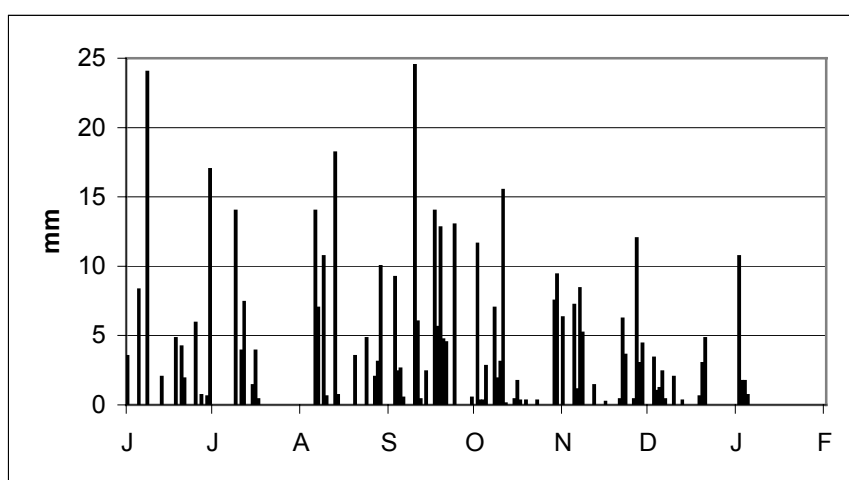
4 Resultatredovisning

4.1 Temperatur och nederbörd

Temperaturen utomhus har mätts vid varje provtagningstillfälle, ungefär varannan vecka. I samband med provtagning av emissionerna till luft har temperaturen direkt ovanför stacken mätts.

Två stycken regnmätare av vanlig trädgårdstyp placerades ut på två olika platser på området, men pga svårigheten att få korrekta avläsningar har nederbördsavläsningar från IVL i Aneboda använts istället.

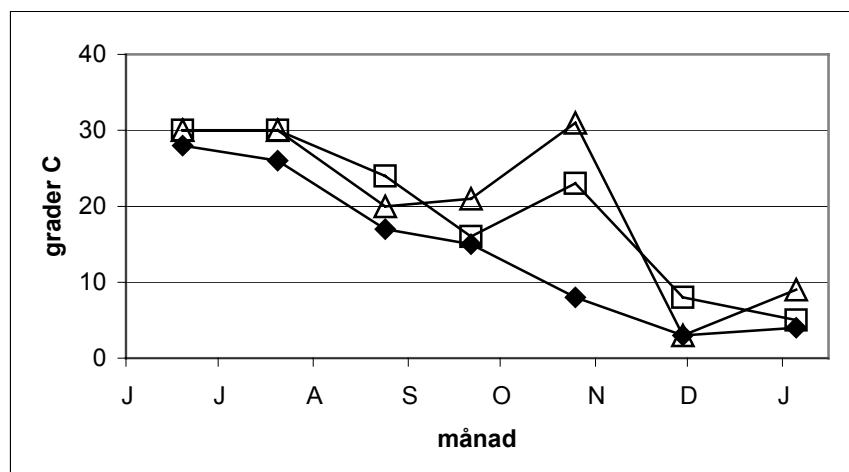
Figur 1 visar nederbörden dag för dag under lagringsperioden juni till januari.



Figur 1. Nederbörd från juni 2001 till januari 2002.

Figure 1. Precipitation from June 2001 to January 2002.

Figur 2 visar temperaturvariationen i den omgivande luften och ovanför de olika stackarna under lagringsperioden. Temperaturen ovanför stackarna följer omgivningens temperatur utom i november där temperaturen ovanför stackarna är förhöjd. Detta kan orsakas av t. ex. mikrobiell aktivitet till följd av omfattande nederbörd under en längre period, i kombination med en stack omgivande temperatur.



Figur 2. Temperaturen ◆ omgivning, □ ovanför bark- och rotreducerflisstacken och △ grotstacken.

Figure 2. Temperature ◆ ambient, □ above the bark and root reducing wood chips pile and △ forest residue chip pile.

4.2 Emissioner till luft

Vid analysering med hjälp av GC-FID och GC-MS motsvarar varje topp ett ämne och höjden på toppen motsvarar mängden av ett ämne.

Det finns tre olika grupper av ämnen i kromatogrammen, en grupp med lättflyktiga ämnen med en retentionstid kring tio minuter, en grupp med mindre flyktiga ämnen med en retentionstid kring tjugo minuter och en grupp med ännu mindre flyktiga ämnen med en retentionstid kring tjugofem minuter.

Topparna med en retentionstid kring tio minuter består till största delen av monoterpener. Nästa område med retentionstid kring tjugo minuter består till största delen av sesquiterpener. Det tredje området med retentionstid kring tjugo minuter består till största delen av diterpener.

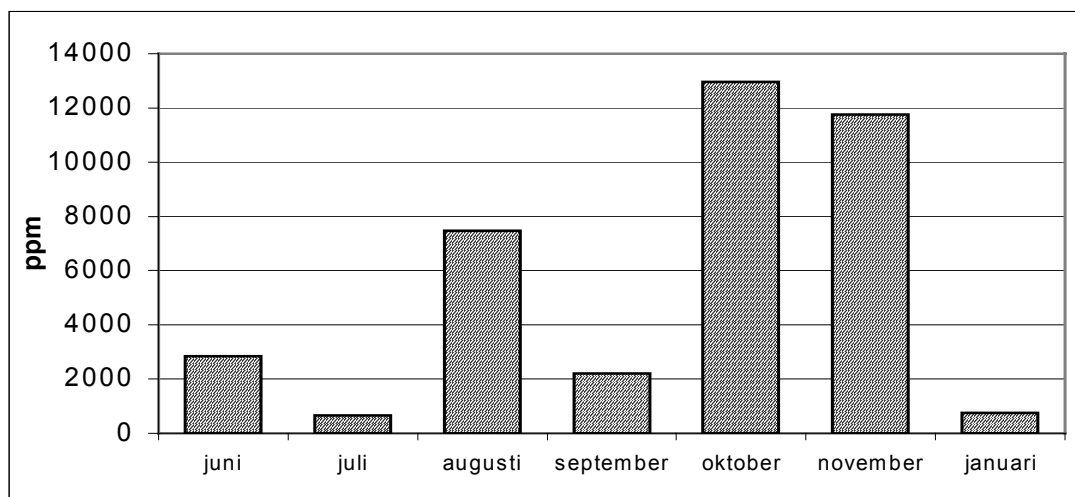
Identifiering har gjorts med hjälp av kemikalier inköpta från Fluka och Aldrich eller med hjälp av GC-MS biblioteket (se bilaga A.1, A.2 och A.3). Identifierade ämnen är främst olika terpenener. Dessa ämnen utgör majoriteten av emissionerna som har detekterats med hjälp av denna analysmetod.

Figur 3 och 4 visar hur terpenkoncentrationen i luften ovanför de olika stackarna varierar vid varje provtagningstillfälle.

Bark- och rotreducerflisstacken visar ingen genomgående trend, här varierar koncentrationen mycket mellan olika provtagningstillfällen. Vid det sista tillfället hade nivån sjunkit ner till en låg nivå.

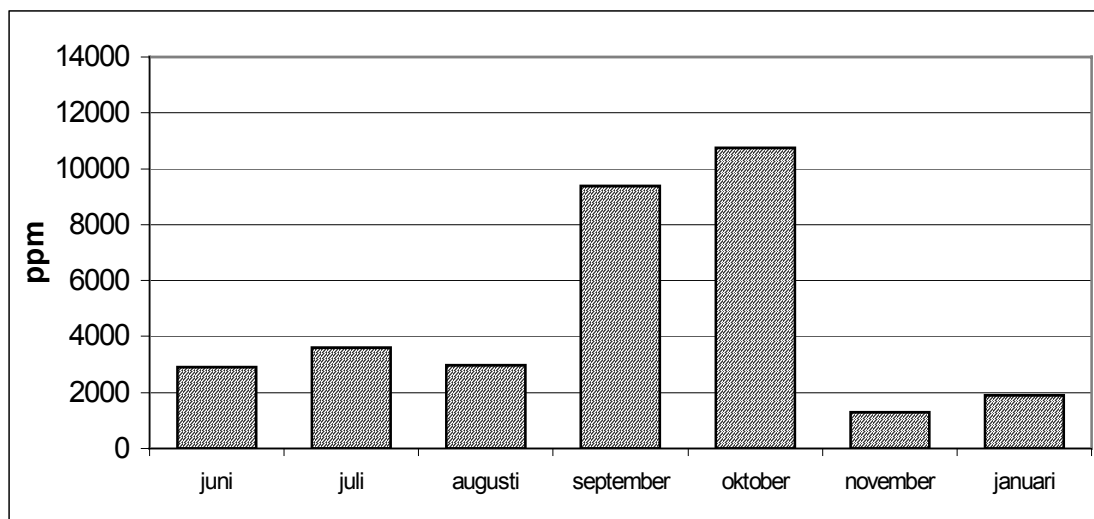
Grotstacken (figur 4) visar en ökande trend för de fem första tillfällena, därefter sjunker koncentrationen till en låg nivå.

Gemensamt är att de båda har den högsta koncentrationen på hösten, i oktober-november för bark- och rotreducerflisen och i september-oktober för grotten.



Figur 3. Totala terpenemissioner från bark- och rotreducerflisstacken, prover tagna från juni 2001 till januari 2002.

Figure 3. Total terpene emission from the bark and root reducing wood chips pile, samples taken between June 2001 and January 2002.



Figur 4. Totala terpenemissioner från grotstacken, prover tagna från juni 2001 till januari 2002.

Figure 4. Total terpene emission from the forest residue pile, samples taken between June 2001 and January 2002.

4.3 Emissioner till vatten

Prover på lakvattnet har tagits från två olika stackar vid olika tillfällen.

Lakvattnet från bark- och rotreducerstacken taget i september och i oktober skiljer sig mer åt i innehåll än det från bark- och rotreducerstacken och grotstacken taget vid samma tillfälle i september (bilag B.3). Lakvattenanalys gjord av IVL (bilaga A.4) ger en total mängd PAH av 27,27 µg per liter lakvatten. Det har varit svårt att ta vattenprover då det inte har funnits så mycket vatten kring stackarna. Vattenprover på en liter från en hel flisstack har i princip varit omöjligt att samla ihop.

4.4 Flödes och volymeräkningar

Koncentrationsmätningarna ger mängden terpener (ppm) i luften ovanför stacken.

Flödet ur en flisstack antas till största delen ske genom toppen på stacken [17]. Detta var väldigt tydligt de dagar då stackarna var täckta med ett tunt snötäcke, förutom ett ca en meter brett område högst uppe på toppen från vilket det ångade.

Flödet ur flisstackarna har varit så lågt att det ej har gått att mäta med tillgängliga instrument (tex varmtrådsanemometer). Istället har flödesberäkningar använts. Transporten av olika organiska ämnen i de inre delarna av lagringsstackarna sker främst i gasfas. I tidigare litteratur [18] har konstaterats att den naturliga konvektionen spelar en stor roll för transportmekanismen jämfört med andra transportmekanismer som diffusion eller värmeledningstransport. Därför har i denna rapport antagits att den naturliga konvektionen är den dominerande transportmekanismen för de emitterade organiska ämnena. Det antagna flödet pga naturlig konvektion är 0,1 m/h.

Storleken på stackarna har uppskattats till höjden 7 m, basen 15 m och längden 50 m. Givetvis varierar storleken på stacken under hela lagringsperioden. Beräkningarna bygger på en flisstack av ovan nämnda storlek som ligger kvar intakt under hela lagringsperioden.

Arean som det flödar ur har satts till 50 m² för en flisstack.

Volymen för en flisstack med ovan nämnda mått blir ca 2600 m³. Vikten på flisstacken har beräknats med hjälp av densiteten 0,3 ton per stjälp kubikmeter med en fukthalt på 40 % [19].

Detta ger vikten 473 ton torrs substans (TS) i en flisstack.

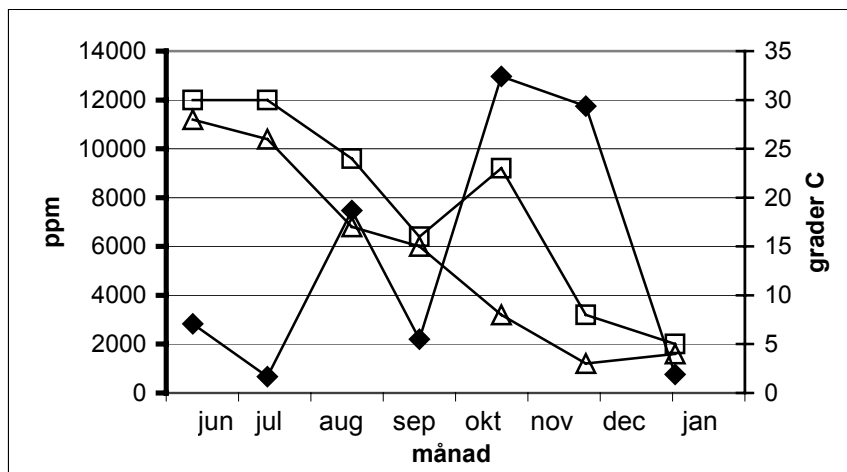
5 Resultatanalys

Emissionsresultaten presenteras både per flisstack och per m³ flis. Det är dock inte så att en enskild m³ flis kommer att ge dessa emissioner, utan det krävs en flisstack med mått jämförbara med de flisstackar som har studerats för att en m³ flis från en stack ska ge dessa emissioner.

Resultaten visar att emissionerna till luften ökar med temperaturen precis ovanför stacken. I tidigare lagringsförsök [20][21] har temperaturen i stackarnas ytterområden snabbt stigit till 60-70°C, legat kvar på denna nivå för att sedan långsamt avta till omgivningens temperatur. Dessa mätningar har dock gjorts en bit in i stackarna där det antagligen är varmare.

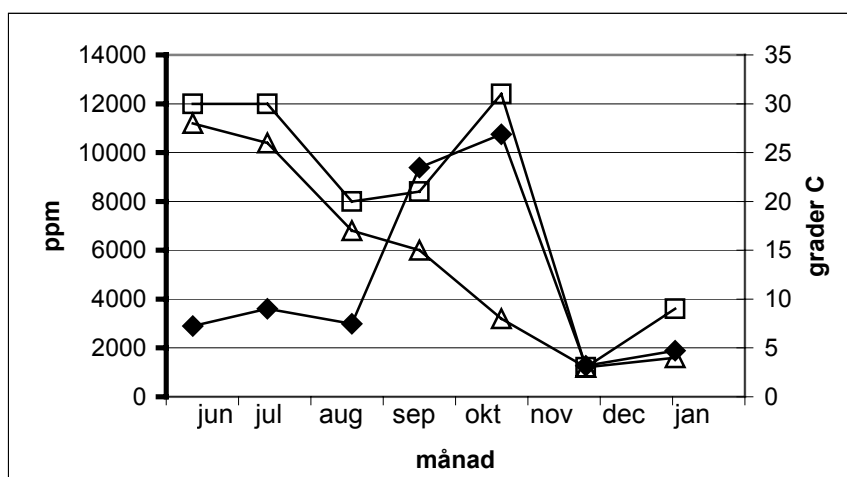
Temperaturen minskar ovanför stacken i takt med att utemperaturen minskar, fram till provet som togs i september för groten och provet som togs i oktober för bark- och rotreducerflisen där temperaturen ovanför stacken plötsligt ökar, se figur 5 och 6. Detta kan till exempel bero på utemperaturen eller på lagringstiden vilka båda kan ha betydelse för mikrobiell aktivitet.

Den ökade emissionsmängden i augusti för bark- och rotreducerflisen kan ha varit en slump. Om man bortser från toppen i augusti så följs de båda stackarna åt i emissionsmängd fram till och med september då bark- och rotreducerflisen plötsligt ger mycket högre emissioner jämfört med groten. Detta kan bero på mängden nederbörd.



Figur 5. Jämförelse mellan Δ omgivande temperatur, \square temperatur ovanför bark- och rotreducerstack och \blacklozenge mängd emissioner från bark- och rotreducerstack.

Figure 5. Comparison between Δ ambient temperature, \square temperature directly above bark and root-reduced wood chips and \blacklozenge amount of emissions from bark and root-reduced wood chips.



Figur 6. Jämförelse mellan Δ utetemperatur, \square temperatur ovanför grotstack och \blacklozenge mängd emissioner från grotstack.

Figure 6. Comparison between Δ temperature, \square temperature directly above forest residue wood chips and \blacklozenge amount of emissions from forest residue wood chips.

Emissionerna ökar också med nederbördsmängden. Att emissionerna ökar med nederbörden stämmer bättre för bark- och rotreducerstacken än för grotstacken. Detta kan tolkas som att bark- och rotreducerflis är mer känslig för nederbörd.

Totalt under lagringsperioden har det fallit 438 mm nederbörd.¹ Om hälften av nederbörden går igenom stacken och lakar ur till en koncentration av 27,27 µg/l ger detta 0,3 g PAH per stack och lagringsperiod. Omräknat ger detta en årlig urlakning av 115 µg/m³ flis.

5.1 Terpenflöde

Terpenflödet från grotstacken varierar mellan ca 0,9-7,3 kg per dygn under hela lagringsperioden (200 dagar). Detta ger en total terpenemission på 678 kg, varav endast ca 1 kg är seskvi- och diterpener. Omräknat ger detta en total terpenemission på ca 260 g/m³ flis.

Terpenflödet från bark- och rotreducerstacken varierar mellan ca 0,45-8,8 kg per dygn under hela lagringsperioden (200 dagar). Detta ger en total terpenemission på 850 kg, varav endast ca 1 kg är seskvi- och diterpener. Omräknat ger detta en total terpenemission på ca 330 g/m³ flis.

Vid fortsatta jämförelser har oftast endast monoterpenhalten använts, då seskvi- och diterpenerna ger så litet bidrag och i de flesta andra undersökningar har man endast tittat på monoterpener.

Medelvärdet under 200 dagar för monoterpener blir 140 g/h för en grotstack och 180 g/h för en bark- och rotreducerflisstack.

5.2 Utvärdering av terpenhalter

Det teoretiska innehållet av terpener [22] i en flisstack² ger 360 g terpener/m³ flis. Jämfört med detta ligger mängden avgivna terpener i en grotstack på 72 %. Mängden avgivna terpener från en bark- och rotreducerstack jämfört med teoretiskt innehållande är 92 %. Detta innebär att den avgivna mängden terpener från en flisstack ligger nära det maximala teoretiska terpeninnehållet i stacken.

5.2.1 Terpener

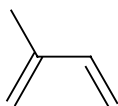
Terpener är en klass kolväten som är uppbyggd av isoprenenheter (C₅H₈). Namnet terpen kommer av terpentinolja från barrträd, en av de tidigast utforskade. De brukar ges namn som slutar på -en. Terpenerna är vitt spridda i växtriket och utgör de aktiva beståndsdelarna i essenser med användning som smakämnen, parfymer eller mediciner [23]. Termen terpen kan ges en vidare innebörd till att även omfatta terpenoider vilka är oxygenerade derivat. De förändras lätt genom inverkan av syre (oxiderar) och blir då

¹ 1mm motsvarar 1 l/m². På 50 m² blir detta 21900 liter.

² Utgår ifrån 0,2 % terpeninnehåll av flisstackens TS och att stacken består av tallflis

illaluktande. De är också relativt lätta att påverka; genom oxidering omvandlas de till de speciella alkoholer som kallas terpenalkoholer. Terpener grupperas enligt hur många isoprenenheter de innehåller: monoterpener innehåller två enheter ($C_{10}H_{16}$), seskviterpener innehåller tre enheter ($C_{15}H_{24}$) och diterpener innehåller fyra enheter ($C_{20}H_{32}$). Mono-, seskvi- och diterpener är rikligt förekommande i essentiella oljor i växter: terpentin innehåller flera monoterpener och hartssyra är diterpen [24].

När dubbelbindningarna i en isoprenenhet metaboliseras, bildas epoxider som i många fall är tillräckligt reaktiva för att orsaka skador. Limonen som tex finns i terpentin, är allergiframkallande [25]. Terpentin från nordiska barrträd är hudsensibiliserande [26]. Ett sensibiliserande ämne är ett ämne som man kan bli överkänslig för, som i mycket liten mängd kan utlösa allergiska effekter. Sensibiliserande verkan är dock inte vetenskapligt bekräftad för enskilda terpener med undantag för 3-karen [26]. Det är troligt att föreningen måste metaboliseras i huden för att kunna framkalla den allergiska reaktionen. Limonen kan både genom alifatisk hydroxylering och epoxidering oxideras (metaboliseras) till reaktiva alkylterande föreningar.



Figur 7. Isoprenenhet

Figure 7. Isoprene unit

5.2.2 Jämförelse med antropogena emissioner

För att få en bild av hur stora terpenutsläppen från terminallagringen egentligen är, jämförs här flisstackarnas emissioner med utsläpp från andra antropogena källor, dvs utsläpp som är skapade eller orsakade av människan.

En tidigare undersökning av en pelletsfabrik³ [26] visar på ett utsläpp av 255 gram terpener per producerat ton pellets. Jämfört med detta så ger flisen ifrån sig 6-7 ggr mer terpener per ton. För att komma upp i samma terpenutsläpp som en pelletsfabrik skulle terminallagringen behöva innehålla 25-32 stycken stackar.

Ett sågverk ger i genomsnitt 485 g terpener/ m^3 i utsläpp [27] och en industriell torkugn⁴ ger upphov till 450 g/ m^3 [28]. En flisstack avger ungefär dubbelt så mycket.

I en undersökning av en nysågad flisstack där man har haft ett påtvingat flöde har uppmätts ett maximalt flöde på 12 mg/ m^2*s som dock sjunker snabbt ner till 3 mg/ m^2*s [29]. Här ligger flödet 115 ggr högre när den är helt nyupplagd än medelvärdet under

³ Produktion 85 000 ton pellets, har ett utsläpp av 21 700 kg terpener per år.

⁴ Torkar Pinus Radiata

detta projekts hela lagringsperiod. Det värde som uppnås redan efter en halvtimme är 1,5 ggr högre än medellagringsvärdet.

Det lägre påtvingade flödet ($3 \text{ mg/m}^2\cdot\text{s}$) borde vara mer jämförbart med den låga medelnivån på flödet i flisstackarna med undantag av två värden för varje stack, för bark- och rotreducerstacken i oktober-november och för grotstacken i september-oktober. Om man jämför det lägre påtvingade flödet med de låga medelflödena (bortsett från ytterlighetsvärden) så ligger flödet i en flisstack efter en halvtimme ca 7-8 ggr högre än medelflödet i flisstackarna under den övriga lagringsperioden.

Jämför man med emissioner från träplankor⁵ [30] som används som byggnadsmaterial i inomhusmiljöer så emitteras det 16-92 % mer per m^2 trä och timme ur en bark- och rotreducerstack än ur en tallplanka eller granplanka. Ur en grotstack emitteras det 7 % mindre per m^2 och timme än ur en tallplanka och 53 % mer än ur en granplanka. Detta är beräknat på att en flisstacks yta är 5200 m^2 .

5.2.3 Jämförelser med biogena emissioner

Emissionerna från terminallagringens flisstackar jämförs här med emissioner från biogena källor, dvs utsläpp som bildas genom levande organismers aktiviteter och/eller genom ansamling av lämningar efter organismerna själva. För att kunna göra en jämförelse med skogen så har flisstackarnas area satts till 5200 m^2 .⁶ Detta innebär att flisstackens massa har spridits ut över en yta så att det blir samma vikt per kvadratmeter som i en skog.

Om man jämför med en dansk granskog⁷[31] så ger flisstacken 70-90 ggr mer emissioner än skogen⁸ per m^2 .

Jämfört med svensk skog⁹[32] så flödar det 6-27 ggr mer per gram (TS) och timme från en flisstack. En annan svensk skog [33] ger att flisstacken har ungefär samma flöde eller upp till 3 ggr mer¹⁰.

Slutsats är att en flisstack ger upp till 90 ggr mer emissioner per m^2 än skogen och upp till 27 ggr mer emissioner per gram.

5.2.4 Jämförelser med nivågränsvärden

Hygieniskt gränsvärde är högsta godtagbara genomsnittshalt (tidsvägt medelvärde) av en luftförorening i inandningsluften. Enheten för gaser/ångor är mg/m^3 luft eller ppm (ml/m^3 , cm^3/m^3). Ett hygieniskt gränsvärde är antingen ett nivågränsvärde eller ett takgränsvärde. Ett nivågränsvärde är ett hygieniskt gränsvärde för exponering under en arbetsdag. Ett takgränsvärde är ett hygieniskt gränsvärde för exponering under en

⁵ 23°C och 50 % RH, $28894 \text{ }\mu\text{g/m}^2\cdot\text{h}$ för färsk tall och $17516 \text{ }\mu\text{g/m}^2\cdot\text{h}$ för färsk gran

⁶ Om man antar att ett träd i skogen väger 600 kg och det står ett träd på 4 m^2 i skogen, om man använder denna faktor för att relatera flisstackens vikt till ytan så blir ytan 5200 m^2 .

⁷ $107,6 \text{ ng/m}^2\cdot\text{s}$

⁸ Ett träd per 4 m^2 väger $600 \text{ kg} = 150 \text{ kg/m}^2$

⁹ $2,3\text{-}8 \text{ }\mu\text{g/g(dw)}\cdot\text{h}$, normaliserat 30°C

¹⁰ normaliserat 20°C och 30°C

referensperiod av 15 minuter. Ett korttidsvärde är ett rekommenderat värde som utgörs av ett tidsvägt medelvärde för exponering under en referensperiod av 15 minuter [13]. Tabell 1 visar nivågränsvärden och korttidsvärden för olika ämnen.

Tabell 1 Gränsvärden för utvalda terpenier [13]

Table 1 Limit values for selected terpenes.[13]

Ämne (1990)***	CAS-nr	Nivågränsvärde (NGV)		Korttidsvärde (KTV)		Anmärkning
		ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Terpenier		25	150	50	300	
α-pinen	80-56-8	25	150	50	300	
β-pinen	127-91-3	25	150	50	300	
3-karen	13466-78-9	25	150	50	300	S*
Limonen	138-86-3	25	150	50	300	S*
Terpentin	8006-64-2	25	150	50	300	H**S

*sensibiliserande

** upptas genom huden

*** årtal när ämnet infördes på listan eller när gränsvärdet senast reviderades

Det har gjorts en del undersökningar med avseende på terpennivåer och exponering i sågverk och snickerier. De visade att terpennivån överskred nivågränsvärdet 150 mg/m³ och att det fanns värden nära korttidsexponeringsvärdet [12][9]. Hälsoeffekter som konstaterades var en lätt inflammatorisk reaktion i luftvägarna och att effekterna snarare var kroniska än akuta [9][10][11].

Under lagringen uppmättes nivåer ända upp till 13000 ppm. Nivån sjunker som lägst ner till 670 ppm, ett värde mer än dubbelt så högt som korttidsexponeringsvärdet för terpenier. Medelvärdet för bark- och rotreducerstacken är 2800 ppm om man bortser från de två extremvärden. Medelvärdet för grotstacken är 2500 ppm bortsett från de två extremvärden. Detta innebär att från ytan på stacken måste en utspädning ske med ca 50 ggr för att hamna i nivå med korttidsgrensvärdet och ca 100 ggr för att hamna i nivå med nivågränsvärdet.

För att illustrera nivån som halterna kan tänkas landa på har ett räkneexempel gjorts: I den volym i ett rätblock som omsluter en flisstack med basen 15 meter och höjden 7 meter består ca 2600 m³ av luft och ca 2600 m³ av flis. Ett flöde på 0,1 m/h med en viss koncentration ur flisstackens topp (50 m²) ger en volym av 5 m³ under en timme. Om detta flöde blandas helt med övrig luft vid sidorna på stacken kommer den att spädas ut med mer än en faktor 500. Detta förutsätter att luften vid sidorna på stacken byts ut en gång i timmen.

Med dessa förutsättningar kommer den högsta uppmätta terpenkoncentrationen om 13000 ppm att spädas ut till ca 25 ppm i stackens omedelbara närhet. Medelkoncentrationen 2800 ppm respektive 2500 ppm för de olika flisstackarna kommer att spädas till en koncentration av 5 ppm i stackens omedelbara närhet.

Jämför detta med nivågränsvärdet 25 ppm och korttidsvärdet 50 ppm.

Lukttröskelnivåer för olika monoterpener varierar mellan 2450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - 36000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, se tabell 2 [34]. Nivågränsvärdet är 150000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ och korttidsgränsvärdet 300000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Detta innebär att nivågränsvärdet är 4-60 ggr högre än lukttröskeln för monoterpener.

Tabell 2 Lukttröskelvärden för monoterpener[34]

Table 2 Odour thresholds for mono terpenes[34]

Ämne	CAS	Lukttröskel ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
α -pinen	80-56-8	3890
β -pinen	127-91-3	36000
3-karen	13466-78-9	2450
Limonen	138-86-3	2450

Uppmätta värden från terminallagringen i kombination med antagna flöden och volymer i räkneexemplet indikerar att terpennivån ligger under nivågränsvärdet. Dock är nivågränsvärdet så pass högt i jämförelse med lukttrösklarna för olika monoterpener att terpenkoncentrationen kan ligga på en så hög nivå att det i omgivningen uppfattas som störande.

6 Rekommendationer och användning

Rekommendationer för terminallagring är att lagra bark- och rotreducerflis kortast möjliga tid då detta bränsleslag verkar vara känsligt för nederbörd. Bark- och rotreducerflis ger även upphov till mer emissioner till luft än grotflis.

Terpennivåerna från terminallagringen verkar ligga under nivågränsvärdet. Dock är nivågränsvärdet så pass högt i jämförelse med lukttrösklarna för olika monoterpener att terpenkoncentrationen kan ligga på en så hög nivå att det i omgivningen uppfattas som störande.

PAH emissionerna till vatten verkar inte vara av sådan omfattning att de kan ge upphov till någon större miljöpåverkan.

7 Förslag till fortsatt forskningsarbete

Förslag till fortsatt möjlig forskning är :

- Att fortsätta mäta emissionerna över hela lagringsperioden.
- Att studera fukthaltens inverkan på emissionerna, både fukthalt inuti stackarna och i den omgivande luften.
- Att studera temperaturen inne i stackarna och dess inverkan på emissionerna.
- Att studera syrehaltens inverkan på emissionerna.
- Att studera lagringstidens inverkan på temperaturen (mikrobiell aktivitet) inne i stackarna.
- Att studera utetemperaturens inverkan på temperaturen (mikrobiell aktivitet) inne i stackarna.

8 Litteraturreferenser

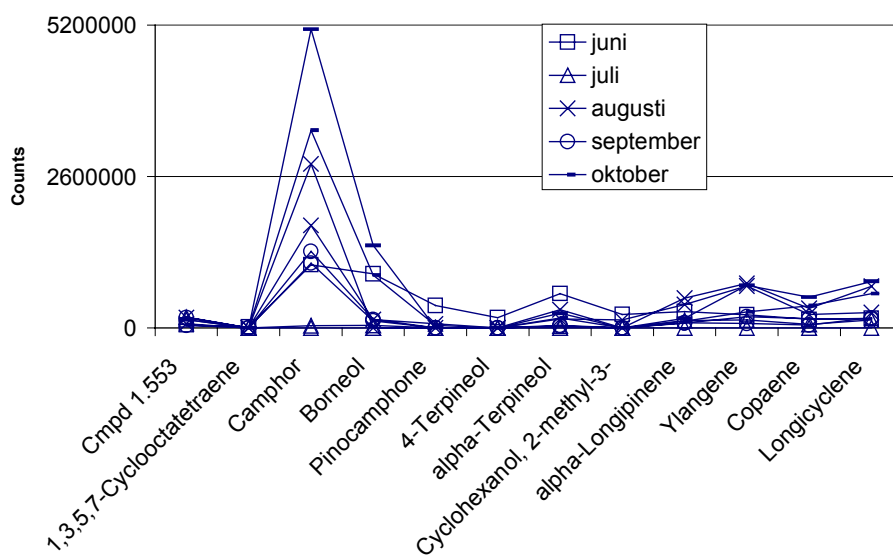
- [1] Leo S; ”En fick sämre hälsa på grund av flisupplag”, Smålandsposten, Växjö, 1999.
- [2] Nurmi J; ”The effect of whole tree storage on the fuelwood properties of short-rotation Salix crops” Biomass and bioenergy, 8, 245-249, 1995.
- [3] Jirjis R; ”Storage and drying of wood fuel ”, Biomass and Bioenergy, 9, 181-190, 1995.
- [4] Sanderson M A et al; ”Biomass losses during harvest and storage of switchgrass”, Biomass and Bioenergy, 12, 107-114, 1997.
- [5] Nurmi J; ”The storage of logging residue for fuel”, Biomass and Bioenergy, 17, 41-47, 1999.
- [6] Lehtinkangas P; ”Storage effects on pelletised sawdust, logging residues and bark”, Biomass and Bioenergy, 19, 287-293, 2000.
- [7] Thörnqvist T , Jirjis R; ” Bränsleflisens förändringar över tiden vid lagring i stora stackar”, SLU, rapport nr 219, 1990
- [8] Jirjis R; ”Bioenergy”, kurslitteratur för distanskurs i Bioenergi
- [9] Eriksson K.A, Levin JO, Sandström T, Lindström-Espeling K, Lindén G, Stjernberg NL; ”Terpene exposure and respiratory effects among workers in Swedish joinery shops”, Scand J Work Environ Health, 1997; 23: 114-20
- [10] Dahlqvist M, Palmberg L, Bergström B, Ekholm U, Eriksson K, Figler B, Larsson B-M, Malmberg P, Müller-Suur C, Siljerud S, Sundblad B-M, Ulfvarson U, Zhiping W; ”Akut exponering av luftföroreningar i sågverk hos friska försökspersoner”, Arbetslivsinstitutet 1996, ISBN 91-7045-376-4
- [11] Dahlqvist M, Palmberg L, Malmberg P, Sundblad B-M, Ulfvarson U, Zhiping W, ”Acute effects of exposure to air contaminants in a sawmill on healthy volunteers”, Occupational and Environmental Medicine, 1996;53:586-590
- [12] Svedberg U, Galle B; ” Assessment of Terpene Levels and Workers’ exposure in Sawmills with Long Path FTIR”, Applied Occupational and Environmental Hygiene 15(9):686-694, 2000.
- [13] ”Hygieniska gränsvärden och åtgärder mot luftföroreningar”, Arbetarskyddsstyrelsen 2000, AFS 2000:3, ISBN 91-7930-357-9
- [14] ”SPME Applications Guide 2nd Edition”, ©Sigma-Aldrich Co. 2000, Supelco (T199925A).
- [15] Shirey R E, Mindrup R F, ”SPME-Adsorption versus Absorption: Which Fiber is Best for Your Application?”,© 1999 Sigma-Aldrich Co., Supelco (T400011)
- [16] Sanati M et al; ”Parameterstudie av biobränsletorkning i laboratorieskala på partikelnivå”, Värmeforsk, Stockholm augusti 2001.
- [17] Hogland W, Persson I, Pettersson P, Bramryd T, ”Lagring av avfallsbränslen”, Institutionen för teknisk vattenresurslära LTH, internrapport 1993:3

- [18] Collin M, Ernstsson M-L, Moreno L, Rasmuson A, Neretnieks I, ” Mathematical modelling of transport processes and degradation reactions in piles of forest fuel material”, Part 2, Kemisk Apparatteknik KTH, 1986.
- [19] www.novator.se/bioenergy/facts/fakta-1.html
- [20] Thörnqvist T; ”Projekt storskalig säsongslagring av trädbränsle- en sammanfattning av etapp 1”, SLU Rapport nr 188, 1986
- [21] Thörnqvist T; ”Betydelsen av tak och luftigt underlag vid lagring av bränsleflis”, SLU Rapport nr 127, 1982
- [22] Nussbaum R, Englund F; ”Utsläpp av flyktiga organiska ämnen (VOC) från virkestorkar”, Träteknik rapport P 9709085, ISSN 1102-1071
- [23] http://www.ne.se/jsp/search/article.jsp?i_art_id=326142 Nationalencyklopedin 2002-10-14
- [24] <http://www.shenet.se/ravaror/isolatterpen.html>
- [25] Birgersson B, Sterner O, Zimerson E, ” Kemiska hälsorisker Toxikologi i kemiskt perspektiv”, Liber-Hermods AB 1985, ISBN 91-23-01731-7
- [26] Svedberg U, Galle B; ”Användning av FTIR-teknik för bestämning av gasformiga emissioner vid träpelletstillverkning”, Värmeforsk rapport 735, 2001.
- [27] ”Kontenta, resultat i sammandrag från institutet för träteknisk forskning”, Träteknik: Miljöfakta om trä och träprodukter.
- [28] McDonald AG, Dare PH, Gifford JS, Steward D, Riley S; ”Assessment of air emissions from industrial kiln drying of Pinus radiata wood”, Holz als Roh- und Werkstoff 60 (2002) 181-190
- [29] Axelsson H, Boström C-Å, Cooper D, Svedberg U; ”Measurements of terpene emissions from wood chip piles using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).”, Nordic Pulp & Paper Research Journal no. 3-1992 7155-158
- [30] Englund F, ” Emissions of volatile organic compounds (VOC) from wood”, Träteknik rapport I9901001, ISSN 1102-1071
- [31] Christensen C.S, Hummelshoj P, Jensen N, Larsen B, Lohse C, Pilegaard K, Skov H; ”Determination of the terpene flux from orange species and Norway spruce by relaxed eddy accumulation.”, Atmospheric Environment 34(2000) 3057-3067
- [32] Janson R, De Serves C, Romero R; ”Emission of isoprene and carbonyl compounds from a boreal forest and wetland in Sweden”, Agricultural and Forest Meteorology 98-99 (1999) 671-681
- [33] Janson R, De Serves C; ”Acetone and monoterpene emissions from the boreal forest in northern Europe”, Atmospheric Environment 35 (2001) 4629-4637
- [34] Jensen B, Wolkoff P; ”VOC odour threshold 1996”, 1996, National Institute of occupational health, Denmark.

Bilagor

A Identifierade ämnen

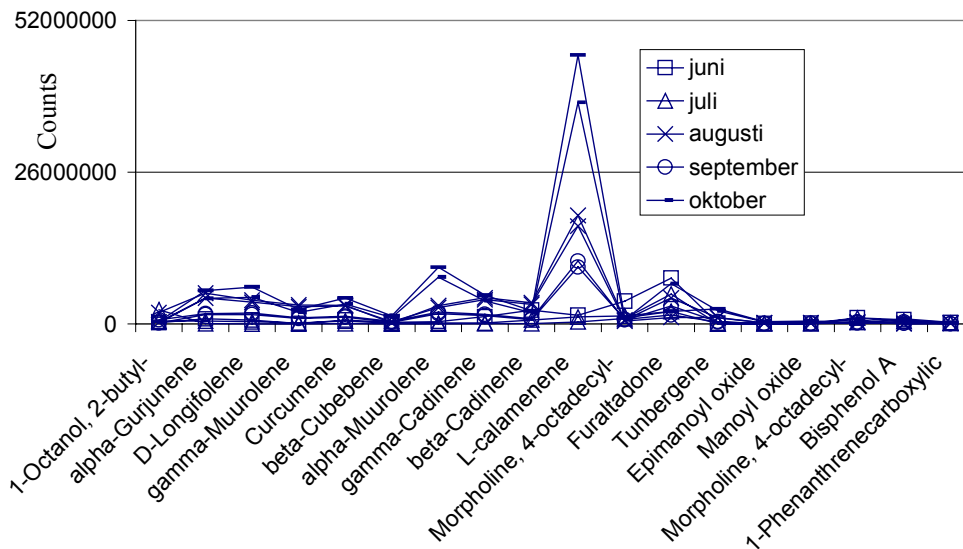
A.1 Bark- och rotreducerflis



Figur 8. Bark- och rotreducerflis (a) juni (b) juli (c) augusti (d) september (e)oktober

Figure 8. Bark and root reducing wood chips (a) June (b) July (c) August (d) September (e)October]

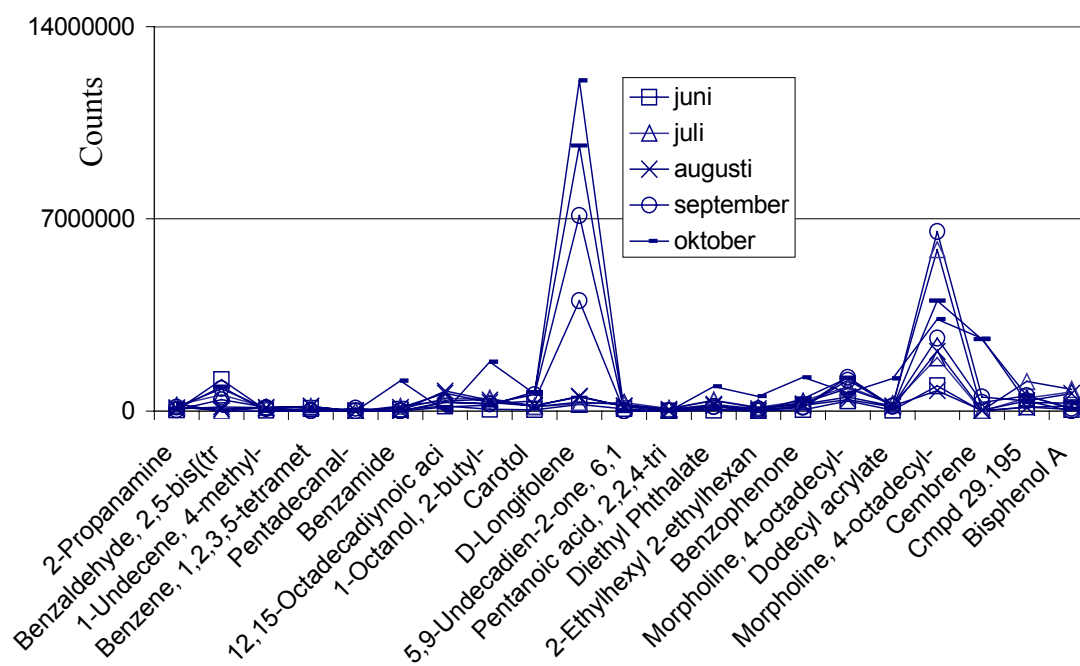
A.2 Bark- och rotreducerflis



Figur 9. Bark- och rotreducerflis (a) juni (b) juli (c) augusti (d) september (e)oktober

Figure 9. Bark and root reducing wood chips (a) June (b) July (c) August (d) September (e)October]

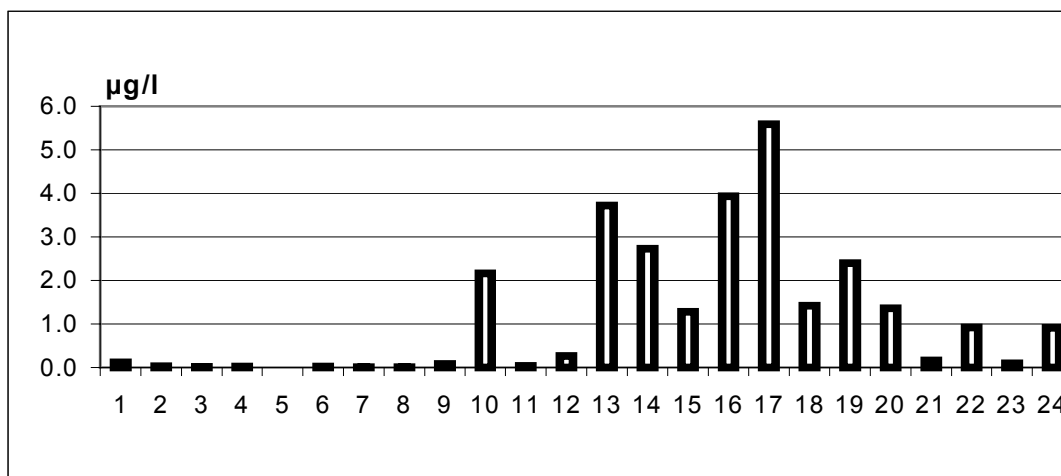
A.3 Grenar och toppar



Figur 10. Grenar och toppar (a) juni (b) juli (c) augusti (d) september (e)oktober

Figure 10. Forest residue (a) June (b) July (c) August (d) September (e)October

A.4 Lakvatten från bark- och rotreducerflis



Figur 11. Lakvatten från bark- och rotreducerflis, se tabell 3

Figure 11. Leachate from bark and root reducing wood chips, see table 3

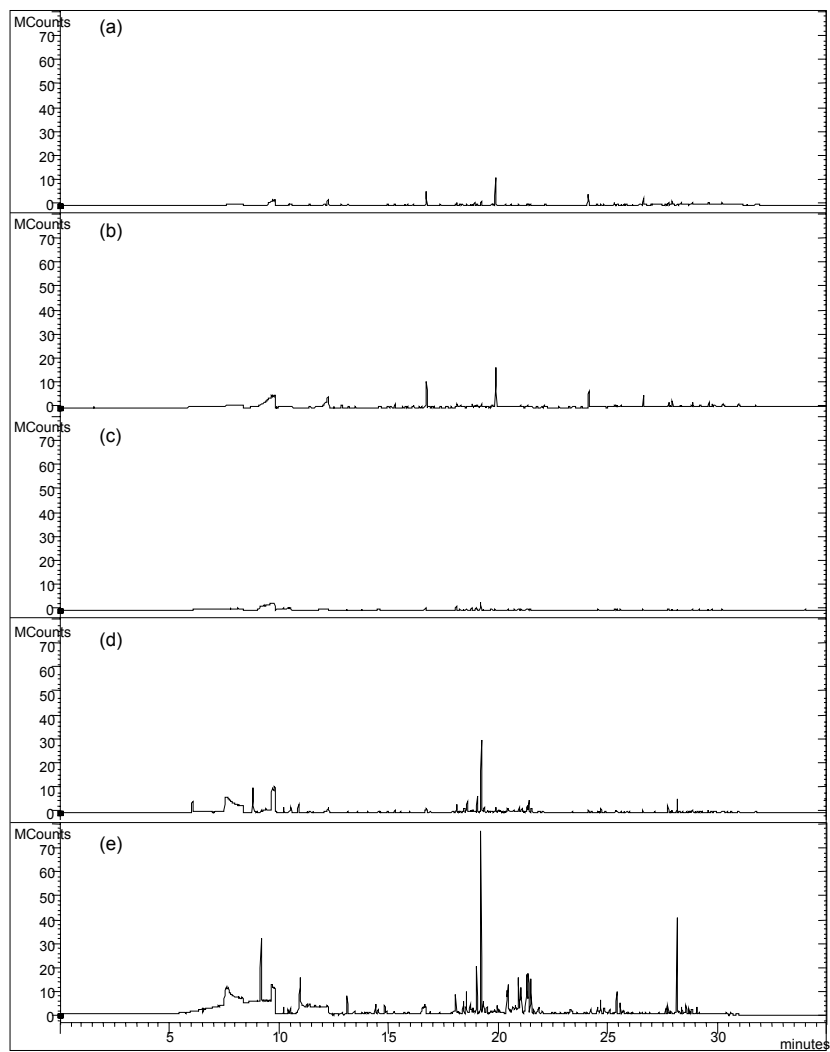
Tabell 3. Identifierade och kvantifierade PAH i lakvatten

Table 3. Identified and quantified PAH in leachate.

nr	ämne
1	Naphtalene
2	2-Methylnaphtalene
3	1-Methylnaphtalene
4	Biphenyl
5	2,6-DiMethylnaphtalene
6	Acentaphtylene
7	Acenaphtene
8	2,3,5-Trimethylnaphtalene
9	Fluorene
10	Phenanthrene
11	Anthracene
12	1-Methylphenanthrene
13	Fluoranthene
14	Pyrene
15	Benz[a]anthracene
16	Chrysene
17	Benzo[b]fluoranthene
18	Benzo[k]fluoranthene
19	Benzo[e]pyren
20	Benzo[a]pyren
21	Perylene
22	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
23	Dibenz[a,h]anthracene
24	Benzo[ghi]perylene

B Kromatogram

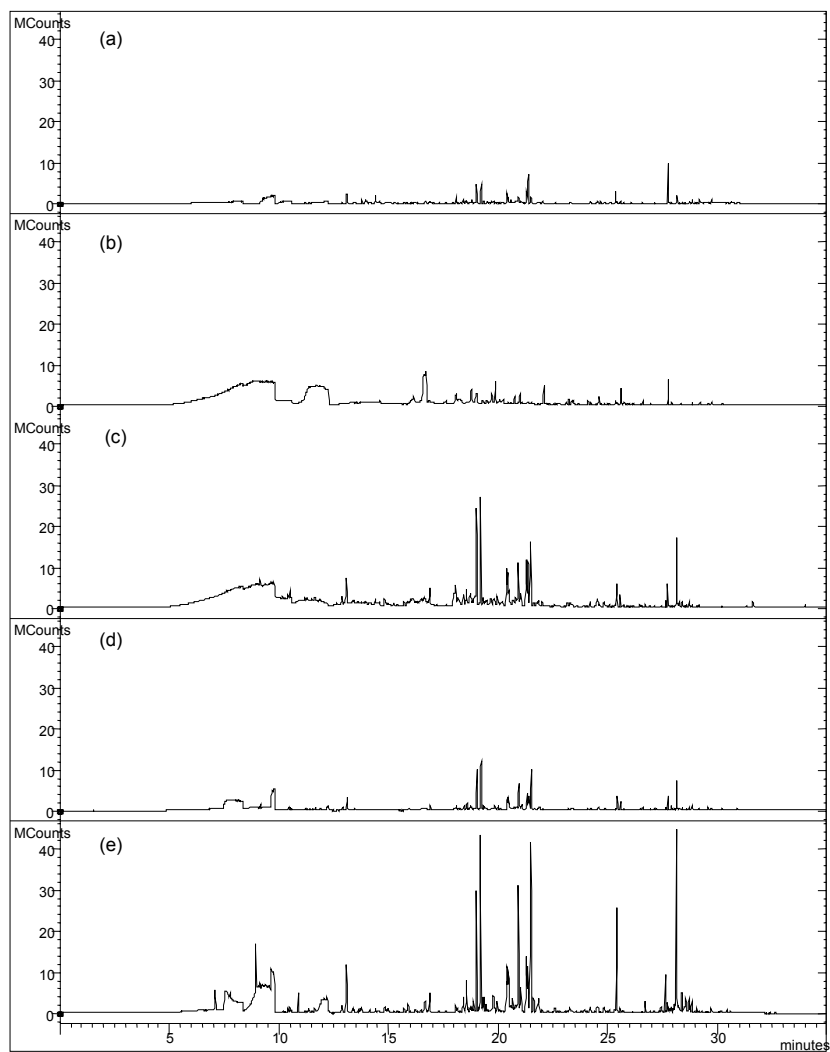
B.1 Grenar och toppar



Figur 12. Grenar och toppar (a) juni (b) juli (c) augusti (d) september (e)oktober

Figure 12. Forest residue (a) June (b) July (c) August (d) September (e)October

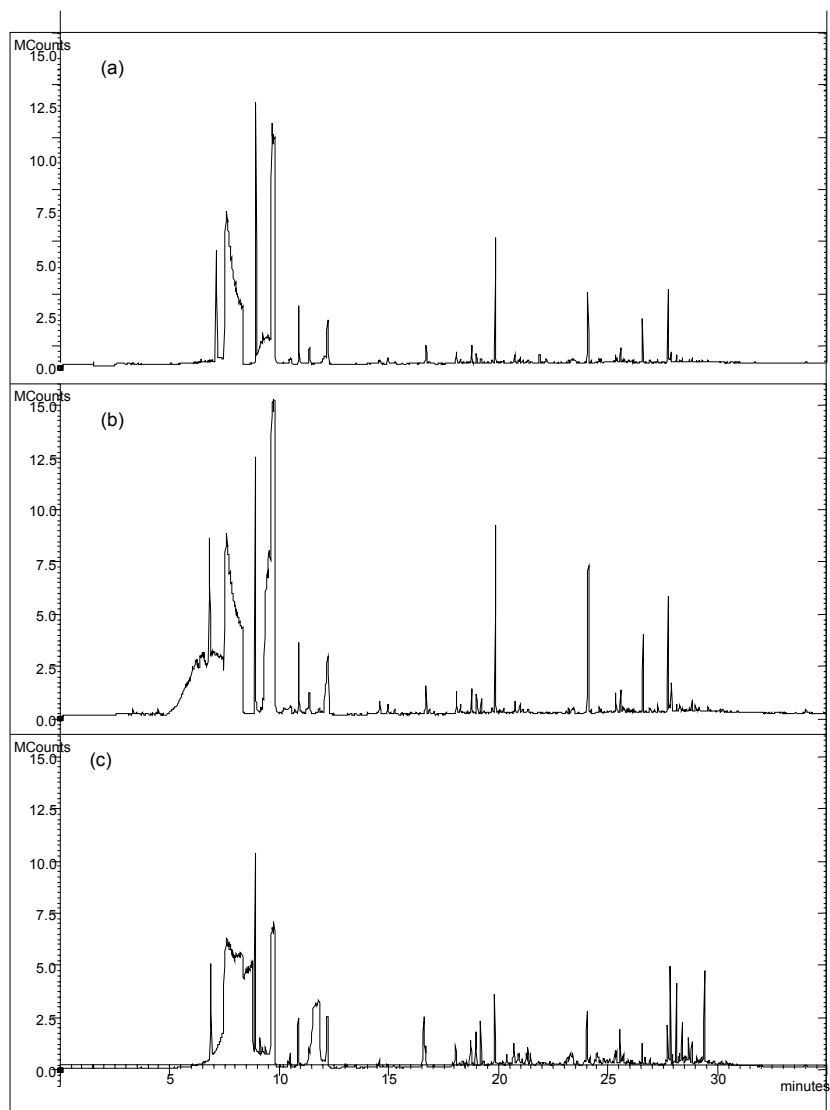
B.2 Bark- och rotreducerflis



Figur 13. Bark- och rotreducerflis (a) juni (b) juli (c) augusti (d) september (e)oktober

Figure 13. Bark and root reducing wood chips (a) June (b) July (c) August (d) September (e)October

B.3 Lakvatten



Figur 14. Lakvatten (a) bark- och rotreducerflis i september (b) grenar och toppar i september (c) bark- och rotreducerflis i oktober

Figure 14. Leachate (a) Bark and root reducing wood chips in September (b) Forest residue in September (c) Bark and root reducing wood chips in October

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeknisk forskning och utveckling. Forskningsprogrammet är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem.

Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Elforsk
- Svenska Fjärrvärmeföreningen
- Skogsindustrin
- Övrig industri

VÄRMEFORSK SAMARBETAR MED
STATENS ENERGIMYNDIGHET

VÄRMEFORSK SERVICE AB
101 53 Stockholm
Tel 08-677 25 80
Fax 08-677 25 35
www.varmeforsk.se

Beställning av trycksaker
Fax 08-677 25 35