

TERPENER OCH FOTOOXIDANTER FRÅN CELLULOSAINDUSTRIER

Ann-Margret Strömvall och Göran Petersson

Ett projekt för Naturskyddsföreningen
april 1989

SAMMANFATTNING

Ett tiotal monoterpener har studerats i luft i vindriktningen från massaindustrier. Prover har tagits i fält med personburen utrustning och analyserats på laboratorium med gaskromatografisk metodik. I plymerna från sulfatindustrierna Värö Bruk och Gruvöns Bruk dominerar de bicykliska monoterpenerna α -pinen och 3-karen. För några terpenrika processgasströmmar inom Värö Bruk påvisades likartade mängdförhållanden mellan olika monoterpener. Terpensammansättningen liknar också den som bestämts i luft intill upplag av tallved. I plymerna från en granbaserad sulfitindustri och en granbaserad slipmassaindustri dominerade α -pinen och β -pinen vilket också var fallet intill upplag av granved.

Utsläppsplymernas atmosfärkemi beskrivs med utgångspunkt från resultatet och från vetenskaplig litteratur. De bicykliska monoterpenerna ger via reaktioner med OH-radikalen och/eller ozon en snabb bildning av fotooxidanter inom loppet av ett par timmar. Flera andra terpener reagerar ännu mycket snabbare med ozon. Radikalbildning från utsläpp av klorgas och aldehyder accelererar ytterligare fotooxidantbildningen. De stora utsläppen av kvävemonoxid håller nere ozonhalterna närmast utsläppen men kan öka dem på större avstånd. De allvarligaste problemen med bildning av fotooxidanter uppstår vid recirkulation med landbris och sjöbris under sommarhalvårets högtrycksperioder. Nattens och morgonens utsläpp kan då medföra avsevärt förhöjda halter av skogsskadande ämnen inom ett minst milsbrett bälte från kusten och flera mil in över land. Fotooxidantbildningen påskyndar också oxidationen av kväveoxider och svaveldioxid och medför därigenom ett ökat försurande nedfall inom massaindustriernas influensområden.

Denna rapport redovisar resultat av ett projekt som genomförts med medel från Naturskyddsföreningens "Naturspar". Resultaten bygger delvis på terpenanalyser utförda av Ann-Margret Strömwall inom ramen för hennes examensarbete vid CTH. Rapporten vänder sig främst till läsare med vissa förkunskaper om terpenener, analysteknik, atmosfärkemi och cellulosaindustri. Parallellrapporten "TERPENER FRÅN SKOGSINDUSTRIEN KAN ORSAKA SKOGSSKADOR" ger en bredare och för läsare utan förkunskaper lättillgängligare redovisning av projektet.

Innehållsförteckning

Introduktion	s 1
Terpenener från olika industrier	2
Mätmetodik	3
Polymer från sulfatmassaindustrier	4
Terpenener inom en sulfatindustri	9
Sulfit- och slipmassaindustrier	12
Fotooxidantbildning i utsläppspolymer	15
Terpenernas atmosfärkemi	15
Klor och aldehyder förvärrar	17
Kväveoxider reagerar med ozon	18
Recirkulerande utsläppspolymer värst	18
Ökad lokal försurning	20
Miljöskyddskrav	21
Referenser	22

INTRODUKTION

Ozon och andra fotooxidanter tillmätts alltmer en huvudroll för uppkomsten av luftföroreningsskador på skog i såväl Sverige som övriga Europa (ref. 1) och USA (ref. 2). Den ljusberoende oxidantbildningen sker främst under vår och sommar och orsakas av utsläpp av kolväten i kombination med kväveoxider. Kraven på minskade utsläpp av dessa ämnesgrupper skärps nu kraftigt.

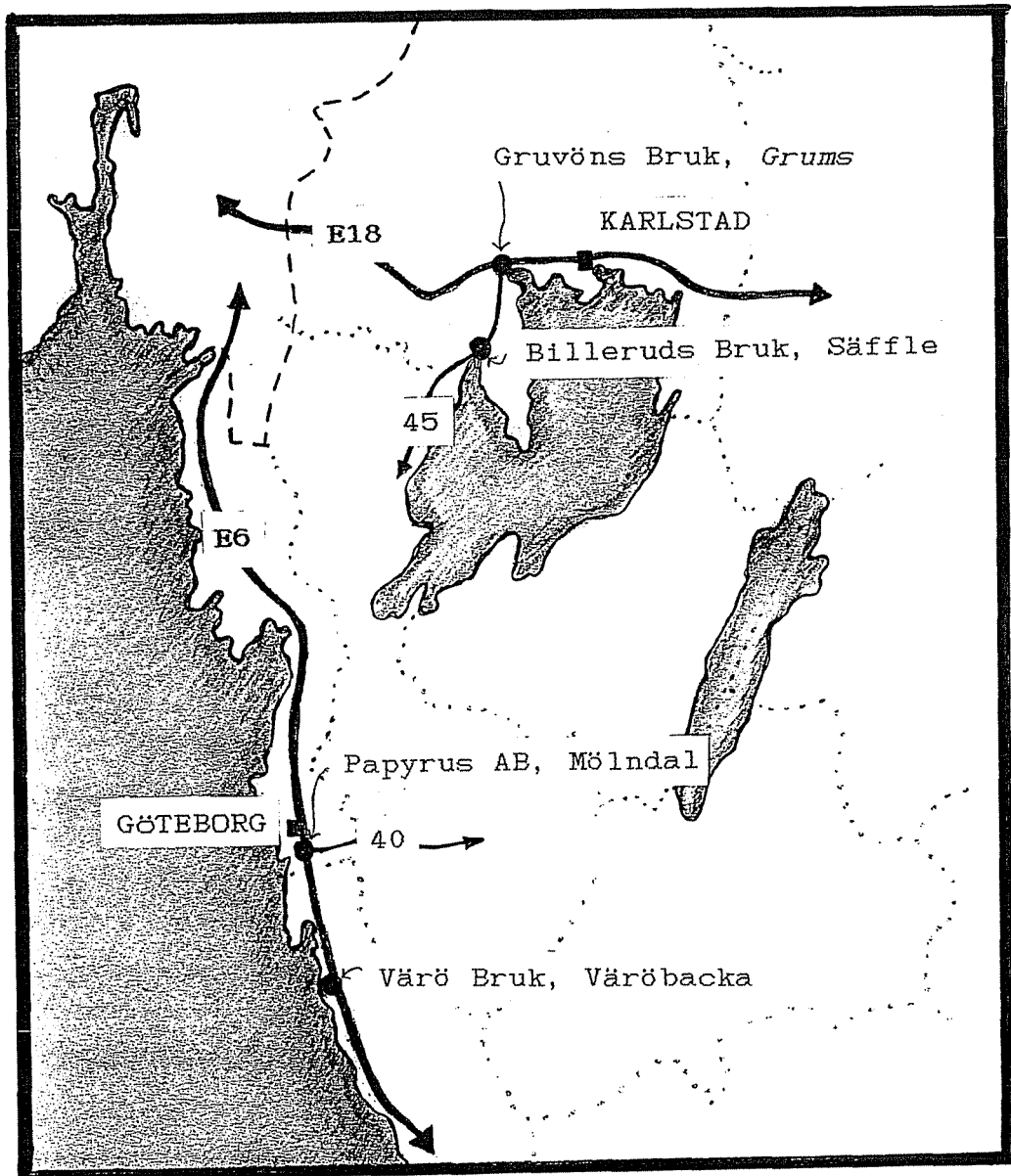
En hittills i sammanhanget förbisedd kolvätekälla är terpenener från skogsindustrin. Terpenerna finns i stora mängder i barrträd. Vid cellulosaindustrier kan terpenemissionen bli mycket stor dels på grund av stora hanterade vedmängder och dels på grund av höga process-temperaturer som starkt ökar terpenavgången.

Terpenener reagerar mycket snabbare atmosfärkemiskt än de flesta andra kolväten. Oxidantbildning från terpenener kan därför i första hand drabba områden inom några få mils avstånd från utsläppen. Detta gör det särskilt angeläget att studera betydelsen av terpenutsläpp från cellulosaindustrier i relation till lokala skogsskador.

Ett första viktigt steg är då att bestämma förekomst och sammansättning av terpenener i utsläppsplymer från cellulosaindustrier. Därutöver är det av central betydelse att klarlägga det atmosfärkemiska samspelet vid oxidantbildning mellan terpenener och andra luftföroreningar i utsläppen. Denna studie har därför inriktats på dessa båda uppgifter.

TERPENER FRÅN OLIKA INDUSTRIER

Terpenmätningar gjordes vid fyra olika cellulosaindustrier i Västsverige. Värö Bruk och Gruvöns Bruk är stora sulfatmassaindustrier med satsvis respektive kontinuerlig kokning och ett stort inslag av tall i vedråvaran. Billeruds Bruk framställer granbaserad sulfitmassa och Papyrus slipmassa med gran som råvara. De fyra brukens lokalisering framgår av kartskiss.



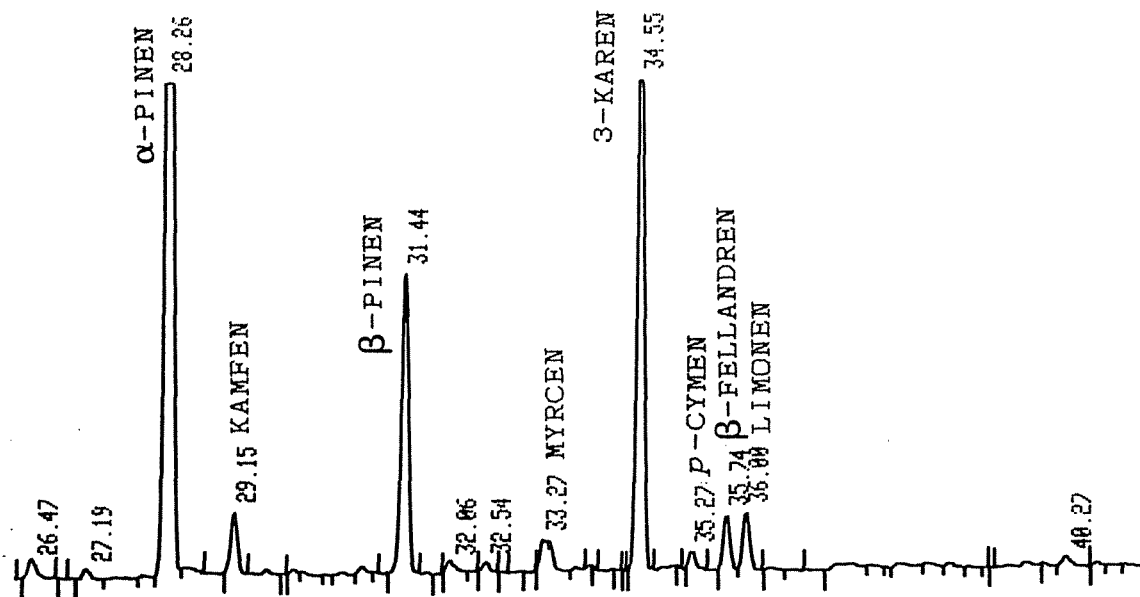
Mätmetodik. För provtagning används personburna luftpumpar kopplade till adsorbentrör för upptagning av terpenener. Terpenanalyserna utfördes på laboratorium med användning av termisk desorption och gaskromatografi på kapillärkolonn. Analysmetodiken (ref. 3) och dess tillämpning för terpenanalyser (ref. 4) har efterhand utvecklats så att även analytiskt mycket krävande bestämningar av högreaktiva terpenener i låga halter blivit möjliga.

Mätningarna inriktades främst på monoterpenener (10 kolatomer) som vanligtvis starkt dominerar terpenavgången till luft från barrträd (ref. 4) och barrved (ref. 5). Orienterande bestämningar gjordes också för seskviterpenener (15 kolatomer).

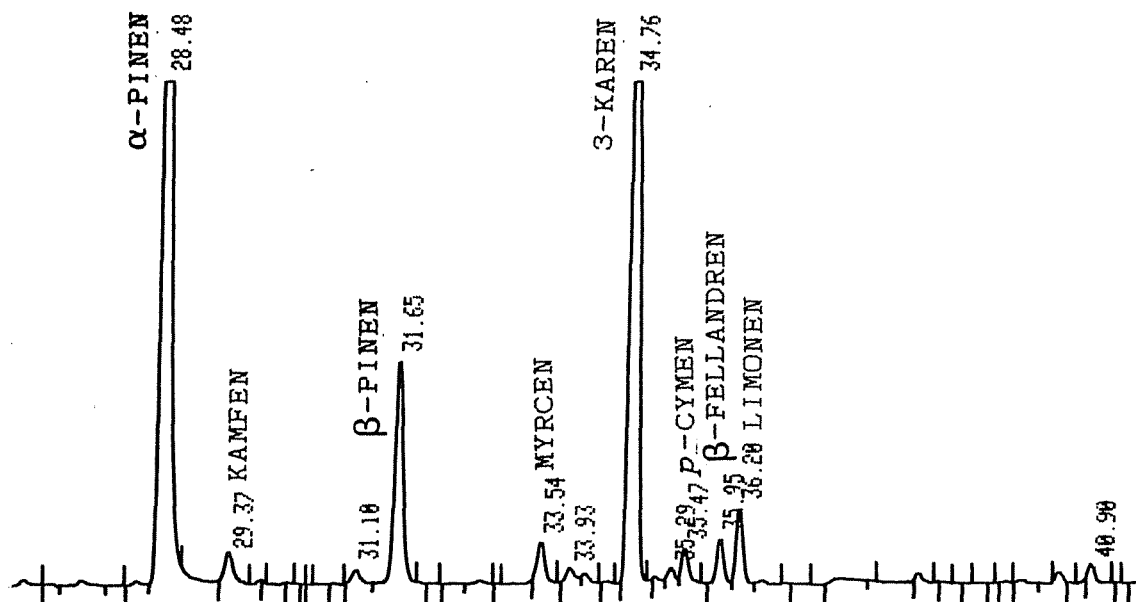
Från olika delar av en cellulosaindustri kan terpenener med varierande sammansättning emitteras. För att få fram en terpensammansättning som nära avspeglar den genomsnittliga för hela industrin togs därför prover på några hundra meters avstånd i vindriktningen. Proverna togs i marknivå och så att terpenbidrag från barrträd och vedupplag m m nära provtagningspunkten undveks.

Plymer från sulfatmassaindustrier. I Figur 1 och 2 visas resultaten av gaskromatografiska laboratorieanalyser av representativa prover tagna på luft i vindriktningen från Gruvöns Bruk och Värö Bruk. Varje topp i kromatogrammen svarar mot ett enskilt ämne och topparnas inbördes storlek i en analys avspeglar haltförhållandena. Samtliga framträdande toppar i figurerna svarar mot monoterpener och har markerats med respektive namn. Skillnaderna i de automatiskt utskrivna retentionstiderna mellan olika ämnen är karakteristiska och möjliggör en säker identifiering. I urbana luftmiljöer dominerar normalt trafikemitterade kolväten med 9-10 kolatomer i det analysintervall där monoterpenerna återfinns (ref. 3). Här är halterna av dessa så låga jämfört med terpenerna att de endast ger små krusningar på baslinjen.

Beräknade halter ges i Tabell I och II för de prover som analyserats från Gruvöns Bruk resp Värö Bruk. Tabellerna upptar de sju mest framträdande monoterpenerna, det monoterpenbesläktade aromatiska kolvätet *p*-cymen samt summahalter för de åtta kolvätena. Av såväl tabellerna som figurerna framgår att haltrelationerna mellan enskilda ämnen är likartade såväl för prover tagna vid olika tillfällen som för de två olika bruken. De relativt väl kända bicykliska monoterpenerna α -pinen, β -pinen och 3-karen dominerar kraftigt. Några av monoterpenerna har även påvisats vid mätningar inom en kanadensisk sulfatindustri (ref. 6).



Figur 1. Gaskromatografisk analys av monoterpener i luft nära Gruvöns Bruk, 880505.
Kontinuerlig sulfatkokning, tall och granbaserad.



Figur 2. Gaskromatografisk analys av monoterpener i luft nära Värö Bruk, 880503.
Satsvis sulfatkokning, tall- och granbaserad.

Tabell I. Monoterpenhalter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i luft nära Gruvöns Bruk med kontinuerlig sulfatkokning.

	880505				880530	
	1720-1800 ^a		1145-1300 ^b		1910-2015 ^c	
α -pinen	89,9	84,5	18,8	15,8	95,1	77,0
β -pinen	20,5	17,8	3,5	2,4	20,5	16,7
3-karen	39,7	36,6	5,0	5,1	48,8	46,2
kamfen	4,3	4,7	0,7	0,8	2,7	2,6
limonen	3,8	3,9	0,4	0,7	3,9	1,2
β -fellandren	3,7	3,2	-	0,2	2,5	0,8
myrcen	2,0	2,4	-	0,4	1,8	-
p-cymen	1,3	1,5	0,5	0,3	1,2	1,6
	165	155	29	26	177	146

^a 312 resp 245 ml luft, molnigt/mulet, +15°C, svag O vind, ca 600m från kokare och flishög.

^b 534 resp 659 ml luft, mulet/regn, +10°C, svag NV vind, ca 1km från kokare.

^c 445 resp 577 ml luft, molnigt, +21°C, måttlig SO vind, ca 1,2km från kokare.

De beräknade halterna svarar mot medelhalter under provtagningstiden i en fast punkt som vid varje tillfälle valts så att den legat ungefär i vindriktningen från respektive industri. Det bör särskilt observeras att denna typ av markbaserad provtagning inte kan fånga upp terpenplymens centrum varken i sidled eller ännu mindre i höjddled. Det är därför sannolikt att terpenhalterna är många gånger högre i utsläppsplymens centrum. Haltskillnaderna mellan olika mättillfällen torde i första hand avspegla hur långt från terpenplymens centrum som provtagningen skett.

Tabell II. Monoterpenhalter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i luft nära Värö Bruk^a med satsvis sulfatkokning.

	880503 ^b				881207 ^c	
	11 ¹⁰ -12 ¹⁵		12 ³⁰ -13 ²⁰		10 ³⁵ -11 ⁴⁵	
α -pinen	93,9	93,8	80,1	81,0	59,0	54,2
β -pinen	17,5	17,0	12,8	13,7	11,3	10,8
3-karen	65,8	65,0	61,6	57,5	46,5	42,4
kamfen	2,1	2,1	2,1	2,0	2,4	2,0
limonen	2,0	1,7	3,8	1,6	3,8	3,6
β -felandren	2,0	1,8	2,4	1,1	2,3	2,3
myrcen	0,5	-	2,2	-	0,7	0,6
<i>p</i> -cymen	2,1	1,8	1,8	1,6	1,8	1,7
	186	183	167	159	128	118

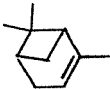
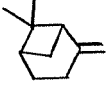
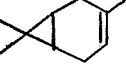

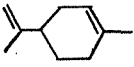
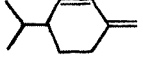
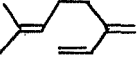
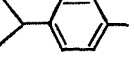
^a ca 600m från kokare.

^b 445, 577, 414 resp 323 ml luft, mulet/disigt, +13°C, svag O/SO vind.

^c 170 resp 374 ml luft, mulet/snö, +0°C, måttlig N vind.

Vid varje tillfälle har två prover tagits och analyserats. Detta möjliggör en bättre kontroll av resultaten och ger också en bild av haltbestämningarnas tillförlitlighet. Den icke-cykliska monoterpenen myrcen är mycket reaktiv och resultaten tyder på att den brutits ned på vissa provtagningsrör som inte specialpreparerats för att förhindra detta. Resultaten tyder också på vissa förluster av limonen och β -felandren på dessa provtagningsrör. Emissionerna av de mest reaktiva terpenerna kan också vara något större än vad analyserna antyder på grund av att dessa terpenier delvis hinner reagera atmosfärkemiskt mellan utsläpp och provtagningspunkt.

Tabell III. Procentuell fördelning mellan olika monoterpener i luft vid två sulfatindustrier och vid timmerupplag.

	Strukturformel	SULFATKOKNING		Timmerupplag TALL
		Gruvön	Värö	
α -pinen		56	49	51
β -pinen		12	9	12
3-karen		24	36	30
kamfen		2	1	1
limonen		2	2	2
β -felandren		1	1	2
myrcen		1	1	1
<i>p</i> -cymen		1	1	1

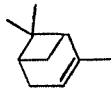
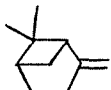
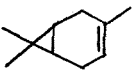

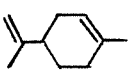
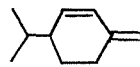
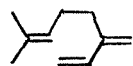
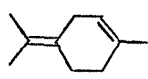
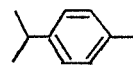
I Tabell III ges en procentuell sammansättning av monoterpener för representativa prover från Gruvön och Värö. Tabellen ger också resultat från orienterande bestämningar av terpensammansättningen intill ett vedupplag av tall. Dessa mätningar gjordes i Värmland långt borta från cellulosaindustrier. Av tabellen framgår att terpensammansättningen vid sulfatbruken nära överensstämmer med den vid upplag av tallved. Detta är naturligt med hänsyn till att brukens massproduktion till stor del baseras på tallved som innehåller och avger mycket mer terpenener än granved. Huvuddelen av sulfatbrukens terpenutsläpp kommer dock rimligtvis från kokning och övriga processer och inte från brukens egna vedupplag.

Terpener inom en sulfatindustri. Av flera skäl är det intressant att jämföra terpenförekomsten i utsläppsplymen med terpenförekomsten inom respektive industri. Med välvillig assistans från Värö Bruk gjordes därför de i Tabell IV redovisade mätningarna inom en sulfatindustri.

Prover togs nära olika terpenrika procesströmmar. Halterna är där flera tiopotenser högre än på avstånd från industrin och också betydligt högre än i genomsnittlig luft inom industriområdet. Eftersom terpenhalterna dessutom är mycket variabla i provtagningspunkterna redovisas endast procentuell sammansättning i tabellen. Parallellproverna gav mycket likartade resultat och tabellen upptar därför endast medelvärden av dessa. Utetemperaturen låg under provtagningsdagarna i intervallet 0-10°C.

De två första kolumnerna i Tabell IV anger sammansättningen för terpenströmmar som släpps ut till luft medan den tredje svarar mot en terpenrik ström ur vilken en stor del av terpenerna utvinns som råterpentin. Terpensammansättningen är som synes likartad för samtliga prover. Likheten med redovisad terpensammansättning för utsläppsplymen från Värö (Tabell III) är särskilt framträdande för just proverna på kokeriutsläpp. Proverna från blåsning skiljer sig från övriga prover genom att andelen av de något mer svårflyktiga monoterpenerna är större. Dessa prover innehöll också en betydligt större andel seskviterpener än övriga prover. Tidiga analyser av vissa terpener i råterpentin från två svenska sulfatindustrier visar på en sammansättning liknande den som redovisas i Tabell IV (ref. 7).

Tabell IV. Procentuell sammansättning av monoterpener i luft från olika processavsnitt vid Värö Bruk (febr 1989).

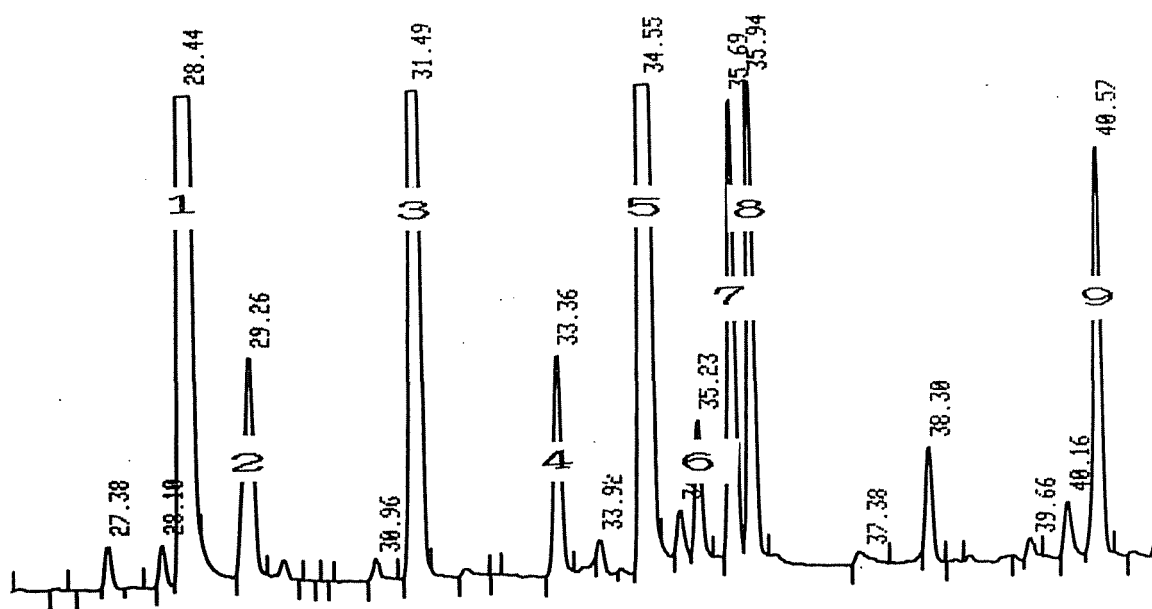
	Struktur- formler	Kokeriutsläpp ^a i takhöjd (3 prover)	Flisfyllning ^b av kokare (2 prover)	Blåsning ^c av kok (2 prover)
α -pinen		47	51	41
β -pinen		8	9	8
3-karen		35	31	39
kamfen		1	2	2
limonen		3	2	3
β -fellandren		2	2	2
myrcen		1	1	2
terpinolen		2	1	2
p-cymen		1	1	1

^agaser från svartlutstank 1 innehållande bla avgaser från basning och lutsatsning, massatvättfilter, svartlutsfilter, tvättlutssystem, luttank, skumtank, filtrattankar från tvätt mm.

^bflissilo 2.

^cuttag på ledning efter blåstank.

I Figur 3 återges ett kromatogram från en av analyserna av kokeriutsläpp i takhöjd. Den mest framträdande skillnaden jämfört med motsvarande plymanalyser på avstånd från Värö Bruk är den mycket större andelen terpinolen jämfört med övriga monoterpener. Terpinolen reagerar extremt snabbt med ozon i luft, vilket sannolikt medför att den normalt bara förekommer nära själva utsläppen.



- | | | | |
|----|-----------------|----|---------------------|
| 1. | α -PINEN | 6. | p-CYMEN |
| 2. | KAMFEN | 7. | β -FELLANDREN |
| 3. | β -PINEN | 8. | LIMONEN |
| 4. | MYRCEN | 9. | TERPINOLEN |
| 5. | 3-KAREN | | |

Figur 3. Gaskromatografisk analys av monoterpener i luft från kokeriutsläpp inom Värö Bruk.

De redovisade mätningarna ger en relativt entydig bild av sammansättningen av olika gasformiga terpenströmmar inom en svensk sulfatindustri. Det bör dock framhållas att den genomsnittliga terpensammansättningen från respektive processer och processavsnitt kan avvika från vad de analyserade proverna visar.

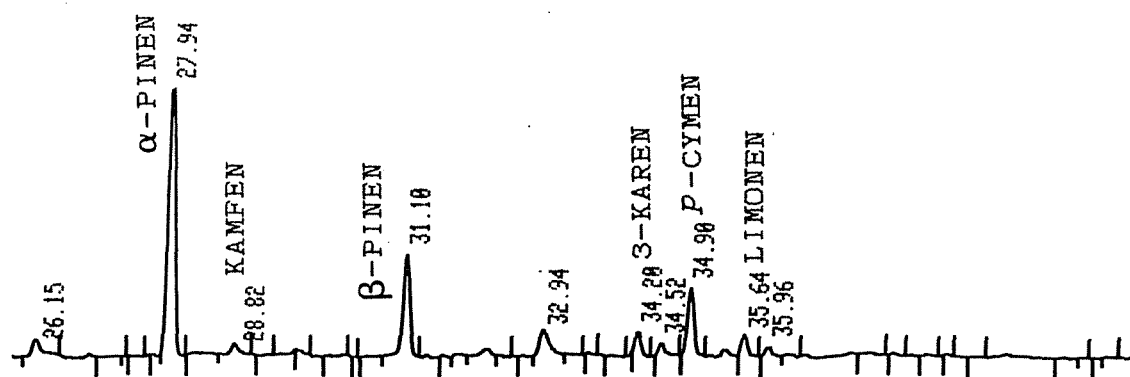
Sulfit- och slipmassaindustrier. Terpenmätningar utfördes vid två granbaserade cellulosaindustrier; AB Papyrus i centrala Mölndal (slipmassa) och Billeruds Bruk i Säftele (sulfitmassa). Terpenförekomsten i luften vid de två industrierna illustreras av Figur 4 och 5, medan Tabell V ger halter för de prover som analyserats. De högre halterna vid Papyrus avspeglar främst det förhållandet att proverna där tagits närmare utsläppsområdet och närmare utsläppsplymens centrala del. Terpenutsläppen från Papyrus utgör sannolikt ett omgivningshygieniskt problem med hänsyn till närliggande bebyggelse och samverkan med trafikemissioner.

Tabell V. Monoterpenhalter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i luft nära två granbaserade cellulosaindustrier.

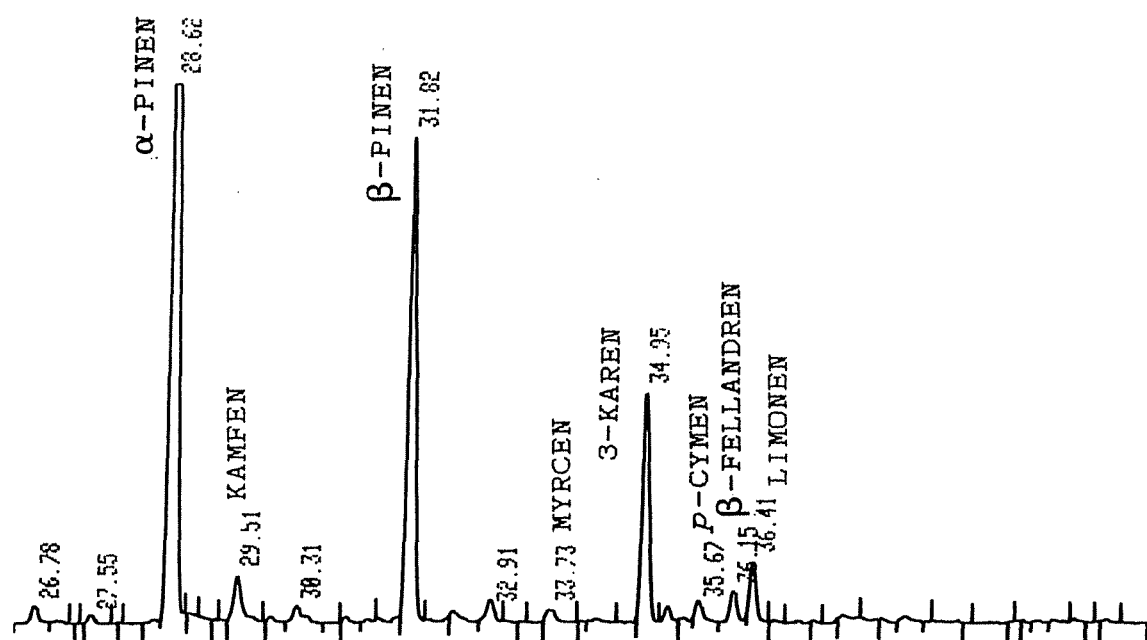
	SLIPMASSA Papyrus		SULFITMASSA Billeruds Bruk	
	880411 ^a 1930-20 ¹⁵	1930-20 ⁰⁰	880511 ^b 10 ⁰⁰ -11 ¹⁰	
α -pinen	65,0	47,1	8,2	6,4
β -pinen	28,6	20,2	3,5	2,0
3-karen	13,6	11,1	0,8	0,4
kamfen	3,4	2,3	0,4	0,4
limonen	3,6	2,5	0,7	-
β -felandren	2,0	1,4	0,3	-
myrcen	0,6	-	-	-
p-cymen	1,6	1,2	2,2	2,1
	118	86	16	11

^a340 resp 222 ml luft, klart, +3°C, NV 10 m/s (Vinga), ca 100m från sliperi, barkning och vedupplag.

^b649 resp 506 ml luft, halvklart, +14°C, måttlig 0 vind, ca 500m från kokare.

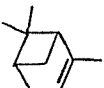
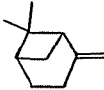


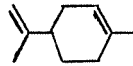
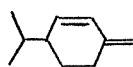
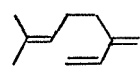
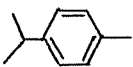


Figur 4. Gaskromatografisk analys av monoterpener i luft nära Billeruds Bruk, 880511.
Granbaserad sulfitkokning.



Figur 5. Gaskromatografisk analys av monoterpener i luft nära Papyrus, 880411.
Granbaserad slipmassaproduktion.

Tabell VI. Procentuell fördelning mellan olika monoterpener i luft nära två granbaserade bruk och vid timmerupplag.

	Struktur- formel	SLIPMASSA Papyrus	SULFITMASSA Billerud	Timmerupplag GRAN
α -pinen		55	51	46
β -pinen		24	22	20
3-karen		11	5	10
kamfen		3	2	5
limonen		3	4	6
β -fellandren		2	2	6
myrcen		1	-	5
<i>p</i> -cymen		1	14	1

I Tabell VI jämförs procentuell mängdfördelning på olika ämnen för analyserna av högst kvalitet från Papyrus och Billerud. De dominerande terpenerna är α -pinen och β -pinen. Andelen 3-karen är betydligt lägre än vid sulfatindustrier och för tallved medan däremot andelen β -pinen, kamfen och limonen är högre. Den mest markanta skillnaden är den höga andelen cymen vid Billerud. Sannolikt förklaras denna av att vissa terpenier omvandlas till cymen (metylisopropylbensen) vid sur sulfitkokning.

FOTOOXIDANTBILDNING I UTSLÄPPSPLYMER

För att klarlägga kopplingsmekanismer mellan cellulosa-industriella utsläpp och luftföroreningsskador på skog krävs en förståelse av den komplicerade atmosfärkemin i utsläppsplymerna. Det är då viktigt att inte enbart begränsa diskussionen till ozon. Peroxiacetylnitrat (PAN) är ibland ett bättre mått på fotokemisk aktivitet (ref. 8) och även andra fytotoxiska peroxider kan ha stor betydelse (ref. 9). Därtill kommer en mångfald andra reaktiva ämnen i oxidantplymerna samt kända och okända synergistiska skogsskadeeffekter.

Terpenernas atmosfärkemi. Reaktion med OH-radikalen är normalt det dominerande första reaktionssteget för kolväten i luft vid dagsljus. Bildade alkylradikaler ger sedan tillsammans med NO fotokemisk ozonbildning på välkänt sätt. De vanligaste monoterpenerna reagerar snabbt med OH-radikalen med halveringstider av storleksordningen en timme i fotokemiskt aktiva plyn, där OH-koncentrationen är flera gånger högre än i omgivande luft (ref. 8, 10). Den höga reaktionshastigheten sammanhänger med att OH-radikalen adderas snabbt till dubbelbindningar. Monoterpenerna reagerar också avsevärt snabbare än alkener som eten och propen eftersom reaktionshastigheten ökar med ökande molekylvikt.

Terpenerna skiljer sig från nästan alla andra kolväten genom att under verkliga atmosfärkemiska förhållanden i stor utsträckning reagera med ozon i stället för med OH-radikalen. Ozon reagerar med och spjälkar dubbelbindningar och reaktionshastigheten ökar avsevärt med antalet dubbelbindningar och dessutom med antalet kolförgreningar intill dubbelbindningarna. Som framgår av Tabell VII är därför de inbördes skillnaderna i reaktionshastighet mellan olika monoterpener mycket större för reaktionen med ozon än för reaktionen med OH-radikalen. Detta bedöms

Tabell VII. Relativa reaktionshastigheter^a i luft för monoterpener (ref. 10).

	Ozon, O ₃ (dag och natt)	OH-radikalen (dag)	NO ₃ -radikalen (natt)
α-pinen	8.4	5.5	6.1
β-pinen	2.1	8.0	2.5
3-karen	12	8.7	11
limonen	64	17	14
myrcen	120	21	11

^a Konstanter (cm³ molekyl⁻¹s⁻¹) för α-pinen:
 8.4 x 10⁻¹⁷ (O₃); 5.5 x 10⁻¹¹ (OH); 6.1 x 10⁻¹² (NO₃)

innebära att β-pinen normalt reagerar med OH-radikalen vid oxidantbildning, medan myrcen normalt reagerar med ozon med en halveringstid av storleksordningen 10 minuter. Det ofta mycket variabla haltförhållandet mellan ozon och OH-radikalen kan förväntas medföra att bl a α-pinen och 3-karen reagerar på olika sätt under olika förhållanden. Terpinolen reagerar många gånger snabbare än myrcen med ozon vilket kan förklara att denna terpen främst påvisas nära terpenkällan (ref. 5).

Reaktionerna med OH-radikalen är av betydelse endast under dagen eftersom förekomsten av OH-radikalen i luft är ljusberoende. Med ozon reagerar däremot terpenerna även under natten fastän ozonhalterna då normalt är betydligt lägre. Under vissa förhållanden kan nattetid även reaktioner med NO₃-radikalen spela en viss roll för terpener (ref. 10).

Från terpenernas reaktioner med ozon bildas radikaler som ger fotooxidanter, inklusive nybildning av ozon, på likartat sätt som terpenernas reaktionsprodukter med OH-radikalen. Terpenernas korta halveringstider leder därför till att terpenutsläpp kan ge maximala fotooxidanthalter betydligt snabbare än andra kolväten. På tidsskalan kan det röra sig om någon timme och på avståndsskalan om någon mil.

Klor och aldehyder förvärrar. Cellulosaindustrier med klorblekning emitterar betydande mängder klorgas i industriplymen. Från flera olika steg i processerna vid cellulosaindustrierna emitteras också formaldehyd och andra aldehyder. Såväl klor som aldehyder accelererar på olika sätt oxidantbildning i utsläppsplymerna.

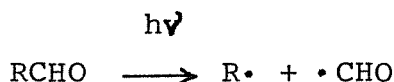
Klorgas fotodissocieras snabbt till klorradikaler som reagerar med terpenier och andra kolväten på likartat sätt som OH-radikalen (ref. 8). Stora klorutsläpp kan spela en



avgörande roll för hur snabbt fotooxidanter bildas i industriella utsläppsplymer (ref. 8).

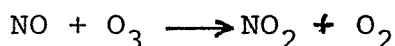
Precis som OH-radikaler kan klorradikaler också adderas till dubbelbindningar i terpenier och andra alkener under bildning av klorkolväteradikaler. Detta medför en uppenbar risk för atmosfärkemisk bildning av toxiska klororganiska ämnen.

Aldehyder och ketoner skiljer sig från kolväten och de flesta andra ämnen genom att de kan spjälkas under radikalbildning i en renodlat fotokemisk reaktion. Tillskot-



tet av radikaler medför att aldehyder i en industriell utsläppsplym ger en snabbare bildning av fotooxidanter.

Kväveoxider reagerar med ozon. Kväveoxidutsläppen från förbränningsprocesserna inom en stor svensk sulfatindustri beräknas uppgå till mer än 500 ton/år och utgörs i huvudsak av kvävemonoxid. De stora utsläppen innebär att den snabba reaktionen mellan kvävemonoxid och ozon kan förväntas sänka ozonhalterna i en ordinär dagplym på



liknande sätt som i t ex kväveoxidplymerna från fossileldade kraftverk. Den snabba radikalbildningen från terpenener, klorgas och aldehyder medför samtidigt en nybildning av ozon som motverkar haltsänkningen från kvävemonoxid. Detta resulterar i en dagplym med hög fotokemisk aktivitet men med sänkta ozonhalter inom kanske någon mil från utsläppen och förhöjda ozonhalter först på större avstånd. I nattplymer medverkar både kvävemonoxid och terpenener till sänkta ozonhalter.

Recirkulerande utsläppsplymer värst. Studier av fotooxidanter runt om i världen visar genomgående att problemen blir speciellt svåra i förorenade luftmassor som ligger stilla eller recirkuleras. Den vanligaste och allvarligaste typen av recirkulation är den som sker utefter kuster och stora sjöar med landbris och sjöbris. Denna

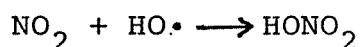
recirkulation är bäst utbildad just under de högtrycksbetonade vår- och sommarperioder då bildningen av fotooxidanter är som effektivast. De stora svenska cellulosa-industrierna ligger genomgående lokaliserade utefter våra kuster och stora insjöar.

Cellulosaindustriernas utsläpp av bl a terpenier och kväveoxider förs under natten och morgonen ut över de närliggande stora vattenytorna med den svaga landbrisen. Utsläppen sprids ut på ett par mil utefter kusten i den under våren och sommaren ofta ozonrika luften. Kvävemoxid reagerar med ozon till kvävedioxid och terpenerna reagerar med ozon till aldehyder och radikaler. I morgonens och förmiddagens starka solljus över vattnet sker en snabb bildning av ozon och andra fotooxidanter som ytterligare accelereras av närvaron av klorgas och aldehyder från industriutsläppen. Sent på förmiddagen sätter landbrisen in och för under eftermiddagen luftföroreningarna på en ett par mil bred front in flera mil över land.

På förmiddagen innan sjöbrisen kommer råder ofta stiltje under någon timme (ref. 8). De luftföroreningar som släpps ut under denna tid ackumuleras och börjar omsättas atmosfärkemiskt nära industrin. Detta medför ytterligare förhöjda föroreningshalter i de avsnitt av sjöbrisfronten som passerar dessa industrinära områden.

Scenarier liknande det beskrivna har lagts till grund för beräkningsmodeller för bildning av fotooxidanter (ref. 8). Sådana beräkningar har bl a visat på skogsskadande ozonhalter från den petrokemiska industrins utsläpp i Stenungsund när dessa recirkuleras med sjöbrisen. Flera av de ovan diskuterade faktorerna som påverkar oxidantbildning är ogynnsammare för cellulosaindustrier än för petrokemiska industrier samtidigt som många frågetecken kvarstår.

Ökad lokal försurning. I fotokemiskt aktiva utsläppspolymer mångdubblas normalt koncentrationen av OH-radikaler jämfört med regional luft (ref. 8). Kvävedioxid oxideras till salpetersyra i luft främst genom reaktion



med denna radikal. De höga halterna av kväveoxider i cellulosaindustriernas utsläppspolymer kan därför ge avsevärt förhöjda halter och därmed också en ökad deposition av salpetersyra och nitrat. Hydroxidradikalen oxiderar dessutom på ett likartat sätt svaveldioxid från industrierna till sulfat. Slutresultatet blir en betydande ökning av det sura nedfallet inom åtminstone några mil från industrierna. Denna adderas till den mer välkända lokala försurningseffekten som utsläppen av kväveoxider och svaveldioxid medför oberoende av oxidantbildning.

MILJÖSKYDDSKRAV

Miljöskyddskraven för cellulosaindustrins utsläpp till luft har hittills inriktats främst på stoft, svaveldioxid och kväveoxider. Mot bakgrund av denna studie måste kraven uppenbart breddas och skärpas högst avsevärt.

- terpenemissioner från olika slag av skogsindustrier måste mängdbestämmas och i möjligaste mån elimineras genom terpentinutvinning eller förbränning.
- emissioner av klorgas måste elimineras och i varje fall separeras från terpenemissioner.
- skogsindustriernas vedhantering och vedtransporter bör läggas om så att terpenemissioner och avgasemissioner minskar.
- skogsskadeläget inom några mil från massaindustrier med stora terpenemissioner bör kartläggas.

Baskunskaperna behöver också förbättras genom riktade forskningsprojekt.

- förekomsten av särskilt reaktiva terpenener och av andra organiska ämnen i utsläppsplymerna från olika slag av massaindustrier bör klarläggas.
- terpenernas spridning och atmosfärkemi i utsläppsplymer och särskilt vid recirkulation med landbris och sjöbris bör specialstuderas för en lämplig massa-industri.

REFERENSER

1. Ashmore M., Bell N. och Rutter J. "The role of ozone in forest damage in West Germany", *Ambio* 14 (1985) 81-87.
2. Woodman J.N. och Cowling E.B. "Airborne chemicals and forest health", *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 120-126.
3. Mattsson M. och Petersson G. "Trace analysis of hydrocarbons in air using standard gas chromatographic and personal sampling equipment" *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 11 (1982) 211-219.
4. Petersson G. "High ambient concentrations of monoterpenes in a Scandinavian pine forest", *Atmospheric Environment* 22 (1988) 2617-2619.
5. Cronn D.R., Truitt, S.G. och Campbell M.J: "Chemical characterization of plywood veneer dryer emissions" *Atmospheric Environment* 17 (1983) 201-211.
6. De Souza T.L.C. "Efficient trapping of ambient organic and sulphur gases for gas chromatographic analysis" *Pulp and Paper Canada* 89:1 (1988) 139-144.
7. B:son Groth A. "Investigations of Swedish Terpentine" *Svensk Papperstidning* 61 (1958) 311-321.
8. Hov Ö. "The effect of chlorine on the formation of photochemical oxidants in southern Telemark, Norway" *Atmospheric Environment* 19 (1985) 471-485.

9. Gäb S., Hellpointner E., Turner W.V. och Korte F. "Hydroxymethyl hydroperoxide and bis(hydroxymethyl)-peroxide from gas-phase ozonolysis of naturally occurring alkenes" *Nature* 316 (1985) 535-536.
10. Atkinson R., Aschmann S.M. och Pitts J.N.Jr. "Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of monoterpenes at 294 \pm 1 $^{\circ}$ K" *Int. J. Chem. Kinet.* 18 (1986) 287-289.
11. Lurmann F.W., Lloyd A.C. och Nitta B. "Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons - II. Hypothetical biogenic HC emission scenario modeling" *Atmospheric Environment* 17 (1983) 1951-1963.