

KOLVÄTEN

**Luftföroreningar, Atmosfärkemi, Förbränning, Avgaser
Bensen, Alkylbensener, PAH, Alkaner, Eten, Alkener
Bensin, Biobränslen, Terpenier, Aldehyder**

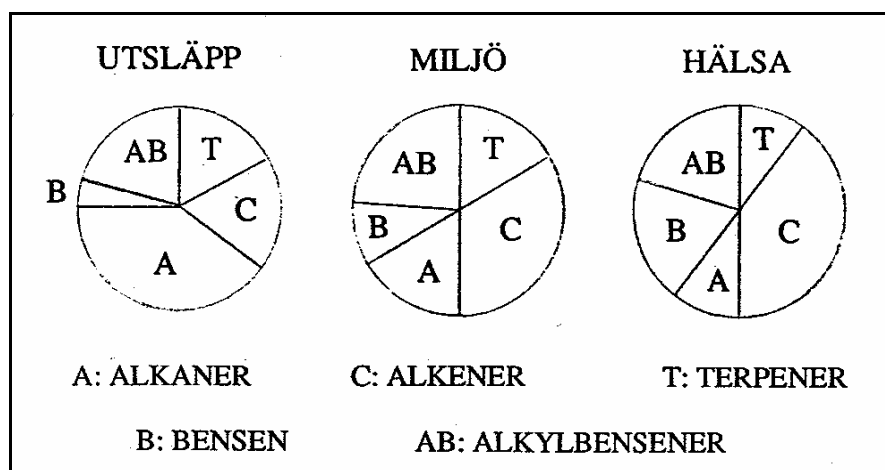
Kolväten är en stor grupp av miljö- och hälsofarliga ämnen från trafik, industri och förbränning. Författarens egen forskning var under 1980- och 1990-talet inriktad på tillämpade miljöstudier av just kolväten. Detta avsnitt är intressant särskilt för fördjupning inom atmosfärkemi, förbränningskemi och drivmedel.

Dokumentet svarar mot kap 12 (15 s) i kursboken Kemisk Miljövetenskap. Boken publiceras under 2008 på nätet i tolv delar som alla nås via denna översiktslänk.

<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/72639.pdf>

Göran Petersson, Professor i Kemisk Miljövetenskap
Kemi- och Bioteknik, Chalmers, 2008

KOLVÄTEN



Olika kolvätegrupper

Figuren ger en översiktlig jämförelse för fem viktiga kolvätegrupper av de totala svenska antropogena utsläppen, betydelsen för miljöeffekter via oxidantbildning, och betydelsen av genotoxiska m fl hälsorisker.

Nomenklatur: Äldre tekniska namn är paraffiner för *alkaner*, nafter för *cykloalkaner*, olefiner för *alkener*, aromater för bensen och alkylbensener samt alifater för icke-aromatiska kolväten. Den systematiska beteckningen för aromatiska kolväten är *arener*. *Terpener* är en speciell grupp av naturligt förekommande alkener.

Organiska ämnen: Icke-kemister kan lätt associera till något positivt om denna beteckning används om miljöfarliga ämnen, och den undviks därför i miljösammanhang. Det är oftast en fördel att i stället tala om specifika ämnesgrupper.

Utsläpp till luft: De totala antropogena kolväteutsläppen till luft i Sverige kan uppskattas till ca 300 000 ton/år. Mer än 80 % utgörs av de kolvätegrupper som visas ovan och resten mest av syrenehållande ämnen (alkoholer, etrar, estrar, aldehyder etc). Kolvätenas dominans har bidragit till att alla organiska ämnen till vardags brukar innefattas i begreppet kolväteutsläpp.

Historik: Förenklat kan miljötekniska insatser mot utsläpp till luft sägas ha varit inriktade på SO₂ under 70-talet och NO_x under 80-talet. Marknära ozon ställde kolväteutsläppen i fokus, och från 90-talet är åtgärder mot dessa en stor uppgift för kemiteknikerna.

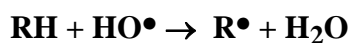
ca 10 dagar	ca 2 dagar	timmar
bensen	metylbensen	eten
etan	etrar	propen
propan	aldehyder	styren
etyn	alkaner > C ₃	isopren
aceton	ketoner > C ₃	terpener
metylacetat	estrar > C ₂	alkener > C ₃
metanol	alkoholer > C ₁	arener > C ₇

Livslängd i luft

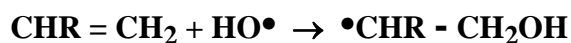
Kolväten och fotooxidanter: Enskilda kolvätens mycket varierande livslängd i luft är en avgörande faktor för deras bidrag till bildning av vegetationsskadande *fotooxidanter*. Högst haltbidrag till ozon och andra fotooxidanter ger kolväten som omsätts samma dag som de släpps ut. Med fotooxidanter avses ämnen som bildas via ljusberoende reaktioner och som har oxiderande egenskaper.

OH-Radikalen: För de flesta kolvätens nedbrytning i luft är en reaktion med OH-radikalen hastighetsbestämmande. Denna radikal bildas via ljusberoende reaktioner på flera olika sätt, särskilt i utsläppsplymer. I mörker försvinner den snabbt genom sin höga reaktivitet.

Kolvätegrupper: De flesta kolväten reagerar med OH-radikalen genom *väteabstraktion*.

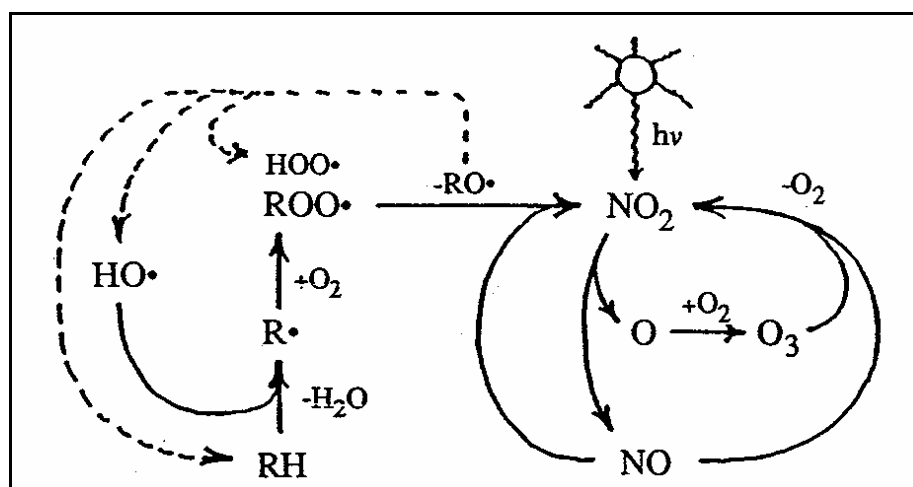


Alkener reagerar snabbare än alkaner genom att HO• adderas till en dubbelbindning.



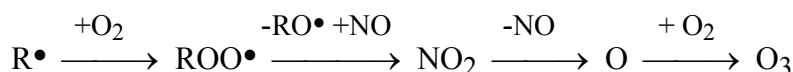
Addition av HO• till bensenringen går långsammare, men *alkylbensener* reagerar även med väteabstraktion från alkylgrupper.

Struktur - reaktivitet: Ungefärliga livslängder ges ovan för sommarhalvförhållanden. Inom varje ämnesgrupp ökar reaktiviteten med ökande *molekylvikt*. Livslängden ökar alltså i ordningen metan > etan > propan > butan > pentan, och bensen > metylbensen (toluen) > dimetylbensener (xylen). Det första ämnet i varje *homolog serie* har längst halveringstid. *Etyn* (acetylen) med trippelbindning är reaktionströg. *Klorsubstitution* minskar reaktiviteten och högsäsubstituerade haloalkaner har mycket lång livslängd.



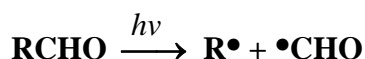
Atmosfärkemi

De primärt bildade alkylradikalerna reagerar vidare enligt schemat och ger ozonbildning.

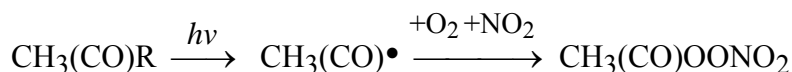


Peroxiradikaler: Alkoxiradikalerna ($\text{RO}\cdot$) kan avspalta en väteatom ($\text{H}\cdot$) till syre. Därvid bildas en HOO-radikal som liksom ROO-radikaler reagerar med NO men också ger en ny HO-radikal. Vid hög kvot mellan CH_x och NO_x abstraherar HOO-radikalen en väteatom från kolväten och ger *väteperoxid* (HOOH) som liksom radikalerna är vegetationsskadande. På motsvarande sätt ger ROO-radikaler starkt oxiderande *organiska peroxider* (ROOH). Såväl HOOH som ROOH kan spaltas till HO-radikaler som accelererar reaktionsförloppen.

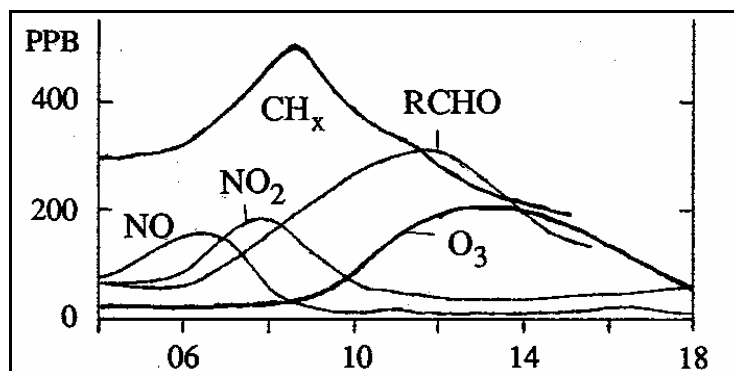
Aldehyder och ketoner: Genom väteavspaltning kan alkoxiradikaler ($\text{RO}\cdot$) stabiliseras under bildning av aldehyder och ketoner. Dessa kan gå ett nytt varv i reaktionsschemat. De kan också till skillnad från andra ämnen accelerera radikalbildning genom direkt *fotokemisk spaltning* av en bindning intill karbonylgruppen.



Peroxiacetylnitrat (PAN): Den efter ozon mest välkända hälsofarliga och växtskadande fotooxidanten är PAN som bildas just via fotokemisk spaltning av *metylketoner*.



Aerosoler: De bildade ämnenas polaritet ökar för varje varv i reaktionscykeln. Oftast blir nedbrytningen i gasfas inte fullständig, utan de allt svårflyktigare produkterna övergår till aerosoler. *Disig luft* är därför karakteristisk för sena stadier av fotooxidantbildning.



Fotooxidanter i tid och rum

På grund av tidiga stora oxidantproblem har Kalifornien och USA legat långt före Europa med forskning och insatser mot kolväteutsläpp som katalytisk avgasrening för bilar. Figuren visar haltvariationer under en dag i Los Angeles för luftföroreningar från trafikemissioner.

Daghalter: Morgonens trafikutsläpp av NO oxideras snabbt till NO₂ av O₃ som i viss mån finns kvar i luften under natten. Radikalreaktioner överför kolväten (CH_x) till aldehyder. När nybildningen av O₃ blir större än förbrukningen ökar halten till ett sent maximum. För PAN uppnås maximum ännu senare.

Plymhalter: Utsläpp sprids med vinden och haltmaxima för sekundärt bildade fotooxidanter uppstår då på varierande avstånd från utsläppskällan.


Smogkammare: Tids- och haltvariationer för fotokemiska oxidanter studeras ofta genom modellförsök i belysta kammare.

Modellberäkningar: Omfattande datorberäkningar av fotooxidanthalter har gjorts särskilt i USA från ett stort antal kända radikalreaktioner och andra reaktioner för enskilda kolväten.

Viktiga oxidanter och oxidantgrupper:

Ozon	O ₃
PAN	CH ₃ (CO)OONO ₂
Väteperoxid*	H ₂ O ₂
Organiska peroxider*	ROOH
Aldehyder	RCHO
Salpetersyra	HONO ₂
Organiska nitrater	RONO ₂
Peroxidradikaler*	ROO•, HOO•

* Ökad bildning vid hög kvot CH_x/NO_x.

		Metyl- bensen	1,3-Dimetyl- bensen
Luft inuti bil ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	10	50	20
Regional luft ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	0,5	0,1

Bensen

Hälsoeffekter: Bensen är cancerogent (orsakar leukemi) och är ett omgivningshygieniskt topprankat hälsofarligt kolväte. Industriell användning tillåts inte på grund av hälsoriskerna.

Bensin: Bensen tillåts fortfarande i vanlig bensin. Halterna har dock successivt minskats och krav på mindre än 1% bensen kan förväntas. Proportionen bensen i bensinångor jämfört med bensin minskar gentemot de flyktigare alkanerna och ökar gentemot alkylbensener.

Bilavgaser: Bensinavgaser orsakar huvuddelen av vår exposition för bensen. Avgaserna innehåller dels oförbränd bensen och dels förbränningsbildad bensen. Det räcker alltså inte att ta bort bensen ur bensinen för att eliminera bensenexposition från bilavgaser.

Förbränning: Vid ofullständig förbränning av såväl fossila bränslen som biobränslen och annat organiskt material är bensen normalt det aromatiska kolväte som bildas i störst mängd. Bensen finns därför även i dieselavgaser och i röken från t ex byggnadsbränder, vedeldning, gräsbränder och skogsbränder.

Rökning: Bensen bildas som dominerande aromatiskt kolväte i tobaksrök och orsakar en särskilt hög exposition för rökare.

Raffinaderier: Betydande processförändringar krävs för sänkning av bensenhalten i bensin. Egna processutsläpp av storleksordningen 100 ton/år är betänkliga, särskilt för raffinaderier nära bebyggelse som dem i Göteborg.

Vattenmiljöer: Bensen har hög vattenlöslighet jämfört med andra kolväten och miljöfarliga halter kan uppstå från spill av petroleumprodukter som bensin.

Luftmiljöer: I regional luft blir halten av bensen högre än halten av alkylbensener på grund av en längre halveringstid. Tabellen visar typiska halter och haltförhållanden för bensen och två dominerande alkylbensener. Regional luft jämförs med luft inuti en bil i tätortstrafik.

bensen och alkylbensener (%)	trafikmiljö	bilindustri
bensen	5	1
metylbensen (toluen)	30	5
etylbensen	5	15
dimetylbensener (xylen, 3 isomerer)	30	50
C ₉ -alkylbensener (8 isomerer)	20	25

Alkylbensener

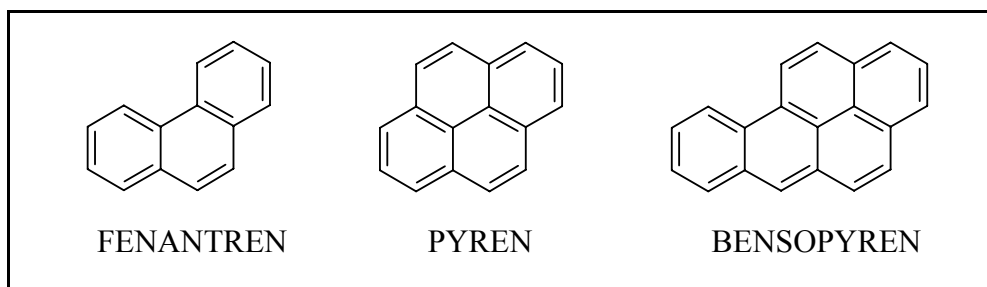
Bensin: Bensinavgaser svarar för de största svenska utsläppen av alkylbensener. De uppgår till flera 10 000-tals ton/år. Tabellens kolumn över procentuell fördelning av alkylbensener i tätorternas mest trafikförorenade luft avspeglar främst innehållet i bensin. Detta beror på att kallstarter där orsakar en huvuddel av kolväteemissionerna. Ungefär 40 % av svensk bensin är alkylbensener. Metylbensen är det största enskilda kolvätet följt av 1,3-dimetylbensen.

Lösningsmedel: Användning av alkylbensener som lösningsmedel har orsakat stora utsläpp till luft. Lacknafta kan fortfarande innehålla en blandning av alkylbensener med främst 9-10 kolatomer. Numera eftersträvas i första hand lösningsmedelsfri teknik och i andra hand nya lösningsmedel som inte innehåller aromatiska kolväten. Utsläppen av alkylbensener från bl a målning och lackering har därför minskat.

Bilindustri: Tabellens andra kolumn visar mixen av alkylbensener från billackeringen vid Volvo Torslanda i Göteborg när utsläppen var som högst. Detta punktutsläpp var under lång tid Sveriges kanske största på mer än 1000 ton/år. En stor uppmärksamhet kring bilindustrins utsläpp av kolväten ("xylen") bidrog under 1980-talet till en förståelse av kolväteemissioners betydelse för oxidantbildning och skogsskador. Bilindustrins liksom andra industriernas utsläpp från lackering minskade under 1990-talet genom satsning på pulverlackering, vattenbaserade lacker och reningsteknik för kolväteutsläpp. Numera är Volvo ledande på teknik för sänkta lackeringsutsläpp.

Raffinaderier: Alkylbensener utgör en mindre andel av kolväteutsläppen för raffinaderier än för bilindustrin, men raffinaderiutsläppen är ändå betydande.

Oxidantbildning: Alkylbensener ger snabbt en komplicerad och genotoxisk produktmix vid oxidantbildning. Ozonutbytet är högt.

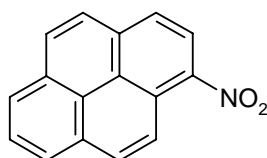


Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)

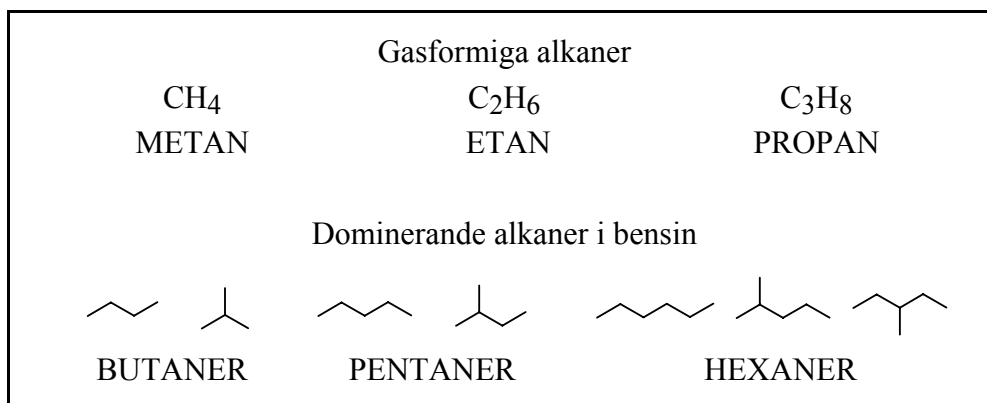
Kolväten och andra ämnen med flera *kondenserade bensenringar* i strukturen är i många fall *högtoxiska* och *cancerogena*. De bildas i små mängder både vid *upphettning* och *förbränning* och sprids på grund av låg flyktighet *partikelbundna* i luft.

Osubstituerade PAH: I figuren ges grundstrukturen för några PAH. Benso(a)pyren är ett särskilt välkänt ämne från *tobaksrök*, *bilavgaser* och *bränder*. Halten i stadsluft är typiskt mer än 1000 gånger lägre än för bensen, men cancerogeniciteten är ett par tiopotenser högre. Vid stark upphettning bildas benso(a)pyren och andra cancerogena polycykliska ämnen även i livsmedel. Cancerogena *metaboliter* bildas för såväl bensen som PAH via *epoxidering*.

Nitrosubstituerade PAH: Uppmärksamheten kring PAH under 1970-talet överfördes under 1980-talet i hög grad till *nitro-PAH* eller *polycykliska nitroarener* som har visat sig vara en ännu mer toxisk och cancerogen ämnesgrupp. Partikelbundna nitro-PAH från *dieselavgaser* har bedömts som en så stor hälsorisk att traditionella diesalbussar ifrågasatts för tätortstrafik. Avgasfria alternativ och fordon med andra drivmedel eller ny teknik som *partikelfilter* införs. Bland hundratalet identifierade nitro-PAH märks 1-nitropyren och vissa ännu mer extremt genotoxiska dinitropyren.



Polycykliska aromatiska ämnen (PAC): Utöver PAH och nitro-PAH finns flera andra till antalet stora grupper av genotoxiska polycykliska ämnen med N, O, S eller halogenatomer i strukturen. De flesta är svåranalyserade och dåligt kända.



Alkaner

Alkaner bedöms vara den minst miljö- och hälsofarliga gruppen av kolväten. Miljöfarligare kolväten ersätts därför ofta med alkaner i t ex *lösningsmedel* och *bränslen* för motorer.

Gasformiga bränslen: *Naturgas* (fossilgas) utgörs nästan helt av *metan*. Efter avskiljning av koldioxid gäller detsamma för *biogas* från anaerob jäsning av organiskt material. *Propan* är en huvudkomponent i *gasol*.

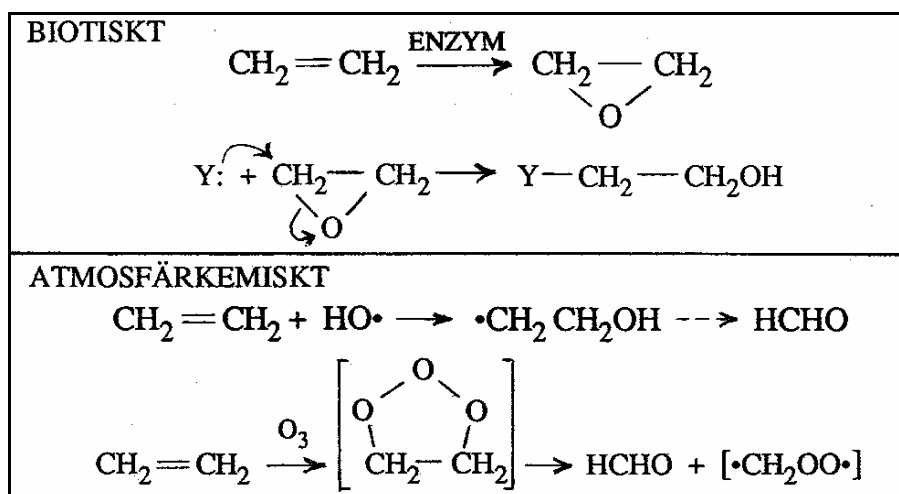
Bensinångor: De lättflyktiga bensinkomponenterna *metylpropan*, *butan*, *metylbutan* och *pentan* dominerar kolväteinnehållet i jämviktsångor från bensintanken i en bil.

Bensin: Svensk standardbensin utgörs till närmare hälften av alkaner. Figurens sju C₄-, C₅- och C₆-alkaner dominerar. Vinterbensinens flyktighet ökas genom en viss extratillsats av butaner. Grenade alkaner har högt oktantal och ogrenade lågt.

Dieselolja, eldningsolja och råolja: Dessa mer svårflyktiga petroleumprodukter utgörs främst av ett stort antal alkaner och alkylbensener med mer än tio kolatomer.

Oljespill i vatten: Huvuddelen av alkaner och andra kolväten i oljeutsläpp avdunstar mer eller mindre snabbt till luft. Aromatiska kolväten har högre vattenlöslighet än alkaner och ger större upptag i och värre effekter på vattenlevande organismer.

Raffinaderier: Den största delen, dvs tusentals ton, av svenska raffinaderiers utsläpp till luft utgörs av flyktiga alkaner. Spridning av och oxidantbildning från utsläpp av flyktiga alkaner (C₂-C₄) sker normalt över flera dygn.



Eten

Eten (tekniskt kallad etylen) dominerar bland alkenerna med avseende på tekniskt hanterade mängder och utsläpp till luft.

Metabolism: Enzymatiskt *biotransformeras* eten liksom andra alkener primärt till en *epoxid* (etenoxid) som lätt reagerar med viktiga biologiska molekyler via nukleofil attack. Eten och andra alkener ger därför genotoxiska effekter.

Växthormon: Eten förekommer naturligt som växthormon. Äpplen ger inomhushalter som påverkar grönsaker och påskyndar mogning av en del frukter.

Bensinavgaser: Ungefär 10 % av kolväteinnehållet i bensinavgaser utgörs av eten, vilket ger utsläpp på omkring 10 000 ton/år i Sverige. Avgaser emitteras nära människor och dominerar de flestas etenexposition. Genomsnittssvenskens långtidsexposition för eten ligger över vad som nu bedöms som acceptabelt. Ofullständig förbränning medför också etenutsläpp från t ex dieselavgaser, vedeldning och bränder.

Petrokemi: Industriell tillverkning av *polyeten* ger stora emissioner till luft av monomeren eten. Anläggningarna i Stenungsund har länge emitterat mer än 1000 ton/år. Framställningen av eten i kracker svarar dessutom för stora punktutsläpp liksom raffinaderier.

Atmosfärkemi: För alkener konkurrerar reaktioner med $\text{HO}\cdot$ och O_3 i luft. Eten reagerar normalt främst med $\text{HO}\cdot$ under dagen och O_3 under natten. I båda fallen bildas toxisk och radikalbildningsaccelererande metanal (*formaldehyd*). Ozonreaktionen ger en intermediär *ozonid* som sönderfaller under radikalbildning via en instabil biradikal.

alkener i tätortsluft		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	emission
eten	C=C	5	förbränning
propen	C=C-C	2	förbränning
1,3-butadien	C=C-C=C	0,5	förbränning
butener (4 isomerer)		1	förbränning, bensin
pentener (6 isomerer)		1	bensin

Alkener

Tabellens siffror ger typiska halter och haltrelationer för dominerande alkener i tätortsluft. Absolutvärdena motsvarar halter i $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nära biltrafik.

Bensin: Bensinfraktioner som tas från katalytisk krackning (Scanraff, Lysekil) innehåller en hög andel flyktiga alkener ($\text{C}_4\text{-C}_6$). Alkeninnehållet i svensk bensin (5-20 %) har ökat men varierar beroende på hur mycket *kracknafta* som blandas in.

Bensinavgaser: Framträdande alkener i avgaser är eten, propen och 1,3-butadien, vilka alla bildas som *förbränningsprodukter* i motorn. Butener i bilavgaserna kommer till en del och pentener och hexener nästan helt från *oförbränd bensin*.

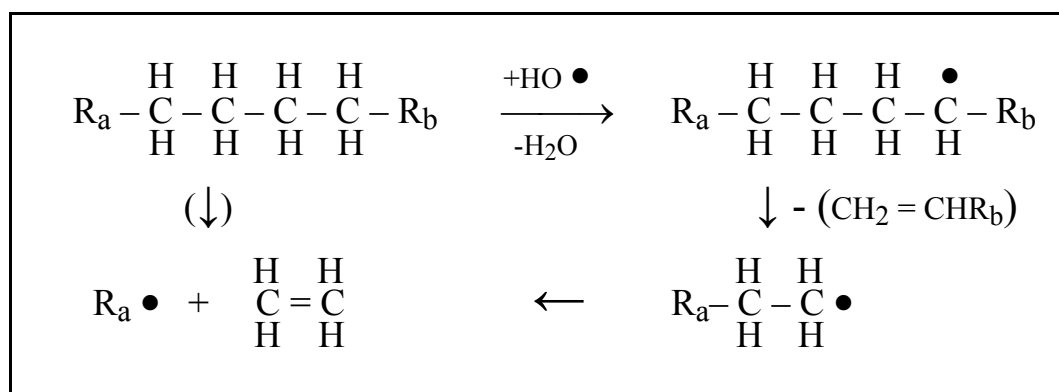
Petrokemi: Krackeranläggningar, polyetenframställning och även polypropenframställning är stora punktkällor som ger utsläpp av de fotokemiskt reaktiva kolvätena eten och propen.

1,3-Butadien: Denna *alkadien* metaboliseras liksom alkenerna via epoxidbildning. Liksom bensen är 1,3-butadien klassad som *humancancerogen*. Tobaksrök ger en hög exposition.

Atmosfärkemi: Alkener är tillsammans med alkylbensener den värsta kolvätegruppen med avseende på *fotooxidantbildning*. Propen och högre alkener kan i princip omsättas helt under utsläppsdagen. Vissa reaktiva alkener som 2-butener reagerar snabbt med såväl $\text{HO}\bullet$ som O_3 och kan omsättas på mindre än en timme.

Skogsskador: Skogsskador i Bohuslän har kopplats till oxidantbildning från petrokemiska utsläpp av propen och framför allt eten i Stenungsund.

Genotoxiska fotooxidanter: I modellförsök har produktmixen från fotokemiska reaktioner visats ha hög mutagenicitet för *propen* liksom för alkylbensener.



Förbränningskemi

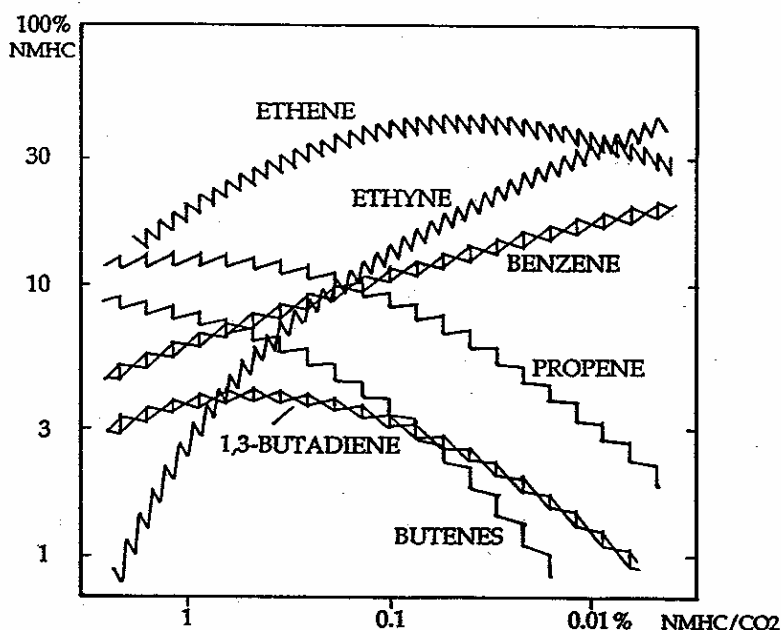
Radikalreaktioner: Förbränningsreaktioner är liksom atmosfärkemiska reaktioner i hög grad radikalreaktioner. En viktig initial förbränningsreaktion är att *OH-radikaler* i flammen abstraherar en väteatom från bränslemolekylen. En kolkedja klyvs då under bildning av en alkylradikal och en molekyl med en dubbelbindning. En alkylradikal med flera kolatomer avspaltar lätt successivt molekyler med två dubbelbindningskopplade kedjekol. Som figuren visar finns ofta tydliga samband mellan bränslets och förbränningsprodukternas kemiska struktur. Vilka kolväten som bildas från ett visst bränsle kan därför i viss mån förutsägas.

Alkener från petroleumbränslen: De beskrivna reaktionerna förklarar varför ogrenade alkaner främst ger *eten* och i mindre mängd andra *1-alkener* vid ofullständig förbränning. Metylförgrenade kolkedjor ger en ökad andel propen, och starkt förgrenade bränslekolväten ger mer av grenade alkener. Eftersom de flesta bränslen innehåller paraffiniska kolkedjor är eten vanligtvis en huvudkomponent bland förbränningsbildade kolväten.

Alkener från polymerer: Liknande reaktioner förklarar varför polyeten ger mycket eten, polypropen mycket propen och polystyren mycket styren vid ofullständig förbränning. Monomerer återbildas alltså ofta som intermediärer vid upphettning och förbränning. Detta är betydelsefullt vid t ex bränder eftersom många plastmonomerer är hälsofarliga.

Bensen och 1,3-butadien: Från de flesta petroleumbränslen och biomassabränslen bildas de särskilt hälsofarliga kolvätena bensen och 1,3-butadien. Mer specifik bildning kan ske från cyklohexaner för 1,3-butadien och från alkylbensener för bensen.

Metan: Metylradikaler ger metanbildning genom väteabstraktion. Förbränningsbildning av andra alkaner är obetydlig.



Kolväten från bibränslen

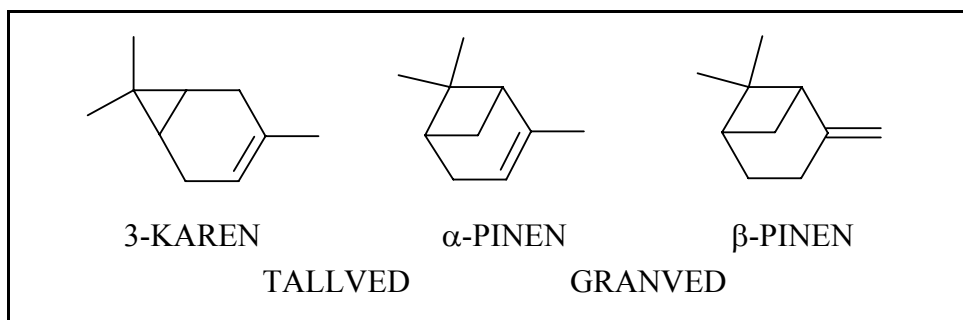
Biobränslen kan ge betydande kolväteemissioner vid ofullständig förbränning.

Förbränningsförlopp: Förbränningen börjar med att bränslet pyrolyseras till ämnen som övergår till gasfas och där förbränns mer eller mindre fullständigt. Diagrammet visar en typisk logaritmisk fördelning mellan olika flyktiga kolväten, exklusive metan, för ved m fl biobränslen. Det visar också att kolväteemissionerna, i relation till bildad koldioxid, är ett par tiopotenser större för pyrande ineffektiv förbränning än för flammförbränning.

Kolväteproportioner: Diagrammet visar att andelen reaktionströga kolväten som etyn och bensen ökar vid effektivare förbränning. Bensen härrör i hög grad från biomassans lignin med dess aromatiska strukturelement. Ett par procent av kolvätena utgörs av 1,3-butadien. Eten är genomgående en huvudkomponent. Vid pyrande förbränning ökar proportionerna av mer reaktiva alkener med högre molekylvikt och mer komplex struktur.

Hälsorisker: Bensen, 1,3-butadien och eten kan i rök från eldning och bränder förekomma i högre halter än i olika trafikmiljöer men expositionstiderna är vanligtvis mycket kortare.

Fotooxidanter: Den höga andelen alkener gör rök från mycket ofullständig förbränning av biomassa fotokemiskt reaktiv. Markant förhöjda ozonhalter har påvisats i plymer från stora skogs- och gräsbränder. Eldning och bränder under vårens och sommarens högtrycksdagar bör undvikas för att inte öka de då ofta miljöfarligt höga fotooxidanthalterna.



Terpener - skogsindustri

Massaindustri och sågverk i Sverige emitterar årligen 10 000-tals ton fotokemiskt mycket reaktiva terpenener till luft.

Monoterpenener: Terpenener med 10 kolatomer betecknas monoterpenener. Ett tiotal sådana dominerar terpenutsläppen från barrvedsprocesser. Ungefär 80 % av monoterpenerna är för *tallved* α -pinen och 3-karen och för *granved* α -pinen och β -pinen. Dessa tre terpenener är bicykliska med en dubbelbindning. Bland övriga monoterpenener är de flesta monocykliska med två dubbelbindningar. Tallved innehåller normalt mer än dubbelt så mycket terpenener som granved, medan terpeninnehållet i lövved är obetydligt. Vissa lövträd och andra växter avger 2-metyl-1,3-butadien (*isopren*) som är den metaboliska byggstenen för terpenener.

Fotooxidantbildning: I egenskap av alkener med hög molekylvikt omsätts i luft bicykliska monoterpenener under *sommarhalvåret* ofta på mindre än en dag och monocykliska på mindre än en timme ända ned till någon minut. De bicykliska reagerar främst med HO• och flera av de monocykliska främst med O₃. Den snabba bildningen av fotooxidanter kan medverka till vegetationsskador inom några mils avstånd från utsläppen. En terpens reaktioner leder dock till bildning av aerosoler med stopp för oxidantbildning snabbare än för kolväten med lägre molekylvikt.

NO_x och SO₂: I skogsindustriernas utsläppsplymer leder fotooxidantbildningen till snabbare oxidation av de stora mängderna NO, NO₂ och SO₂. Följden blir ett ökat lokalt surt nedfall.

Skogsindustrier: Stora terpenutsläpp till luft sker från sågverk och från massaindustrier vid framställning av pappersmassa i form av sulfatmassa, sulfitmassa, termomekanisk massa och slipmassa. *Terpentinutvinning* sker främst från sulfatindustrier. Skogsnäringens utsläpp av terpenener bör rimligen jämföras med andra kolväteutsläpp när det gäller åtgärder.

Terpener	Kväveoxider
<i>Orörd skog</i>	<i>Transporter</i>
Barrträd - barr	Bensinfordon
Barrträd - ved	Dieselfordon
<i>Skogsbruk</i>	<i>Arbetsmaskiner</i>
Skogsavverkning	Processorer, motorsågar
Ved, ris, stubbar	Traktorer

Terpener - skog

Terpenerna i växter har liksom många andra naturliga ämnen viktiga ekologiska funktioner, och problem uppstår först vid antropogena störningar.

Barrskogsluft: Barrträd avger terpener till luft från såväl barr som vediga delar. En ökande temperatur ökar avgivningen. Terpener fungerar som *signalsubstanser* i skogsekosystemet för många insektsarter. Vissa insekter metaboliserar terpener specifikt till *feromoner*.

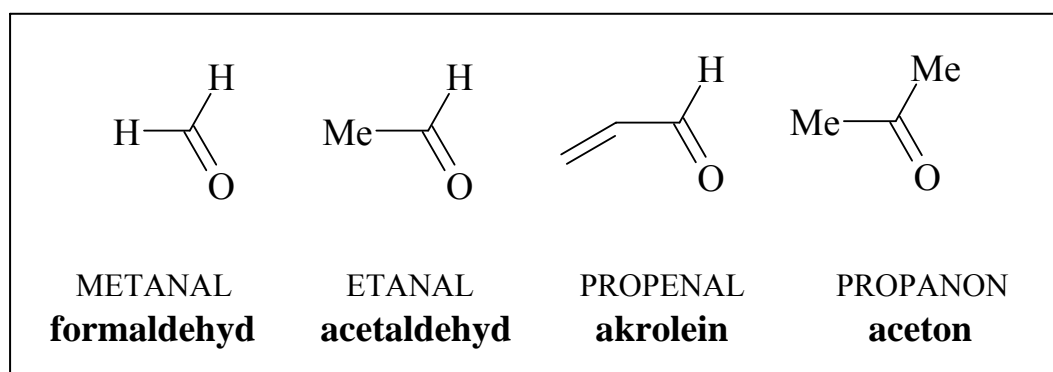
Oxidantskydd: Terpenerna utgör sannolikt en reaktiv *kemisk försvarsbarriär* för de levande barrarna mot naturligt förekommande oxidanter.

Sårskydd: Vid skador på barrträd utsöndras skyddande *kåda* löst i terpener som avdunstar till luft.

Skogsavverkning: Vid avverkning skadas barrträden systematiskt, och onaturligt stora terpenmängder avgår till luft. Samtidigt emitteras *kväveoxider* från skogsmaskiner, vilket ytterligare gynnar lokal *fotooxidantbildning*. Detta problem undviks vid vinteravverkning som ger låga terpenemissioner. Från ved, ris och stubbar avges terpener i avtagande mängd länge efter avverkningen men då utan samemission med kväveoxider.

Terpenhalter: Terpenkoncentrationen vid avverkning är typiskt 1000 gånger högre än i en orörd barrskog. Trots låga halter är de naturligt avgivna terpenmängderna från barrskogar i Sverige sannolikt minst lika stora som de antropogena.

Kväveoxider i barrskogsområden: Terpenavgivningen från orörda barrskogar och från barrskogsavverkning ökar angelägenheten av minskade kväveoxidutsläpp från vårens och sommarens vägtrafik och från vårbrukets traktorer.



Aldehyder

Atmosfärkemi: Aldehyder och ketoner kan betraktas som *fotooxidanter* eftersom de bildas som intermediärer vid atmosfärisk nedbrytning och har oxiderande egenskaper. Fotolys spaltar bindningarna intill karbonylgruppen och ger två radikaler. Reaktiviteten i fotokemiskt aktiv förorenad luft ökas därför av aldehyder och ketoner. Acetaldehyd och metylketoner som acetone kan lätt ge bildning av peroxiacetylnitrat (PAN).

Hälsorisker: Formaldehyd är både cancerogen och allergiframkallande och en svårhanterlig hälsorisk genom ämnets allmänna förekomst. Akrolein är cancerogen.

Förbränningsprodukter: Vanligt förekommande överkänslighet mot *dieselavgaser* hänförs delvis till ett högt innehåll av formaldehyd. Metanol och etanol som bränsle för bilar ger ökade utsläpp av oxidationsprodukterna *formaldehyd* respektive *acetaldehyd*. Aldehyder bildas även vid ofullständig lågtemperaturförbränning av biomassa. Akrolein kan bildas från glyceroldelen av fetter i livsmedel vid upphettning.

Formaldehyd och fenol: Polymerisering med fenol och formaldehyd används i betydande omfattning för att binda ihop material som *spånplattor* och stenull. Utsläpp till luft sker vid tillverkning. Inomhus kan denna typ av spånplattor avge formaldehyd under lång tid.

Textilier: Formaldehydbaserade antiskrynkemedel har varit vanliga.

Lösningsmedel: Aceton avvecklas som lösningsmedel i många konsumentprodukter.