

Undersökning av avgasemissioner till vatten från dieselinombordsmotorer i fritidsbåtar

En jämförande studie av olika bränslen

Ninnie Östman

REFERAT

Undersökning av avgasemissioner till vatten från dieselinombordsmotorer i fritidsbåtar, en jämförande studie av olika bränslen

Ninnie Östman

Fritidsbåtsintresset är stort i Sverige och båtlivet betyder mycket för många svenskar. Tyvärr är användningen av fritidsbåtar förknippad med en rad miljöproblem. Avgasutsläpp till vatten och luft från fritidsbåtsmotorer påverkar den lokala miljön avsevärt. Gammal teknik med dålig förbränning används fortfarande i stor utsträckning. På kort sikt, innan den gamla tekniken är utbytt, är det viktigt att den äldre motorparken använder miljöanpassade bränslen för att utsläppen till sjöar och hav ska bli så skonsamma som möjligt. Det är dock viktigt att utvärdera miljöpåverkan av dessa alternativa bränslen, så att det verkligen är ett bättre alternativ ur miljösynpunkt.

I detta examensarbete har utsläpp till vatten från dieselinombordsmotorer vid drift med olika bränslen undersökts. Två miljöanpassade dieselbränslen; FT-diesel (Fischer-Tropsch) och en procentinblandning av rapsmetylester (RME) i FT-diesel, har jämförts med diesel av svensk miljöklass 1 (MK1). Bränslena har testkörts i två äldre, marina dieselmotorer och prover har tagits på det avgasblandade kylvattnet innan det når recipienten. Det avgasblandade kylvattnet har analyserats med avseende på delvis flyktiga och flyktiga föreningar, aldehyder samt ketoner. Analyserna har skett med gaskromatografi och masspektrometri (GC/MS-screening) på externt laboratorium. För att testa avgasvattnets akuta giftighet har även ett akut (24h) ekotoxikologiskt test utförts på kräftdjuret *Artemia franciscana*.

Analysresultatet visade skillnad i utsläpp av polyaromatiska kolväten (PAH) och alkylbensener. Vid körning med diesel MK1 genererades betydligt högre halter av PAH:er och alkylbensener, än vid körning med FT-diesel och FT-diesel med 20 % inblandning av RME. Ren FT-diesel gav de lägsta halterna av PAH:er och alkylbensener. Utsläppshalterna av bensen uppvisade inte lika stor skillnad mellan de olika bränslena. Blandningen FT-diesel med 20 % RME gav lite högre halter bensen än vad diesel MK1 gjorde. Ren FT-diesel uppvisade lägst halt bensen. Utsläpp av aceton visade sig vara lika för FT-diesel och FT-diesel med 20 % RME och gav högre halter än vad diesel MK1 gjorde. Baserat på analysresultaten är FT-diesel det bästa bränslet ur emissionssynpunkt med avseende på vilka ämnen som hamnar i vattenfasen.

Det ekotoxikologiska testet visade ingen skillnad mellan de olika bränslena. Avgasvatten från bränslena hade inte någon akut toxisk effekt på testdjuret.

Nyckelord: dieselmotor, förbränning, emissioner, FT-diesel, RME, PAH, alkylbensener, GC/MS, ekotoxikologiskt test

ABSTRACT

An investigation of exhausts emissions to water from diesel engines in pleasure boats and a comparison of alternative fuels

Ninnie Östman

In this Masters Thesis emissions to water from diesel engines in pleasure boats when driven with alternative fuels have been investigated. Two alternative fuels, Fischer-Tropsch-diesel (FT-diesel) and a blend of FT-diesel and rapeseed methyl ester (RME) have been compared with diesel of Swedish environmental class 1 (diesel EC1). The alternative fuels have been compared using two older marine diesel engines, and water samples have been taken from the water in the exhaust system before the exhaust compounds reaches the recipient. The water samples have been analysed with gas chromatography (GC) and mass spectrometry (GC/MS), to analyse volatile and semi volatile compounds including aldehydes and ketons. To investigate the acute toxicity of the exhaust water a 24 h ecotoxicological test was performed with the crustacean *Artemia fransiscana*.

The results showed considerable differences in emissions of poly aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated benzenes. From diesel EC1, the amounts of PAHs and alkylated benzenes were significantly higher than from pure FT-diesel and FT-diesel containing 20 % of RME. Pure FT-diesel generated the lowest amounts of PAH and alkylated benzenes. The FT-diesel containing 20 % RME generated higher amounts of benzene than diesel EC1. FT-diesel and FT-diesel with a 20 % blend of RME generated the same amount of acetone, which in turn was higher than the concentration of acetone in the exhaust water, using diesel EC1. Based on the analysis, FT-diesel is the best alternative from an exhaust emission point-of-view, concerning both the amounts and the difference in chemical composition of the combustion products released into the water.

The ecotoxicological test showed no effect on the test organism using either of the samples.

Keywords: diesel engine, combustion, emission, FT-diesel, RME, PAH, alkylated benzenes, GC/MS, ecotoxicological test.

Uppsala University
Department of Physical & Analytical Chemistry
Box 599
SE-751 24 Uppsala
Sweden
ISSN 1401-5765

FÖRORD

Detta examensarbete omfattar 20 högskolepoäng och ligger inom civilingenjörsprogrammet Miljö- och vattenteknik vid Uppsala Universitet. Arbetet har utförts på uppdrag av IVL Svenska Miljöinstitutet AB i Stockholm, och syftar till att studera miljöpåverkan av olika dieselbränslen i äldre fritidsbåtsmotorer. Examensarbetets upplägg har utformats tillsammans med projektledare Olof Cerne och huvudinriktningen har varit att testköra olika bränslen i dieselinombordsmotorer och analysera avgasemissionerna till vatten.

Examensarbetet utgör en del av det samfinansierade projektet ”Utvärdering av miljöanpassade bränslen i fritidsbåtar”, med IVL Svenska Miljöinstitutet AB som projektledare. Projektet fortlöper under två år och projektdeltagarna är Naturvårdsverket, Sjöfartsverket, Volvo Penta, Lantmännen Energi, Svenska Båtunionen, Håll Sverige Rent, Miljöförvaltningen i Stockholms Stad, Naturskyddsföreningen i Stockholms län samt bränsletillverkare. Projektets övergripande mål är att utvärdera miljöpåverkan av alkylatbensin, etanol, syntetisk diesel och rapsmetylester i olika fritidsbåtsmotorer, med visionen att minska miljöpåverkan från motorer i fritidsbåtar.

Följande personer vill jag tacka för hjälp under examensarbetet:
Handledare Olof Cerne, På IVL Svenska Miljöinstitutet AB, för ett roligt och givande examensarbete och för utmärkt handledning under arbetets gång.

Ämnesgranskare Monica Waldebäck, Universitetslektor vid Institutionen för fysikalisk och analytisk kemi Uppsala universitet, för givande och väldigt trevliga diskussioner kring rapportens upplägg och innehåll, samt ett extra stort tack för all hjälp med miljökemien och sista bearbetningen av rapporten.

Examinator Allan Rodhe, professor i hydrologi vid Institutionen för geovetenskaper Luft- och vattenlära Uppsala universitet, för betydelsefulla kommentarer rörande rapportens utformning och upplägg.

1. Introduktion1	
1.1 INLEDNING	1
1.2 SYFTE	2
2. BAKGRUND.....	3
2.1 BÅTLIVET I SVERIGE	3
2.2 DIESELMOTORN	5
2.2.1 Förbränning	7
2.2.2 Ofullständig förbränning	8
2.2.3 Emissionskomponenter och effekter	8
2.2.4 Kriterier för miljöfarlighetsbedömning	11
2.3 BRÄNSLEN	12
2.3.1 Dieselolja	13
2.3.2 FT-diesel	13
2.3.3 Rapsmetylester, RME	14
2.3.4 Jämförelse av FT-diesel, RME och MK1	15
2.5 TIDIGARE UNDERSÖKNINGAR AV FT-DIESEL, RME OCH MK1	16
2.5.1 FT-diesel	16
2.5.2 Rapsmetylester, RME	16
2.5.3 Ekotoxikologiska undersökningar	17
2.6 NEDBRYTNINGSPROCESSER AV OLJEPRODUKTER	17
3. MATERIAL OCH METOD	19
3.1 PROVTAGNING AVGASBLANDAT KYLVATTEN	19
3.1.1 Bränslen	19
3.1.2 Motorer	20
3.1.3 Provtagning	20
3.1.4 Analysmetoder	21
3.2 AKUT TOXICITETSTEST	22
3.2.1 Svensk Standard	22
3.2.2 Testutförande	22
4. RESULTAT	24
4.1 RESULTAT AVGASBLANDAT KYLVATTEN	24
4.2 RESULTAT AKUT TOXICITETSTEST	27
5. DISKUSSION	28
6. SLUTSATSER	31
7. REFERENSER	32
BILAGA 1 ANALYSRESULTAT ANALYTICA AB	35
BILAGA 2 EKOTOXIKOLOGISKT TEST	37

1. INTRODUKTION

1.1 INLEDNING

Sverige är ett av världens mest fritidsbåtstäta länder och båtlivet ligger varmt om hjärtat hos flertalet svenskar [1]. Tyvärr är fritidsbåtsanvändningen förknippad med en mängd miljöproblem. En stor del av miljöproblemen utgörs av utsläpp till vatten och luft från fritidsbåtsmotorer. Miljöskadliga ämnen släpps ut i sjöar och hav i form av avgasemissioner och oförbränt bränsle. Utsläppens storlek och innehåll beror till stor del på vilket bränsle och vilken smörjolja som används, men även motorteknik, körteknik och oregelbunden motorservice har inverkan. Fritidsbåtsanvändningen är störst under sommarmånaderna juni till augusti, vilket medför att större delen av utsläppen sker då djurlivet i sjöar och hav är som känsligast eftersom det mesta av djurens reproduktion sker då [2].

Båtmotorer är långlivade, och man brukar fortfarande i stor utsträckning gammal teknik med dålig förbränning [3]. Det är därför på kort sikt viktigt att den äldre motorparken kör på ett miljövänligt bränsle för att emissionerna till luft och vatten ska bli så skonsamma som möjligt och att miljöpåverkan reduceras [4]. Det är dock viktigt att säkerställa vilken miljöeffekt alternativa bränslen har, jämfört med konventionella bränslen, för att undvika att nya problem skapas.

För dieselmotorer är det diesel av svensk miljöklass 1 (MK1) som är det vanligaste drivmedlet i Sverige. Diesel är giftigt för vattenlevande organismer, vilket innebär att spill eller utsläpp av ofullständigt förbränd diesel från båtar är ett miljöproblem. Miljövänligare alternativ till konventionell diesel har på senare år kommit ut på marknaden. Till dessa hör syntetiskt diesel, så kallad FT-diesel (Fischer-Tropsch-diesel) och biodiesel, så kallad FAME (fettsyrametylester). Båda kan användas rent eller inblandat i konventionell diesel [5,6].

FT-diesel tillverkas idag av naturgas genom en process, som ger renare fraktioner av kolväten [5]. På forskningsstadiet pågår framställning av syntetisk diesel från biogas, vilket ger ett koldioxidneutralt bränsle [7]. Den vanligaste råvaran till FAME¹ är rapsolja, som förestrats till RME (rapsmetylester). RME går också under namnet biodiesel [6]. Troligtvis ger dessa bränslen mindre miljöskadliga utsläpp till vatten, men detta har inte tidigare undersökts. Vilka kolväten, som stannar i vattenfasen, samt vilken miljöeffekt dessa utsläpp har är okänt.

De miljöanpassade bränslena för dieselmotorer är framtagna av motortillverkare och oljebolag. Dieselbränslena uppfyller kraven för svensk standard S 435 eller EU standard för FAME SS-EN 14214 [6].

¹ Baseras på olika oljeväxter den vanligaste råvaran är rapsolja som förestrats till RME

1.2 SYFTE

Syftet med examensarbetet har varit att ur emissionssynpunkt till vatten undersöka två miljöanpassade dieselbränslen, FT-diesel och FT-diesel med 20 % inblandning av rapsmetylester (RME), och jämföra dessa med diesel av svensk miljöklass 1 (MK1). Bränslena har testkörts i två äldre marina dieselmotorer från Volvo Penta med 10 hk respektive 92 hk. Valet av äldre motorer har gjorts för att representera den äldre motorparken som fortfarande är i bruk. Undersökningen har utförts med avseende på oreglerade² avgasemissioner som stannar i vattenfasen. Detta för att se om bränslena påvisar någon skillnad med avseende på förbränningsemissioner. Vidare har en undersökning av avgasvattnets akuta giftighet gjorts med ett akut³ toxicitetstest på kräftdjuret *Artemia fransiscana*.

Examensarbetet omfattar även kort teori om hur en dieselmotor fungerar och hur förbränningsprocessen sker. Framställningen av bränslena beskrivs kortfattat tillsammans med en jämförelse av bränslenas kemiska sammansättning. Tidigare studier gjorda med samma bränslen fast på olika fordonsflottor diskuteras och tas med i resonemanget.

Arbetet är en första undersökning och omfattar ett fåtal provtagningar och analyser. För få analyser och provtagningar har gjorts för att kunna säkerställa några slutsatser. Fler provtagningar och upprepade analyser behöver göras för att dra säkra slutsatser, vilket ligger utanför examensarbetets ramar för tid och budget.

² Med oreglerade avgasemissioner menas förbränningsgenererade kolväten, som inte har några gränsvärden på utsläppshalter reglerade enligt lag.

³ Med akut menas en inkubationstid på 24-96 h

2. BAKGRUND

2.1 BÅTLIVET I SVERIGE

Sverige har en av världens största skärgårdar med över 60 000 öar och en kustremsa på 2700 km från Haparanda till Svinesund. Alla vikar, uddar och öar utgör tillsammans en strandremsa om 8 000 km. Därtill finns 95 000 farbara sjöar och 1 000 km kanaler [1]. Båttintresset är stort i Sverige och båtlivet betyder mycket för många svenskar.

Omkring 718 000 fritidsbåtar⁴ finns i Sverige, beräknat med en osäkerhet på +/- 66 000, se tabell 1 [3]. Fritidsbåtsanvändningen är spridd över hela landet. Vanligaste båttyp och huvudsakligt användningssyfte skiljer sig mellan inland och havskust. I Norrland och i inlandet är det vanligast med små båtar, som används bland annat till fiske. Där är det ovanligt med ruffade segelbåtar. På Syd- och Västkusten är fördelningen mellan olika båttyper jämnare. Dagstursbåtar står dock för den största andelen. Fördelningen av båtbeståndet visar även att en tredjedel av samtliga båtar finns på Ostkusten och minsta antalet båtar finns på Syd och Västkusten [3]. Totalt utgör småbåtarna nära hälften av båtbeståndet, se tabell 1.

Tabell 1
Antal olika båttyper i Sverige (Källa: [3])

<i>Båttyp</i>	<i>Antal</i>	<i>Procent</i>
Totalt liten båt	348 000	48,4
Kanadensare, kajak avsedd för paddling	41 000	5,7
Jolle, eka, roddbåt utan motor	146 000	20,3
Helt öppen båt med motor under 10 hk	161 000	22,4
Totalt dagstursbåt	232 000	32,4
Motorbåt med motor på minst 10 hk, ej övernattnings möjl. inkl vattenskoter	200 000	27,9
Segelbåt, segeljolle, helt utan övernattningsmöjlighet	23 000	3,2
Segelbåt m möjlighet till enbart tillfällig övernattning	9 000	1,3
Ruffad motorbåt avsedd för övernattning	83 000	11,6
Ruffad segelbåt, motorseglare avsedd för övernattning	55 000	7,7
Totalt	718 000	100

Båtlivsundersökningen [3] visar att mer än 40 procent av redovisat motorbestånd utgörs av traditionell 2-takts utombordsmotorer, se tabell 2.

Tabell 2
Andelar olika typer av motorer i fritidsbåtar (Källa: [3])

<i>Typ av motor</i>	<i>Procent</i>
Dieselinombordsmotor	13,8
4-takts bensininombordsmotor	8,0
2-takts bensininombordsmotor	4,8
4-takts utombordsmotor	11,5
2-takts utombordsmotor m direktinsprutning	8,3
2-takts utombordsmotor av traditionell typ	43,9
Annan typ av framdrivningsmotor	2,2
Vet ej	7,5
Total	100

⁴ Med fritidsbåt avses båt med en skrovlängd på 2,5-24 m avsedd för sport och fritidsändamål (Fritidsbåtsdirektivet 94/25/EG)

De äldre tvåtaktsmotorerna står för en stor del av utsläppen av oförbrända eller delvis förbrända kolväten. Detta beror på stora spolförluster i gasväxlingsfasen. Mellan 20 - 30 % av oförbränt bränsle går förlorad och hamnar i vattenmiljön [4]. Dieselinombordsmotorer utgör ca 14 procent av båtmotorparken (tabell 2). Dieselmotorn har effektivare förbränning än en traditionell 2-takts utombordsmotor. Motorer med lägre effekt utgör störst antal av totala motorbeståndet. Den vanligaste motoreffekten på båtmotorer ligger inom intervallet 3,1-12 kW⁵, vilket motsvarar drygt 30 procent av alla båtmotorer. Sammanlagt finns över hälften av alla fritidsbåtsmotorer inom effektintervallet 1-20 kW i effekt [3].

Förbränningsgenererade emissioner eller avgaser från bilar är reglerade och kontrolleras på bilprovningen. Därmed upptäcks värden som överstiger vad som är tillåtet och kan åtgärdas [8]. I avgaskontrollen kontrolleras utsläpp av kolmonoxid, kolväten, kväveoxider och partiklar så kallade reglerade emissioner. Från och med 1 januari, 2005 har gränsvärden för avgasemissioner fastställts för fritidsbåtar [9]. EU:s Fritidsbåtdirektiv, 94/25/EG har fått tilläggsbestämmelser, som bygger på ett tillägg, 2003/44/EC. Förändringarna innebär bland annat att det nu finns gränsvärden för avgasutsläpp från fritidsbåtar. Beräkning av gränsvärden för reglerade avgasemissioner från fritidsbåtars motorer visas i tabell 3. Från och med 1 januari, 2006 började tillägget gälla för kompressionständningsmotorer och 4-taktsmotorer. Den 1 januari 2007 kommer det även gälla för 2-taktsmotorer [9].

Tabell 3
Koefficienter för att kunna beräkna gränsvärden för avgasutsläpp från fritidsbåtsmotorer.
Enligt Fritidsbåtdirektivets tillägg 2003/44/EC (Källa: [9])

<i>Motortyp</i>	<i>Kolmonoxid¹</i>			<i>Kolväten²</i>			<i>Kväveoxider</i>	<i>Partiklar</i>
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>n</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>n</i>	<i>NO_x</i>	<i>PT</i>
Tvåtaktsmotorer	150	600	1	30	100	0,75	10	Ej tillämpligt
Fyrtaktsmotorer	150	600	1	6	50	0,75	15	Ej tillämpligt
Kompressionständning	5	0	0	1,5	2	0,5	9,8	1

$$^1 CO = A + B/P_N^n$$

$$^2 HC = A + B/P_N^n$$

En motors gränsvärde för avgasemissioner i form av kolmonoxid och kolväten i enheten [g/kWh] kan beräknas med hjälp av tabell 3. A, B och n är konstanter, och P_N är motorns nominella effekt i kW [9]. Uträkningarna blir gränsvärden för så kallade reglerade emissioner till luften. Motortillverkare testar och kontrollerar nya motorer, så att avgasemissionerna inte överstiger gränsvärdena. För att exemplifiera hur tabell 3 används har en uträkning gjorts på de två äldre kompressionstända dieselmotorerna som använts i examensarbetet, se nedan.

<i>Motortyp</i>	<i>Gränsvärde kolmonoxid</i> <i>insättning av koefficienterna ger:</i>	<i>Gränsvärde kolväten</i> <i>insättning av koefficienterna ger:</i>
Volvo Penta MD1B 10 hk = 13,6 kW	CO = 5 g/kWh	HC = 2 g/kWh
Volvo Penta MD50 92 hk = 125 kW	CO = 5 g/kWh	HC = 1,7 g/kWh

⁵ hk = kW/0,7355.

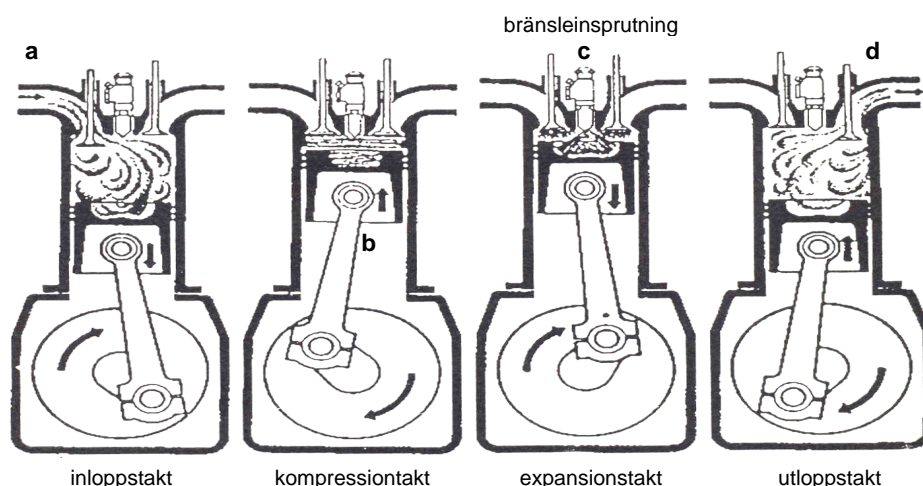
I examensarbetet har inga analyser utförts på de, enligt lag, reglerade avgasemissionerna. Fokus har istället varit på utsläpp av icke reglerade avgasemissioner, vilka innehåller bland annat PAH:er, aldehyder, ketoner, samt olika aromatiska kolväten.

2.2 DIESELMOTORN

Världens första dieselmotor konstruerades och provades under åren 1893-94. Motorn har fått sitt namn efter sin uppfinnare Rudolf Diesel (1858-1913). Rudolf Diesel hade för avsikt att dieselmotorn skulle kunna drivas med andra bränslen än dieselolja och därigenom få andra emissionsegenskaper. Alternativa drivmedel, som testades var bl.a. vegetabiliska och animaliska oljor [10]. I ett tal den 13 april 1912 yttrade Rudolf Diesel följande profetia:

”The use of vegetable oil for engine fuels may seem insignificant today, but such oils may become, in course of time, as important as petroleum and the coal-tar products of the present time” [10 p.].

Dieselmotorn är en förbränningsmotor med kompressionständning. Principen bygger på att bränslet självantänder på grund av kompressionsvärmens, det vill säga att den komprimerade luftens temperatur överstiger bränslets antändningstemperatur. Förbränningen fortsätter tills bränsleinsprutningen upphör. Figur 1 visar steg för steg dieselmotorns arbetscykel.



Figur 1 Dieselmotorns arbetscykel med inloppstakt, kompressionstakt, expansionstakt och utloppstakt (Källa: [11] sid 76)

Under **inloppstakten**, som är den första takt, rör sig motorkolven nedåt samtidigt som inloppsventilen (a) är öppen och luft sugns in i motorns cylinder. Då kolven nått det nedre vändläget och inloppsventilen (a) är stängd avslutas inloppstakten och **kompressionstakten** inleds. När kolven återigen rör sig uppåt (b) komprimeras den inneslutna luftmassan. Då kolven når sitt övre vändläge sprutas bränsle genom en spolport (c) in i cylindern och antänds i den heta komprimerade luften. Bränsle fortsättes att sprutas in under första delen av **expansionstakten**, härigenom hålls trycket till en början konstant. Efterhand som bränslet förbrukas sjunker trycket i takt med att kolven rör sig nedåt och volymen i cylindern ökar. Det är i expansionstakten, som arbetet sker. Genom den stora tryckskillnaden mellan kolvens över- och undersida pressas kolven nedåt och arbete i form av rörelseenergi avges via vevstaken

och vevaxlen. Då kolven för andra gången når det nedre vändläget är cylindern fylld av förbränningsprodukter. Dessa pressas ut genom utloppsventilen (d) under **utloppstakten** när kolven rör sig uppåt igen. Utloppstakten avslutas när kolven befinner sig i sitt övre vändläge. Kolvens rörelse kallas takt och den rör sig fyra takter under en cykel [11].

Vanligtvis är dieselmotorer turboöverladdade. Det innebär att man utnyttjar en del av energin i avgaserna för att höja mängden tillförd luft. Bränsleblandningen hos dieselmotorer har ett luftöverskott, $\lambda > 1$ (se tabell 4 för förklaring). Luftöverskottet är betydelsefullt för verkningsgraden (tabell 4) men ger också upphov till högre utsläpp av kväveoxider. Bränsleinsprutningen är viktigt och för att undvika ”knackning” (tabell 4) skall bränslemängden initialt vara liten och finfördelad. När sedan förbränningen startat kan en större mängd av bränslet tillföras. Stegvis insprutning av bränslet ger en nästan homogen blandning av luft och bränsle, vilket resulterar i hög förbränning. Därmed minskas utsläppen av oförbrända kolväten och partiklar [12].

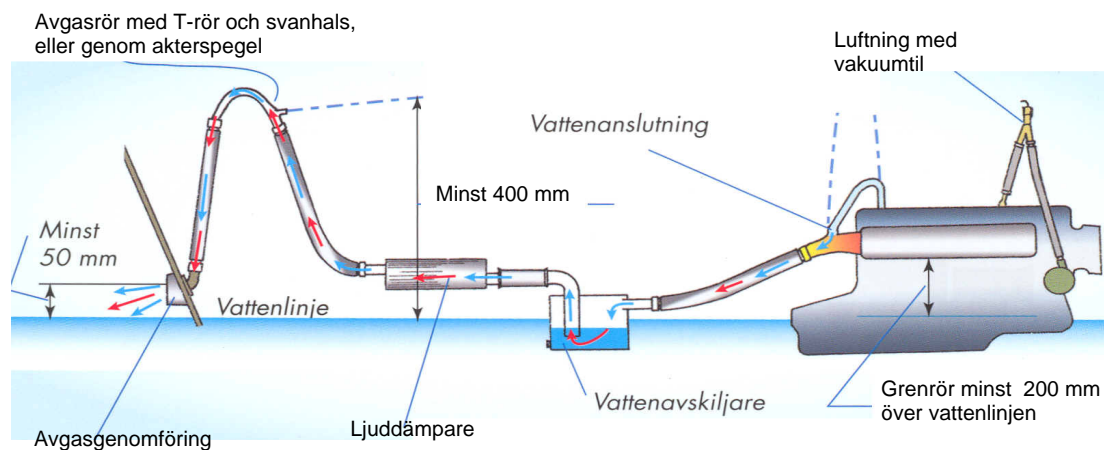
Tabell 4

Förklaring av begreppen lambda, verkningsgrad och knackning (Källa: [13])

Begrepp	Förklaring
Lambda, λ	Lambda är en siffra som visar hur mycket luft som finns i den förbrända bränsleblandningen. När Lambda är lika med 1 räcker luften precis för att fullständig förbränning ska ske. Alla värden över 1 betyder att det är luftöverskott. Bränsleluftblandningen kallas då mager. Är lambda under 1 räcker inte luften till för fullständig förbränning och bränsle/luftblandningen kallas fet.
Verkningsgrad	Verkningsgrad är en kvantitet som anger hur mycket av ett systems energi, som går att utvinna till användbart mekaniskt arbete, det vill säga verkningsgrad är ett mått på maskiners effektivitet med avseende på energiförbrukning. Anges mellan 0 -100 %. Vid förbränning förloras en del energi i de varma avgaserna. All värme motorn avger är energi förluster.
Knackning	Knackning kan uppstå då temperaturhöjningen som följd av kompressionen blir för stor i förhållande till bränslets förmåga att motstå självantändning. Vid självantändning i fel skede kan motorn skadas och verkningsgraden minskar.

De båtdieselmotorerna, som använts i examensarbetet arbetar enligt fyrtaktsprincipen. Avgassystemet på en båtdieselmotor skiljer sig från avgassystemet på en vanlig dieselmotor. Båtdieselmotorns varma avgaser blandas med kylvattnet, oftast sjövattnet, som värmeväxlats med kylvattnet i motorns slutna kylsystem. Avgaserna och kylvattnet går tillsammans ut genom avgasröret till recipienten, se figur 2. Avgasemissionerna kondenserar i vattnet och bildar små vätskedroppar varav en del stannar i vattenfasen och en del dunstar till luften. Enligt en undersökning från Bodensjön i Schweiz hävdas att ca 50 % av avgasemissionernas kolväteinhåll stannar i vattenfasen [14].

Båtdieselmotorns vanligaste avgassystem visas i figur 2. Avgaserna lämnar cylindern och samlas upp i grenröret, varifrån de direkt eller via ett turboaggregat fortsätter till avgasröret. Temperaturkyllning av avgaserna sker med sjövattnet innan de kommer till avgasröret. Avgaser och vatten fortsätter via vattenavskiljaren, ljuddämparen och svanhalsen och sedan ut i vattnet [15].

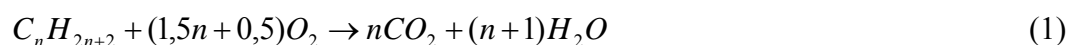


Figur 2 Båtdieselmotorns avgassystem (Källa: [15]sid 19)

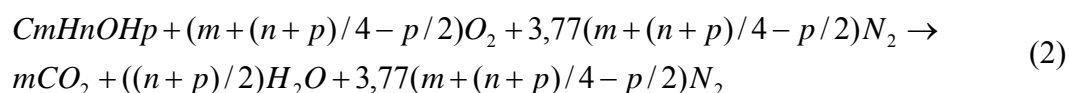
Vattenavskiljaren är en behållare som rymmer några liter vatten. Den har som uppgift att samla upp restvatten i systemet sedan motorn stängts av för att inte vatten ska rinna tillbaka in i motorn. När vattenavskiljaren börjar fyllas så trycks vattnet upp och ut genom avgasröret. Svanhalsen förhindrar att vatten kommer in utifrån [15].

2.2.1 Förbränning

Förbränning är en process där ett bränsle oxideras. Under oxidationen avges värme, samtidigt som restprodukter bildas [11]. I en ideal förbränning mellan bränsle och luft omvandlas all kemisk energi till termisk energi [11]. Stökiometriskt beskrivs den ideala förbränningen som att mängden oxidationsmedel är exakt det som behövs för att oxidera alla bränslemolekyler till koldioxid (CO_2) och vatten (H_2O). Reaktion (1) visar stökiometrin för den ideala förbränningen. De flesta förbränningsprocesser är inte ideala, vilket medför ofullständig förbränning och det är den största källan till dagens luftföroreningar [16].



En generell reaktion mellan ett kolväte, eller en alkohol och luft kan skrivas på följande sätt [11]:



m antalet kolatomer i bränslemolekylen

n antalet väteatomer i bränslemolekylen

p antalet OH molekyler i bränslemolekylen

Är p större eller lika med 1 är bränslet en alkohol. Ur reaktionsformel (2) kan avgassammansättningen av CO_2 , H_2O och N_2 härledas. Om bränslets värmevärde och elementens molvikter är kända kan det specifika utsläppet av CO_2 vid fullständig förbränning beräknas.

I tabell 5 visas exempel på utsläpp av CO₂ i gram (g) per bränslets energiinnehåll (MJ) samt i kilogram per liter bränsle beräknat från formel (2). Uträkningarna har gjorts med hjälp av kända molvikter och densitet för vardera bränslet [17]. Tyvärr kan inte specifika utsläpp av CO₂ för RME och FT-diesel redovisas i tabellen ty parametrarna *m* och *n* har inte funnits tillgängliga.

Tabell 5
Avgassammansättning och specifika utsläpp av CO₂ vid fullständig förbränning av diesel MK1 och diesel MK3. (Källa: [23])

Bränsle	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	% CO ₂	% H ₂ O	% N ₂	MJ/kg	g CO ₂ /MJ	kg CO ₂ /liter
Diesel MK1	12	25,2	0	12,8	13,5	73,7	43,2	72,1	2,54
Diesel MK3 (EU 2005)	12	23,3	0	13,2	12,8	74	42,9	73,4	2,63

Molvikter: C=12, H₂=2 och O₂=32

2.2.2 Ofullständig förbränning

Reaktion (2) är en förenklad beskrivning av kemin vid förbränning av kolväten och alkoholer. Förbränningen sker egentligen i flera steg [11,17]. I det första steget bildas vätgas (H₂) och kolmonoxid (CO), som i efterföljande steg oxideras till vatten (H₂O) och koldioxid (CO₂). En jämvikt mellan reaktanter och produkter kan uppstå om uppehållstiden i förbränningsrummet är tillräckligt lång.

Heterogeniteter i bränsleluftblandningen ger upphov till avvikelser i förbränningsprodukterna. I förbränningskammaren kan zoner med stort syreunderskott uppstå, vilket medför att den första oxidationen av bränslet blir ofullständig. Avgaserna kommer därmed att innehålla oförbränt eller partiellt förbränt bränsle. I extremt syrefattiga zoner kan sot (C) bildas enligt följande reaktion:



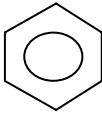

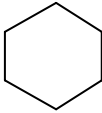
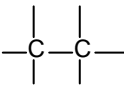
Varför sot bildas är inte helt fastställt, men undersökningar tyder på att bildningen sker via acetylen, C₂H₂, som bildar bensenringar (C₆H₆). Ringarna fogas sedan samman och polyaromatiska kolväten (PAH) uppstår. Genom kondensation⁶, där vätet lämnar molekylerna, uppstår ett kolskelett som utgör basen för partikelbildning och partikelutväxt [11,17].

2.2.3 Emissionskomponenter och effekter

Olika kolväten ger bränslet olika egenskaper. Bränslesammansättningen och bränslemolekylernas olika struktur är avgörande för vilka förbränningsprodukter som bildas [6]. I tabell 6 beskrivs huvudkolväten som finns i bränslen samt kolväten, som vanligen bildas vid förbränning.

⁶ Med kondenserad menas att de aromatiska ringarna har en sida gemensam.

Tabell 6
Struktur av huvudkolväten i bränslen och avgasemissioner (Källa: [6])

Förening	Struktur	Kommentar
Aromater		Omättade ringformiga kolväten, t ex bensen, C ₆ H ₆ . Aromater ger ett högt energiinnehåll, men har lågt cetantal ⁷ , vilket ger sämre tändning. Förbränningsprodukten innehåller ökad mängd av sot/partiklar och kväveoxider (NO _x). Aromater bidrar också till att både partiklar och gasformiga kolväten i avgaserna blir giftigare. Utgör ca 25 % av råoljan.
Alkener		Kedjeformade omättade kolväten med dubbel eller trippel bindningar. De har låga till måttliga cetantal, och kan endast i begränsad utsträckning användas i dieselolja.
Cykliska alkaner (naftener eller ringformade paraffiner)		Mättade ringformade kolväten som innehåller maximalt antal väteatomer, t ex cyklohexan C ₆ H ₁₂ . Ger ganska goda tekniska egenskaper till dieselolja, vilket medför relativt rena avgaser. Utgör ca 30-60 % av råoljan.
Alkaner (paraffiner)		Mättade stabila kolväten utan dubbel- eller trippelbindningar, t ex hexan C ₆ H ₁₄ . De ger de renaste dieselavgaserna, om de är raka eller lätt grenade och har ett högt cetantal. Utgör ca 30-70 % av råoljan.

Ämnens toxicitet beror mycket på deras struktur. Aromatiska kolväten är giftigare än naftenkolväten som är giftigare än paraffinkolväten. Små molekyler är i regel giftigare än större. Omättade kolväten är giftigare än mättade på grund av att de är mer reaktiva. Fettlösliga kolväten är giftigare än vattenlösliga [18]. Emissionskomponenter som bildas vid förbränning och deras miljö- och hälsoeffekter beskrivs kortfattat nedan.

Koldioxid (CO₂). CO₂ är en växthusgas och bidrar till klimateffekter om den har fossilt ursprung. Halten koldioxid i avgaserna avslöjar hur effektiv förbränningsprocessen är. Stor andel CO₂ i avgaserna indikerar på att motorn arbetar effektivt. Ett idealiskt värde på halten CO₂ anses vara kring 13-15 %, samt att halterna CO och HC är på eller nära noll och syrgas inom 1-3 % [13].

Ozon (O₃). O₃ och andra fotooxidanter i troposfären⁸ bildas genom kemiska reaktioner mellan olika luftföroreningar, flyktiga organiska ämnen och kväveoxider. Det ozon som förekommer i det allra lägsta skiktet, närmast markytan, kallas marknära ozon eller troposfäriskt ozon [19]. Problemen med marknära ozon är dels de episoderna med tillfälligt höga halter och dels de ökade halterna i bakgrundluften, eftersom höga halter är giftiga för både människa och djur. Ozon bidrar även till ökad växthuseffekt [19].

Kolväten (HC). HC är ett samlingsnamn för alla kolväteföreningar och kolväte-liknande föreningar i avgaser. Kolväten i avgasemissioner är resultat av oförbränt eller delvis förbränt bränsle vid ofullständig förbränning. Höga halter kolväten i avgaserna är ofta orsakat av felaktigt luft/bränsleförhållande. Andra orsaker kan vara motortekniska problem i tändsystemet. Höga HC nivåer är tecken på att förbränning eller efterbehandling av avgaserna (oxidation) fungerar dåligt ur teknisk synpunkt

⁷ Cetantal är ett mått på bränslets förmåga att självantända. Förklaras i tabell 7 sid 11.

⁸ Troposfären sträcker sig från marknivå upp till 10-12 km.

[13]. Mängden HC i avgaser är relaterat till bränslets sammansättning. Här finns de största fördelarna med alternativa bränslen som t ex RME och syntetiskt framställda bränslen. RME innehåller färre kolatomer per liter bränsle och alstrar på så vis mindre mängd kolväten i avgaserna. Syntetiska bränslen innehåller renare fraktioner av kolväten än konventionella bränslen vilket resulterar i mindre miljö och hälsofarliga kolväten i avgaserna. Bland kolvätena finns många föreningar, som på olika sätt är farliga ur hälsosynpunkt, till exempel irriterande ämnen som aldehyder och cancerframkallande föreningar såsom bensen. HC deltar i ozonbildningen [20].

Kolmonoxid (CO). CO bildas när syrgasnivån är för låg under förbränningen. Resultatet blir att det finns mer bränsle än vad som kan förbrukas med det syre som är tillgängligt [13]. CO är en växthusgas med större inverkan på klimatet än CO₂. Bildning av marknära ozon kan öka på grund av CO. CO är giftigt för människan, genom att det binder till hemoglobinet i de röda blodkropparna och därmed försämrar blodets syretransportförmåga [20].

Kväveoxider (NO_x). NO_x är ett samlingsnamn för kväveoxid (NO) och kvävedioxid (NO₂). Ungefär 80 % av luften vi andas består av kvävgas (N₂), övriga ca 20 % är främst syrgas (O₂). När en förbränningsmotor går förbrukar den syrgas och släpper ut kvävet som avgaser. Kväveoxider bildas när förbränningstemperaturen ökar. NO_x-föreningarna påverkar inte motorns gång. Däremot kan de tillsammans med oförbränt bränsle (HC), under vissa atmosfäriska förhållanden förorsaka så kallad fotokemisk smog. Under inverkan av solljus bildas fotokemisk smog, vilket är kväveoxider som tillsammans med luftens syre och bildar marknära ozon. Förekomst av NO_x och kolväten samtidigt i atmosfären höjer ozonhalten [20]. En del av lösningen för att minska emissionerna av NO_x från dieselmotorer har varit en anordning som kallas EGR-ventil (emission gas recirkulation). Eftersom NO_x bildas vid hög förbränningstemperatur recirkulerar man avgaserna tillbaka till förbränningskammaren i ett försök till att sänka temperaturen [13]. Andelen NO₂ är oftast relativt låg i avgaserna. I atmosfären oxideras NO till NO₂ och sedan vidare till salpetersyra (HNO₃) vilket har försurande och övergödande egenskaper. Salpetersyran kan oxidera svaveloxider (SO_x) till svavelsyra (H₂SO₄) vilket också bidrar till försurning.

Partikelemissioner. Partiklar i avgaser anses vara det material som kan uppsamlas på ett provtagningsfilter vid en maxtemperatur av 52°C. I partikelemissionerna kan det finnas flertal hälsofarliga och cancerframkallande ämnen däribland polyaromatiska kolväten (PAH). Fasta partiklar anses vara potentiellt hälsofarliga i höga koncentrationer. Den totala mängden är dock inte ett bra kriterium på hälsofarligheten. Partiklarnas giftighet beror i hög grad av bränslets giftighet. Den biologiska aktiviteten hos partiklarna kan variera kraftigt beroende på vilket bränsle som används. Partiklarnas storlek och storleksfördelning har avgörande hälsoeffekt [20].

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH). PAH är en stor grupp ämnen som har tre eller flera kondenserade aromatiska ringar med bensen som grundstruktur. PAH bildas när kol eller kolväten, t ex olika oljor, upphettas och en ofullständig förbränning sker. I förbränningsmotorer är de flesta ämnena i avgaserna PAH:er. Den biologiska påverkan av PAH beror på den plana strukturen hos molekylerna och dess förmåga att påverka DNA i cellkärnan [21]. Flertalet PAH:er har både hälsofarliga och miljöfarliga egenskaper och kan antingen vara akut toxiska, genotoxiska, cancerogena eller en kombination därav [4]. PAH:er är fettlösliga, oftast stabila och i en del fall bio-

ackumulerande. I vattenmiljön binds PAH oftast till partiklar som sedan sedimenterar och kan bli mycket långlivade [14]. Vattnekosystem nära utsläppskällor är mest utsatta. Många PAH:er ansamlas i ryggradslösa organismer i vattenmiljön och anrikas i näringskedjan. Musslor har svårt att bryta ner PAH vilket leder till att föreningarna ansamlas i musslor [21].

Aromater eller arener eller alkylbensener. Aromater är en grupp ämnen med bensen som grundstruktur. Generellt för aromatiska kolväten är att de kan ge nervskador vid hög exponering. Bensen är cancerframkallande och har också hög kronisk giftighet. Däremot har bensen relativt låg ozonbildande potential jämfört med substituerade aromatföreningar, vilket beror på bensenens lägre reaktivitet. Bensen är lättnedbrytbar i vatten och bioackumuleras därför troligen inte, men är dock giftig för vissa vattenorganismer. Toluen och xylener är exempel på alkylbensener, som är giftiga för vattenlevande organismer. De bioackumuleras ej i vattenmiljön och bryts ned till 100 % inom 10 dagar. Aktylerade aromater bidrar kraftigt till ozonbildningen på grund av deras höga reaktivitet. Generellt för ämnen i denna grupp gäller att bioackumulerbarhet är måttlig till hög och nedbrytbarheten minskar med ökad storlek och ökat antal förgreningar på molekylerna samt att alktylerade aromater är giftiga eller skadliga för vattenorganismer. [14].

Aldehyder. Aldehyder är i allmänhet irriterande på slemhinnor. Formaldehyd, acetaldehyd och akrolein är genotoxiska [19].

Ketoner. Många ketoner är irriterande för slemhinnor och ögon. Höga halter ger neurotoxiska effekter i form av huvudvärk och yrsel. Aceton har inga kända genotoxiska effekter [19].

2.2.4 Kriterier för miljöfarlighetsbedömning

För att avgöra om en förening är miljöbelastande och påverkar vattenlevande organismer används parametrar som bioackumulation (K_{ow}), nedbrytbarhet och toxicitet. I vattenmiljön anses ett ämne miljöfarligt om K_{ow} är större än 3, ämnet inte är lättnedbrytbart samt om toxicitetstest på olika organismer (fisk, kräftdjur, alger) visas ge effekt vid låga koncentrationer av ämnet ($\leq 0,1$ mg/l) [21]. Hur bra ett ämne kan bioackumuleras, det vill säga upptas i fettvävnader hos vattenlevande organismer, ges av fördelningskonstanten oktanol-vatten (K_{ow}) [21]. Ju högre fördelningskonstanten är desto mer benäget är ämnet att ansamlas i fettvävnader [4]. Naftalen och fenantren har hög förmåga att bioackumuleras i fettvävnaden hos vattenlevande organismer.

Tabell 7
Bioackumulation, nedbrytbarhet, och riskfraser för olika ämnen i vattenmiljön.
(Källa: [21])

Ämnesgrupp (ämne)	Log K_{ow}	Nedbrytbarhet	Riskfraser
PAH (naftalen)	3,37	Kan bli mycket långlivade i vattenmiljön	R 50 + R 53
PAH (fenantren)	4,57	Kan bli mycket långlivade i vattenmiljön	R 50 + R 53
Aromter (bensen)	2,13	Bryts ned relativt snabbt	R 51 + R 53
Alkylbensen (toluen)	3,05	Bryts ned relativt snabbt	R 51 + R 53
Alkylbensen (etylbenzen)	3,6	100 % efter 10 dagar i havsvatten	R 51 + R 53
Alkylbesen (p-xylene)	3,18	Aerobt i vatten 100 % efter 7-12 dagar	R 51 + R 53
Ketoner (acetone)	-	Bryts ned relativt snabbt	R 52 + R 53
Aldehyder (formaldehyd)	-	Bryts ned relativt snabbt	R 51 + R 53

R 50 Mycket giftigt för vattenlevande organismer, R 51 Giftigt för vattenorganismer,

R 52 Skadligt för vattenorganismer, R 53 Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

2.3 BRÄNSLEN

Bränslets sammansättning spelar en viktig roll för en motors funktion, livslängd och emissionsbildning. I dieselmotorn sprutas bränslet direkt in i förbränningskammaren och antänds av kompressionsvärmen. Självantändningsegenskaperna relaterar till bränslets sammansättning. Till exempel har långa raka kolvätekedjor lägre självantändningstemperatur än korta eller ringformade. Marknadsbränslen måste uppfylla vissa tekniska krav för att uppnå specificerad prestanda beträffande effekt och bränsleekonomi, samt gränsvärden enligt lag gällande avgasemissioner [22]. Tabell 8 beskriver de vanligaste tekniska kraven som är reglerade i standarder.

Tabell 8

Beskrivning av tekniska egenskaper hos bränslen, som är reglerade i standarder [22].

<i>Egenskap</i>	<i>Beskrivning</i>
Tändvillighet	Bränslets förmåga att lätt självantända uttrycks som cetantal eller cetanindex och anges på en skala från 0 till 100. Ett högt cetantal innebär snabbare antändning. Normalt cetantal ligger omkring 50. Kolväten med högt cetantal är långa och raka samt saknar dubbelbindningar [11]. Bränslets cetantal bestäms i en speciell provmotor. Provbränslets självantändningsegenskaper jämförs med en blandning bestående av cetan ($C_{16}H_{34}$) och α -metyl-naftylamin. Den procentuella volymandelen cetan i blandningen, som ger samma självantändningsegenskaper som provbränslet, utgör bränslets cetantal [11]. Kort tändfördröjning (högt cetantal) är viktigt för att er hålla låga emissioner, vilket är särskilt angeläget för lågemissionsmotorer. Vid lågt cetantal (40-43) ökar emission av kolväten (lukt), kväveoxider och partiklar. Vidare höjs motorljudet och motorns förmåga att starta försämras avsevärt. Rekommendationer från Volvo Penta är att cetantalet ska vara över 45 för tekniska egenskaper och över 53 med hänsyn till emissioner [22].
Svavelhalt	Svavel i dieselolja ger dieselavgaser med svaveloxider SO_2 och SO_3 . Svavelhalten i bränslet bör vara så låg som möjligt. Under förbränningen oxideras svavlet till svaveldioxid (SO_2), som kommer ut i atmosfären via avgaserna. Vidare reagerar SO_2 till svavelsyra H_2SO_4 , vilket bidrar till försurning. Partikelutsläppen ökar dessutom med ökad svavelhalt i bränslet [22]. Kolväten som innehåller svavel ger inget positivt tekniskt, men det kostar att ta bort dem från dieseloljan [10].
Densitet och viskositet	De flesta oljor har en densitet av $800-1000 \text{ kg/m}^3$. Densitet är ett vanligt indirekt mått på energiinnehållet i drivmedlet och därmed kopplat till motoreffekt och prestanda. Viskositet ⁹ är ett mått på oljans trögflytenhet eller dess inre friktion vid rörelse. Viskositeten är starkt temperaturberoende, låg temperatur ger hög viskositet, dvs. trögflytande olja [18]. Hög viskositet kan påverka avgasemissionerna negativt och kan förkorta insprutningsutrustningens livslängd [22].
Köldegenskaper	Bränslets köldtålighet uttrycks i grumlingspunkt (cloud point) och filterbarhet (cold filter plugging point, CFPP) i kyla. Filterbarheten är den lägsta temperatur som bränslet kan ha utan att utfällning av paraffin blockerar filtret. Raka kolvätekedjor, så kallade paraffiner, har de sämsta köldegenskaperna och ringformade kolväten de bästa. Dieselbränslets gällande köldkrav specificeras i de nationella standarderna. Kraven kan variera i olika geografiska regioner och under olika årtider. Oljebolagen är ansvariga för att köldegenskaperna är tillräckligt goda året om [6]. Vid kyla kan olöst vatten frysa och blockera bränsletillförseln [22]. Vatten och partiklar orsakar korrosion och slitage på insprutningsutrustningen. Vatten underlättar tillväxt av bakterier och svampar, vilket gör att filter sätt igen.

⁹ Enheten är oftast Stokes eller centistokes ($1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$), vilket är den kinematiska viskositeten (dynamisk viskositet/densitet)

2.3.1 Dieselolja

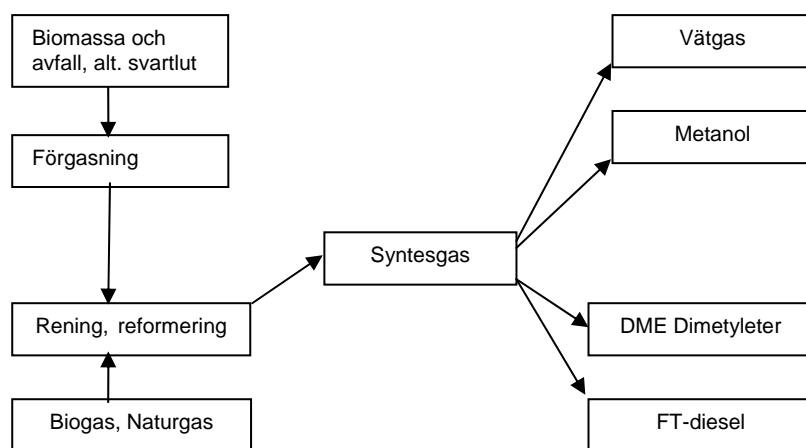
Dieselolja framställs vid raffinering av råolja. Vid raffinering uppdelas råoljans olika komponenter efter sina respektive kokpunkter. Olika råoljor ger olika utbyte av fraktionerna bensin, fotogen, diesel, eldningsolja osv. Raffinering kan ske vid atmosfärstryck eller vid sänkt tryck, vaccumdestillation, och med olika tillsatser och katalysatorer. Vid krackning bryts råoljans kolkedjor isär och nya fraktioner kan utvinnas [18].

Dieselolja består huvudsakligen av kolvätekedjor uppbyggda av mellan 10 till 22 kolatomer. Kolväten med högre antal kolatomer är ej lämpliga på grund av risk för vaxbildning [11]. Kolvätekedjornas utseende och längd påverkar dieseloljans smält- och stelningpunkt, samt hur bränslet fungerar vid olika temperaturer. Kolväten i dieseloljan måste uppfylla vissa tekniska krav för att kunna fungera bra i en dieselmotor [6].

2.3.2 FT-diesel

FT-diesel (Fischer-Tropsch) framställs syntetiskt ur syntesgas. FT-diesel representerar ett ”släktnamn” för olika syntetiska dieselprodukter snarare än en bestämd diesel-specifikation. Potentiellt finns det ett oändligt antal varianter av syntetisk diesel, som var och en har unik bränsle specifikation [24].

Syntesgas består främst av vätgas (H_2) och kolmonoxid (CO), och kan framställas genom förgasning/reformering av fossil råvara så som kol, olja och naturgas. Syntesgas kan även framställas genom förgasning av biomassa eller av olika slags avfallsbränslen, vilka sedan renas till syntesgas och benämnes biosyntesgas, se figur 3. Från syntesgasen kan bland annat drivmedel som metanol, dimetyleter (DME), syntetiseras [23].



Figur 3 Syntesgas framställd från olika källor, samt produkter som kan framställas från syntesgas. (Källa: [7])

Namnet FT-diesel härstammar från två tyska kemister, Franz Fischer och Hans Tropsch, som 1926 tog patent på en metod att framställa långa kolvätekedjor (paraffiner) ur syntesgas under inverkan av en järnkatalysator [25]. I Fischer-Tropsch syntesen reagerar en mol CO -gas med två mol H_2 -gas. Vanligtvis används järn eller kobolt som katalysator och reaktionen sker under tryck och värme. Produkten blir långa kolvätekedjor och en mol vatten per mol kolenhet. Ungefär 20 % av den

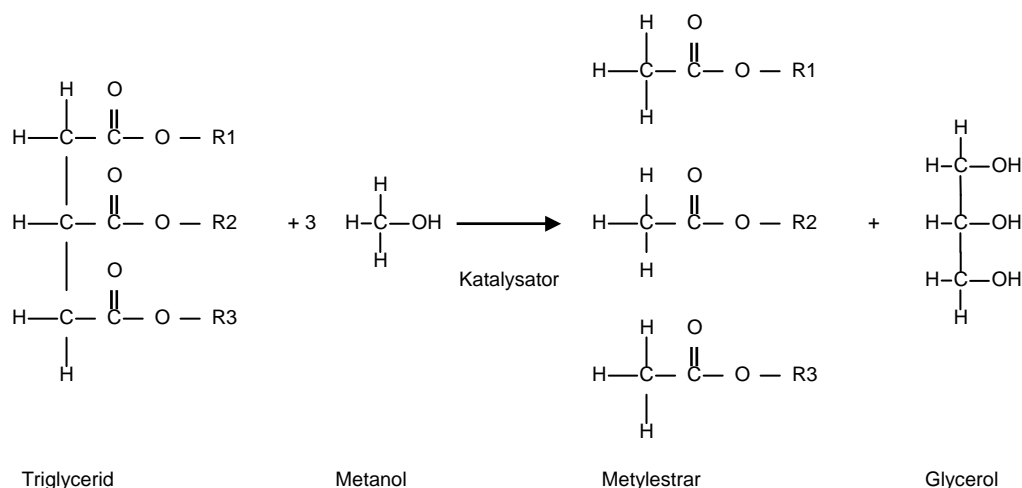
kemiska energin övergår till värme i den exotermiska¹⁰ reaktionen. Vid polymerisationen i reaktorn bildas olika fraktioner av produkter allt från kolväten i gasform (C₁-C₄) till nafta (C₅-C₁₁), diesel (C₁₂-C₂₀) och vaxer (>C₂₀). Fördelningen av produkterna beror på vilken katalysator som används samt vilket tryck, temperatur och uppehållstid som valts under syntesen [7].

Vanligtvis väljs ett tryck på 25-30 bar för syntesprocessen. Beroende på önskade slutprodukter tillämpar man lågtemperatur-Fischer-Tropsch (LTFT), med ett temperaturintervall på 150-240°C, eller högtemperatur-Fischer-Tropsch (HTFT), 300-370°C. Ur LTFT-syntesen erhålls långa kolvätekedjor och ur HTFT fås lättare kolväten. Lägre investeringskostnader samt en ökad efterfrågan av renare dieselbränslen har lett till ett ökat intresse för LTFT. Utbytet av olika fraktioner av syntesen benämns vanligtvis med ett alfavärde från 0 till 1. För en särskild katalysator bestäms alfavärdet mestadels av temperaturen. Det möjliga dieselutbytet ligger kring 30-40 % och sker vid $\alpha = 0.89$. En möjlighet att öka utbytet är att styra alfavärdet mot 1 varmed ca 70 % fås som tyngre vaxer. Vaxerna kan sedan krackas med vätgas till lättare fraktioner och därmed öka dieselutbytet till ca 80 % [7].

2.3.3 Rapsmetylester, RME

Rapsmetylester (RME), är rapsolja som omförestrats med metanol, se figur 4. Omförestringen sker oftast med natriumhydroxid (NaOH) eller kaliumhydroxid (KOH) som katalysator. Produkten blir rapsmetylestrar och glycerol.

Vid omförestring av fetter, till exempel rapsolja, ”byts” glycerol ut mot en lättare alkohol oftast metanol. Bindningarna mellan de tre grenarna i triglyceridmolekylen bryts då, vilket ger en bränsleblandning med lägre viskositet och mer gynnsamma bränsleegenskaper för dieselmotorer [23], se figur 4.



Figur 4. Omförestring av triglycerid med metanol ger produkterna metylestrar samt glycerol. (Källa: [10])

Vegetabiliska oljors höga viskositet beror på den grenade strukturen på triglyceridmolekylen. Problem som vållas av oljor med hög viskositet kan lösas genom att bygga

¹⁰ Exoterm: avger värme vid kemisk reaktion

om dieselmotorn och bränslesystemet. Istället för att bygga om motorerna är det enklare att ändra bränslet genom omförestning [10].

Produktion av RME sker satsvis vid en temperatur av 45 °C. Efter reaktionen får satsen sedimentera i 12 h. På grund av densitetsskillnad separeras RME och glycerol. Glycerol sjunker och tas ut från botten av reaktorn. Rapsmetylester tas från toppen av reaktorn. RME:n tvättas med vatten, som avlägsnar katalysatorn samt glycerol- och metanolrester [10]. Biprodukten glycerol är en sirapslik, färglös, vattenlöslig vätska med distinkt söt smak och finns tex i hostmedicin. Glycerol har mjukgörande egenskaper, vilket gör den användbar till tvål och rakningsprodukter [26].

Tillgången av raps som råvara är begränsad. För att uppfylla EUs biodrivmedelsdirektiv [27] om en årlig ökning av procentuell inblandning av förnybart bränsle i konventionella bränslen, måste produktionen av råmaterial öka. Standarden SS-EN 14214 för biodiesel (FAME) specificerar därför inte vilket råmaterial som ska användas utan ger specifikationer på det färdiga drivmedlet istället [27].

2.3.4 Jämförelse av FT-diesel, RME och MK1

Bränslenas tekniska krav och kvalitet kan skilja sig åt i olika länder. De största och mest accepterade standarderna är EU-ländernas standard, EN 590 och den amerikanska standarden, ASTM D 975 No 1-D, 2-D. De framtagna standarderna är minimikrav för marknadsbränslen och oftast framtagna i samarbete mellan oljebolagen och bilindustrin [27]. God kvalitet av drivmedlen försäkras av standarder. I Tabell 9 visar olika dieselbränslekvaliteter såsom: standard SS 15 54 35 för diesel MK1 (under uppdatering) och diesel MK1 från OKQ8 som användes i projektet, standard SS-EN 142 14 för FAME, OKQ8 standard för RME och amerikansk standard, ASTM D975-01, för FT-diesel av varumärket Ecopar[®] från Ecopar AB.

Tabell 9
Dieselbränslekvalitet från 1 augusti, 2006 (Källa: [5], [6] [28] [29])

<i>Egenskaper</i>	<i>Diesel MK1</i>	<i>OKQ8</i>	<i>FAME</i>	<i>OKQ8</i>	<i>FT-diesel</i>
	SS 15 54 35	<i>Diesel MK1</i>	SS-EN	<i>RME</i>	ASTM
	SS EN-590	SS 15 54 35	14214	SS-EN	D975-01
	(Under uppdatering)			14214	
Cetantal	min 50	52	min 48	49	51
Densitet vid 15°C, kg/m ³	800 - 820	815	860-900	878	800
Viskositet vid 40°C, cSt	1,7-3,5	1,9	3,50-5,00	4,5	2,60 – 4,00
Kokpunktsintervall, °C	180-320	180-285	280-350	195-350	220-360
Filterbarhet i kyla, °C	-32	-38	max -5	-15/-20	-32
Energiinnehåll, MJ/kg	43	43	38	38	-
Aromathalt,max vol-%	5	4	-	-	0,5
PAH, max vol-%	Inte mätbar	Inte mätbar	-	-	-
PAH, max vikt-%	-	-	-	-	-
Svavel, max mg/kg	10	1	10	5	4
FAME ^a , max vol-%	5	-	-	-	-

^a Fettsyrametylestrarna skall uppfylla kraven i Svensk Standard SS-EN 14214, utgåva 1 eller motsvarande.

FT-diesel är uppbyggt av långa kedjor av mättade kolväten, i huvudsak 99 % alkaner, C10-C24, raka och grenade [7] samt alkylerade 1-naftener. FT-diesel har goda tändegenskaper, mycket lågt innehåll av aromatiska kolväten och svavel. Denna bränslesammansättning ger upphov till renare dieselavgaser än diesel MK1 [24,30]. Den FT-

diesel som är testad i examensarbetet har lika bra koldgenskaper som diesel MK1. Tyvärr gäller det inte generellt för FT-dieslar.

RME utgörs av minst 96,5 % metylestrar. RME innehåller nästintill inga aromater, eller polyaromatiska kolväten och har lågt svavelinnehåll. Ren RME kan stelna redan vid -15°C och är därför känslig för extrem kyla. För att lösa det problemet tillsätts vinteradditiv som gör att RME:n stelnar vid -21°C istället [28]. För att köra en dieselmotor på ren RME eller FAME krävs ett uttryckligt godkännande från motortillverkaren. När det gäller inblandning upp till 5 % av biodiesel, är det ingen skillnad för motorn jämfört med konventionell diesel [6]. Lagringstid för RME är max sex månader därför rekommenderas rådgivning från leverantör innan RME används i fritidsbåtar [28]. På grund av lagringstiden kommer inte oljebolagen i Sverige distribuera diesel MK1 med inblandning av 5 % RME till sjöstationer [29].

I Diesel MK1 är kolvätekedjan uppbyggd av 10 och 17 kolatomer (C10-C17). MK1 består av 50-70 % paraffiner, 30-45 % naftener och 3-5 % aromater. Diesel MK1 har goda koldgenskaper vilket regleras av oljebolagen [6].

2.5 TIDIGARE UNDERSÖKNINGAR AV FT-DIESEL, RME OCH MK1

2.5.1 FT-diesel

Ur förbränningssynpunkt har FT-diesel goda egenskaper, vilket indikeras av låg tändfördröjning, något långsammare och jämnare förbränning än konventionell diesel, goda smörjegenskaper och lågt svavelinnehåll [30]. FT-diesel har i tidigare undersökningar, både i laboratorium och på olika fordonsmotorer, visat sig ge minskade utsläpp av reglerade emissioner av, NO_x , HC, CO, CO_2 även uppkomsten av partiklar minskade avsevärt [24,30]. I undersökningarna har FT-diesel jämförts med konventionell diesel MK1. Olika procenthalter av FT-diesel i MK1 har testats och utsläppen av reglerade emissioner minskade i samtliga fall [24]. Gemensamma slutsatser från tidigare undersökningar är att ett renare bränsle ger renare avgaser.

Oreglerade emissioner från avgaser innefattar som nämnts tidigare bland annat PAH:er, aldehyder, ketoner, alkener och bensen. I en undersökning där FT-diesel jämförts med diesel MK1 i olika fordon (bussar, taxibilar, traktorer, arbetsfordon) har FT-diesel visat ge övervägande lägre halter av oreglerade emissioner jämfört med diesel MK1 [32,33]. En annan undersökning gjord i testbänk på tre dieselmotorer, som används i traktorer och tunga arbetsfordon, påvisade FT-diesel lägre emissioner av bensen jämfört med MK1, men dock högre emissioner av propen. I samma undersökning uppvisade FT-diesel betydligt lägre halter av PAH:er än diesel MK1 [33].

2.5.2 Rapsmetylester, RME

Tidigare undersökningar med dieselmotorer visar att RME, som inblandningskomponent i konventionell diesel, det vill säga biodiesel, fungerar lika bra som diesel MK1 utan att någon konvertering behövs [34]. För att använda ren RME i en dieselmotor bör emellertid gummi och packningar i bränslesystemet vara anpassade för RME. Avgasemissioner från biodiesel i de flesta fall påvisat lägre halter reglerade emissioner än MK1, dock påvisades förhöjda halter av NO_x [35,36]. Fördelar med biodiesel är att biobränsle produceras från förnybara källor, att bränslet anses vara koldioxidneutralt, samt att det kan erhållas från olika råvaror överallt i världen [34].

En studie gjord på oreglerade emissioner visade upp till tio gånger högre halter av bensen och kolväten med ozonbildande potential vid förbränning av RME jämfört med diesel MK1 [37]. Experimentet utfördes i en mindre reaktor med en förbrännings-temperatur på 550°C och resultatet analyserades med hjälp av GC/MS-screening [37]. Studien har fått kritik för att man gått ut med resultaten så starkt, trots att de inte är baserade på förbränning i en riktig dieselmotor [38]. En senare studie gjordes för att undersöka ovanstående resultat. Samma bränslen användes men med en modern dieselmotor istället. Förbränningsprodukterna analyserades med samma metod och resultatet blev att RME gav lägre halter av samtliga oreglerade avgasemissioner jämfört med diesel MK1 [38]. Dessa två studier tillsammans understryker att förbränningstemperaturen är betydelsefull och kanske till och med avgörande för vilka förbränningsprodukter som bildas.

2.5.3 Ekotoxikologiska undersökningar

I en undersökning av oförbränd FT-diesel och diesel MK1 påverkan på fiskembryon hos Sebrafisk *Danio rerio* visar resultaten att FT-diesel inte har någon påverkan på överlevnaden hos ynglen och ingen effekt på kläckningstiden eller andelen deform-erade yngel. Diesel MK1 gav upphov till förlängda kläckningstider och förhöjda def-ormationsfrekvenser hos ynglen [39].

2.6 NEDBRYTNINGSPROCESSER AV OLJEPRODUKTER

Förändringsprocesser som påverkar oljeprodukter vid spill är avdunstning, löslighet, emulgering, biologisknedbrytning, fotooxidation samt sedimentation [18]. FT-diesel anses vara biologiskt nedbrytbar och vid plusgrader avdunstar produkten från marken och vatten [5]. Biodiesel, som är helt framställt av vegetabiliska eller animaliska oljor, är lätt biologiskt nedbrytbara enligt ISO 7828-1984 (E) [28]. Produkterna är klassade som oljor vilket medför att de inte är ofarliga vid spill, trots att de anses biologiskt nedbrytbara. Nedan beskrivs de olika processerna kortfattat.

Avdunstning. Avdunstning förändrar oljans egenskaper och minskar spillens volym. Avdunstningen påskyndas av hög temperatur och vind. Diesel MK1, FT-diesel och RME, vars densitet är lättare än vatten, lägger sig som ett skikt på en vattenyta och avdunstning sker relativt snabbt. En halvering av spillvolymen under första dygnet kan förväntas, även vid låga temperaturer, om skiktet är tunt [18]. Alkaner avdunstar relativt snabbt till luft.

Löslighet. Olja har generellt sett låg vattenlöslighet. Dock kan vissa oljeprodukter innehålla vattenlösliga komponenter. Långtidsverkande oxidationsprocesser och biologiska nedbrytningsprocesser kan ge upphov till vattenlösliga komponenter. De vattenlösliga komponenterna har i många fall toxiska effekter [18]. Aromatiska kolväten har högre vattenlöslighet än alkaner och ger större upptag i och allvarligare effekter på vattenlevande organismer [31].

Emulgering. Emulgering innebär att en vätska finfördelas i form av små droppar i en annan vätska. Vid oljeutsläpp i vatten fördelas oljan antingen som droppar i vattnet, vilket benämnes naturlig dispergering, eller så blandas vattendroppar in i oljan, vilket kallas moussebildning. Båda emulsionerna gynnas av kraftiga vågrörelser och om-blandning. Vid naturlig dispergering ökar oljans totala kontaktyta mot vattnet vilket också påskyndar förändrings- och nedbrytningsprocesser såsom löslighet, oxidation och bakteriell nedbrytning. Moussebildning som innehåller höga halter av vatten är

ofta mycket stabila. Övriga förändrings- och nedbrytningsprocesser bromsas upp då oljan bildat stabila vatten-i-olja emulsioner eftersom oljan exponerar en relativt mindre yta mot luften och omgivande vatten [18].

Biologisk nedbrytning. Naturligt förekommande mikroorganismer i havet och i sjövattnen har förmågan att bryta ned olika petroleumkolväten till enklare kolväten eller koldioxid och vatten. Nedbrytningshastigheten är beroende av temperatur, tillgång till syre och närsalter. Biologisk nedbrytning sker främst på oljans lättare beståndsdelar. Olja som förändrats genom biologiska processer får högre densitet och kan sjunka till botten. Begränsad syretillgång på botten leder till att fortsatt biologisk nedbrytning av oljan avtar eller upphör [18].

Fotooxidation. Kolvätena kan reagera med hydroxylradikaler och syre i luften. En sådan oxidationsprocess påskyndas av ultraviolett ljus -solsken och kallas fotooxidation. Bildade föreningar från oxidationsprocessen är mer vattenlösliga än ursprungskolvätet, samt är ur miljösynpunkt ofta mer giftiga. Tunna oljeskikt oxideras snabbare [18].

Sedimentation. Förändringsprocesser kan leda till att oljans densitet ökar och om den överskrider vattnets densitet så sjunker den till botten. Inblandning av sand eller andra partiklar kan också leda till att oljepartiklar sedimenterar [18].

3. MATERIAL OCH METOD

Vid provtagning 1 användes en segelbåt på 27 fot och 3,5 ton med en inombordsmotor på 10 hk. Vid provtagning 2 användes en salongsbåt på ca 50 fot och 13,5 ton med en inombordsmotor på 92 hk. De båda båtarna har hemmahamn på Tyresö i Stockholms skärgård och provtagningen skedde utanför Tyresöbåtklubb samt Tyresövarvet.

Provtagning av avgasvatten skedde vid två olika tillfällen. Avgasvatten från tomgångskörning antogs vara mest förorenat, eftersom motorn arbetar med sämst förbränning vid låga varvtal. Likaså är det mest i grunda vikar och hamnar som båtar ligger för tomgång och utsläppen medför en lokal påverkan. Vid marschfart sker den bästa förbränningen och utsläppen sker oftast på djupare vatten med högre omblandning och stor utspädning. Med ovanstående argument skickades endast avgasvattnet från tomgångskörning in på kemisk analys. Ekotoxikologiska undersökningen gjordes också på avgasvatten från tomgångskörning.

3.1 PROVTAGNING AVGASBLANDAT KYLVATTEN

Vid provtagning 1 testkördes ett flertal bränsleblandningar. Avgasblandat kylvatten samlades upp från både marschfart och tomgång. Endast avgasvatten från tomgångskörning med diesel MK1 skickades in på analys. Detta för att undersöka om avgasvattnet innehöll tillräckligt höga halter för vidare undersökningar. Tomgångsprover från tre olika bränslen undersöktes med avseende på akut toxicitetstest.

Vid provtagning 2 testkördes tre olika bränslen och avgasvatten från tomgångskörning samlades in. Allt avgasvatten skickades in för kemisk analys, samt testades ekotoxikologiskt med avseende på akut toxicitet.

3.1.1 Bränslen

Vid provtagning 1 testades sex olika bränsleblandningar. Diesel MK1 var av standard SS15 54 35 och inhandlades i maj 2006 på OKQ8 i Tyresö. RME var av standard FAME SS-EN 14214 även den inhandlad på OKQ8 i Tyresö. FT-diesel var av varumärket Ecopar[®] och tillhandahölls av Ecopar AB genom Sven Johansson olje AB i Uppsala, vilket är det enda stället i Sverige där FT-diesel säljs på pump. Ecopar[®] uppfyller amerikansk standard ASTM D975-01 och EU 590. De olika procentblandningarna tillreddes manuellt genom att blanda bränslena till respektive koncentrationer på laboratorium. Följande bränslen och bränsleblandningar testades:

- Diesel MK1
- Diesel MK1 med 10 % RME
- FT- diesel
- FT-diesel med 5 % RME
- FT-diesel med 20 % RME
- 100 % RME

Vid provtagning 2 testades två olika bränslen och en bränsleblandning:

- Diesel MK1
- FT-diesel
- FT-diesel med 20 % RME

Diesel MK1 inhandlades i juni 2006 på OKQ8 i Tyresö och var av standard SS 15 54 35. FT-diesel av varumärket Ecopoar[®] från Ecopar AB och blandningen FT-diesel med 20 % RME var Ecopar[®] blandad med RME inhandlad från OKQ8 i Tyresö. Procentblandningen tillreddes manuellt på laboratorium.

För att inte riskera motorn testades inte 100 % RME vid provtagning 2. Istället valdes att testa en 20 % inblandning av RME i FT-diesel. FT-diesel är renare än diesel MK1 och därför antogs den blandningen ge tydligare skillnader i jämförelsen mellan diesel MK1, FT-diesel och RME.

3.1.2 Motorer

Motorn som användes vid provtagning 1 var en Volvo Penta MD1B 10hk från 1974. Vid provtagning 2 var motorn en Volvo Penta MD50 92hk från 1985. Valet av motorer har gjorts för att representera fritidsbåtarnas äldre motorpark, som fortfarande är i bruk. I tabell 10 visas tekniska data på de båda motorerna.

Kylvattenflödet mättes manuellt med hink och tidtagning. Flödesmätningen upprepades tre gånger och ett medelvärde räknades ut. Ett medelkylvattenflöde anges därför i tabell 10. Kylvattenflödet har använts vid beräkningar av utsläppsmängder för att kunna jämföra motorerna med varandra.

Tabell 10
Tekniskadata på provmotorerna

<i>Volvo Penta Marin Diesel</i> <i>4 taktmotor, typ MD 1B 10 hk</i>		<i>Volvo Penta Marin diesel</i> <i>4 taktmotor, typ MD 50 92 hk</i>	
Medelkylvattenflöde provmotor 1	4,8 l/min = 288 l/h	Medelkylvattenflöde provmotor 2	28 l/min = 1680 l/h
Antal cylindrar	1	Antal cylindrar	6
Max output [hk vid max v/min]	10/2500	Max output [hk vid max v/min]	92/2500
Tomgång [v/min]	600	Tomgång [v/min]	600
Effekt vid 600 v/min [kW]	1,6	Effekt vid 600 v/min [kW]	14,7
Kapacitet [liter]	0,56	Kapacitet [liter]	5,13

I rapporten kommer provtagning med motor MD 1B, 10 hk refereras till provtagning 1 och provtagning med motor MD 50, 92 hk till provtagning 2.

3.1.3 Provtagning

Vid provtagning 1 kontrollerades mängden förbrukat bränsle genom att provbränslet tillfördes motorn från en extern bränslekälla. En 2000 ml mätcylinder i glas med en ingjuten glasnippel i botten användes (bild 1a). På nippeln kopplades en bränsleslang försedd med stoppkran. Andra ändan av slangen kopplades direkt till motorn och ej via bränsletanken. För att underlätta uppsamling av avgasvattnet förlängdes den befintliga avgasslangen 1,5 m (bild 1b). Avgasslangen kunde då dras upp i sittbrunnen och fästas ut över relingen. På så sätt kunde det avgasblandade kylvattnet lättare samlas upp i glasbägare (bild 1c). Vattnet hölls direkt över i olika provtagnings-

flaskor som toppfylldes. Till de vattenprover som skulle skickas på kemisk analys användes 1 liters glasflaskor (bild 1d). Under provtagningen togs 8 liter avgasblandat kylvatten, vars temperatur och salthalt registrerades. Vid varje provtagnings början och slut kontrollerades bränslenivån i mätcy lindern och bränsleåtgången räknades ut.

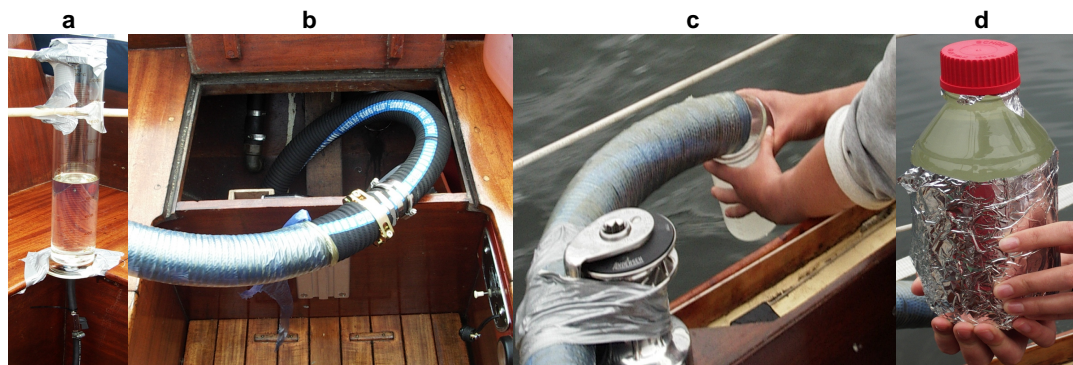


Bild 1. Mätcy lindern med bränsle (a), förlängning av avgasslang (b), uppsamling av avgasvattnet (c), toppfyllda 1 liters glasflaskor (d).

Bränslebyte utfördes genom att motorn fick gå med bränslekranen stängd tills motorn nästan stannade. Under tiden tappades det föregående bränslet ut och mätcy lindern sköljdes med det nästkommande provbränslet. Nytt bränsle fylldes på i cylindern, och bränslekranen öppnades. Efter att motorn körts i ca 5 minuter med det nya bränslet började provtagningen. Tidtagning påbörjades och bränslenivån i mätcy lindern avlästes. En provtagning tog ca 20 minuter.

I provtagning 2 användes plastdunkar i polyeten som extern bränsletank. Detta eftersom provmotor 2 är en större motor och förbrukar betydligt mer bränsle. En provtagning tog ca 10 minuter och 8 liter avgasvatten samlades in. I övrigt kan provtagningsförfarandet liknas med det beskrivet för provtagning 1.

3.1.4 Analysmetoder

Proverna från båda provtagningarna förvarades i kylrum tills de skickades till Analytica AB. Provvattnet analyserades med avseende på: volatila och semivolatila föreningar, aldehyder och ketoner. Analysmetoderna som använts av Analytica AB visas i tabell 11.

Tabell 11

Metoder vid analys av avgasvatten (Källa: Analytica AB)

<i>Semivolatila föreningar</i>	<i>Volatila föreningar</i>	<i>Aldehyder</i>	<i>Ketoner</i>
GC/MS-screening, proven extaherades vid två olika pH (pH≤2 och pH>= 10). Det kombinerade extraktet torkas med natrium sulfat, indunstas till mindre volym och analyseras med GC/MS-TIC	GC/MS-screening	Mätning utförs med head space GC-FID	Mätning utförs med HPLC DAD

GC/MS: Gaskromatografi/Masspektrometri

TIC: Total Ion Chromatography

GC-FID: Gaskromatografi/Flamjonisationsdetektor

HPLC DAD: High Pressure Liquid Chromatography

3.2 AKUT TOXICITETSTEST

Akut toxicitetstest genomfördes på avgasblandat kylvatten från både provtagning 1 och 2. Avgasvattnet förvarades i kylrum i tre dagar innan testen genomfördes.

3.2.1 Svensk Standard

För att bedöma olika vattenlösliga ämnens toxicitet för organismer i vatten bestäms ämnenas akuta, letala (dödliga) toxicitet vid korttidsprov (24-96 h) i laboratoriet. Ett kostnadseffektivt screening toxicitetstest i havsvatten har genomförts enligt svensk standard SS 02 81 06 vid två tillfällen och testdjuret har varit kräftdjuret *Artemia franciscana*.

Första testet gjordes med avgasvatten från provtagning 1. Andra testet gjordes med avgasvatten från provtagning 2 och refereras som test 1 respektive test 2. Vid båda testerna användes konstgjort havsvatten som odlingsmedium och spädmedium. Det konstgjorda havsvattnet tillreddes med avjonat vatten och havssalt och hade en temperatur av ca 20 grader och en salthalt på ungefär 34 ppt vid odlings start.

Test 1: Avgasvatten från tomgångskörning med provmotor 1

- Toxikant 1: Avgasvatten Diesel MK1
- Toxikant 2: Avgasvatten FT-diesel
- Toxikant 3: Avgasvatten RME

Proverna saltades upp till salthalt ~ 35 ppt

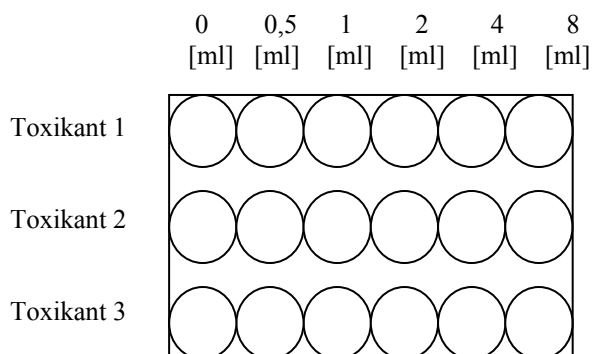
Test 2: Avgasvatten från tomgångskörning med provmotor 2

- Toxikant 1: Avgasvatten Diesel MK1
- Toxikant 2: Avgasvatten FT-diesel
- Toxikant 3: Avgasvatten FT-diesel + 20 % RME

Proverna saltades upp till salthalt 30 ppt

3.2.2 Testutförande

Ägg från *Artemia franciscana* odlades i 34 h i odlingsmediet med belysning samt med svag genomströmning av luft. En testplatta med fem olika koncentrationer av varje toxikant samt en kontroll förbereddes (Figur 5). 10 ml provrör med tillhörande kork användes. Försökskoncentrationerna förbereddes i följande volymer toxikant: 8 ml, 4 ml, 2 ml, 1 ml, 0,5 ml samt en blank med 0 ml.



Figur 5. Testplatta med försökskoncentrationer.

En större mängd av de nykläckta kräftdjuren fördes över till en mindre bägare. En koncentrerad ljuskälla hölls mot ena sidan av bägaren varvid det flesta kräftdjuren sökte sig dit. Med hjälp av en pasteurpipett överfördes en mindre mängd djur till fem petriskålar. Därefter tillsattes ca 20 kräftdjur till vardera provröret med de olika koncentrationerna av toxikanterna samt till kontrollen. Varje provrör fylldes därefter med spädmedium upp till 10 ml och ett lock sattes på. Testdjuren inkuberades i ca 25°C i mörker i 24 h. Ca 20 kräftdjur testades samtidigt i varje prov, istället för att göra replikat på varje prov (pers. Tomas Viktor). Fem djur i varje prov är annars standard förfarandet.

Antal döda och levande kräftdjur räknades efter 24 h inkubation. Varje provrörsinnehåll hälldes upp i en mindre petriskål och kräftdjuren räknades med hjälp av stereomikroskop. Om ett kräftdjur inte rörde på sig inom 10 sek efter att provet rörts om räknades det som immobilt. Testresultaten utvärderades i ANOVA (som är ett statistiskt program) där alla utfallen testades för att se om någon toxikant påverkat kräftdjuren.

4. RESULTAT

Då inga tidigare undersökningar är gjorda på avgasblandat kylvatten var det väldigt osäkert vilka ämnen som skulle identifieras vid den kemiska analysen. Därför skickades endast avgasvatten från provtagning 1 med diesel MK1 till Analytica AB, eftersom det avgasvattnet ansågs vara mest förorenat. De andra proverna sparades i kylrum i avvaktan på resultaten. Efter att analysvaren kommit tillbaka från provtagning 1 skickades samtliga avgasvattenprover från provtagning 2 in. De återstående bränslena från provtagning 1 skickades ej in på analys av ekonomiska skäl. Provsvarerna från Analytica AB är listade i tabeller som visas i bilaga 1.

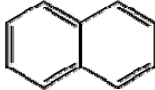

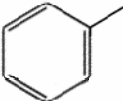

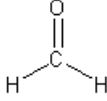
4.1 RESULTAT AVGASBLANDAT KYLVATTEN

Resultaten från analysen av avgasvattnen vid provtagning 1 och 2 ses i tabell 12. Tabellen visar de ämnen som detekterades från en liters provvatten vid tomgångskörning med provmotor 1 och 2. Aceton var den enda keton som detekterades. Formaldehyd var den enda aldehyden och detekterades endast i avgasvatten från provtagning 1 vid körning med diesel MK1.

Ur tabell 12 ses att provmotor 1 vid drift med diesel MK1 ger helt klart högst utsläppshalter av alla ämnen per liter uppsamlat avgasvatten. Vid provtagning 2 ges lägst utsläppshalter från FT-diesel av alla ämnen förutom av aceton. Blandningen FT-diesel + 20 % RME genererade mindre mängd PAH:er och alkylbensener men dock mer bensen jämfört med diesel MK1.

Tabell 12

Detekterade ämnen i avgasvatten från provtagning 1 och 2 vid tomgångskörning.

	 <i>PAH*</i>	 <i>Bensen</i>	 <i>Alkylbensener**</i>	 <i>Aceton</i>	 <i>Formaldehyd</i>
	<i>ex naftalen</i>		<i>ex toluen</i>		
<i>Avgasvatten</i>	<i>[µg/l]</i>	<i>[µg/l]</i>	<i>[µg/l]</i>	<i>[mg/l]</i>	<i>[mg/l]</i>
Diesel MK1 prov 1	13,0	9,4	120,0	0,30	1,9
Diesel MK1 prov 2	12,0	7,5	45,0	0,14	-
FT-diesel prov 2	4,8	6,1	16,0	0,23	-
FT+ 20% RME prov 2	8,0	9,0	22,0	0,23	-

*PAH utgörs av summan PAH:er

**Alkylbensener utgörs av summan toluen, etylbensen och xylener

I avgasvatten från provmotor 1 detekterades även ftalater. Det är en grupp ämnen som används som mjukgörare i plaster. Diesel MK1 förvarades i en plastdunk av polyeten innan provtagningen påbörjades. Eftersom diesel också är ett lösningsmedel kan den ha löst upp plasten och frigjort ftalater, som sedan hamnat i avgasvattnet, vilket kan förklara varför ftalater detekterades.

Utsläpp av PAH:er, bensen och alkylbensener i mg/h från provtagning 1 och 2 redovisas i digram 1. Kylvattenflödet från provmotorerna har tagits med i beräkningarna för att kunna jämföra båda provtagningarna. Diagram 1 visar att provmotor 1 släpper ut lägre halter av PAH:er och bensen än vad provmotor 2 gör, vilket är väntat med tanke på motorernas olika storlek och att flödes hastigheten på kylvattnet från provmotor 2 är högre. Provmotor 1 släpper ut mer alkylbensener än vad provmotor 2

gör, när provmotor 2 körs med FT-diesel. Detta visar att FT-diesel släpper ut minst alkylbensener av alla bränslen oberoende av motorstorlek.

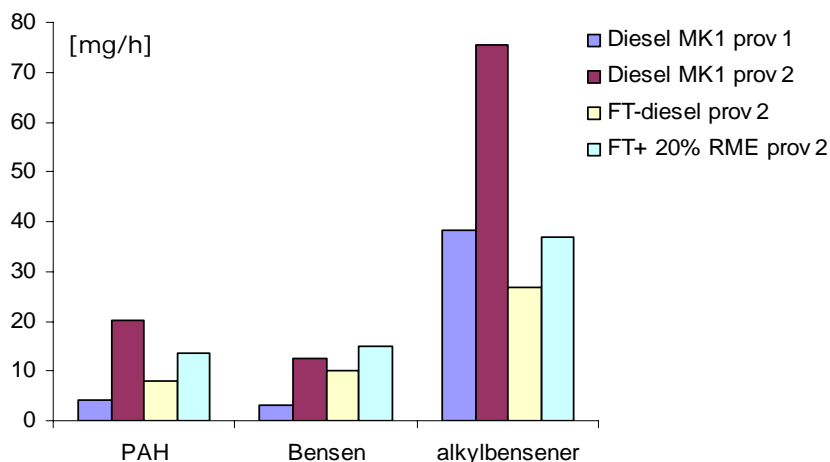


Diagram 1. Utsläpp i [mg/h] av PAH, bensen, och alkylbensener. Kylvattenflödet är inräknat för att kunna jämföra utsläppen från provmotor 1 och 2.

För att undersöka bränslets betydelse för avgasemissionerna oberoende av motor jämförs enbart avgasvatten från diesel MK1, FT-diesel och FT-diesel + 20 % RME från provtagning 2 i diagram 2.

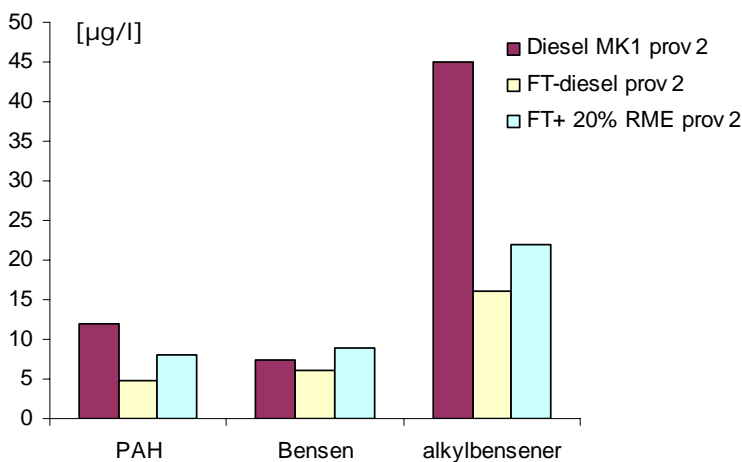


Diagram 2. Utsläpp i [µg/l] av PAH, bensen, och alkylbensener. För att belysa bränslets betydelse för vilka emissioner som bildas oberoende av motor redovisas endast resultat från provtagning 2.

FT-diesel släpper ut minst PAH:er, bensen och alkylbensener. Blandningen FT-diesel + 20 % RME släpper ut mer bensen än vad diesel MK1 och FT-diesel gör. Diesel MK1 släpper ut mest PAH och alkylbensener av de tre bränslena, se diagram 2.

I tabell 13 visas analysresultaten av samtliga PAH:er från Analytica AB. De 16 olika PAH:erna är utvalda av EPA¹¹ för att de ofta bildas vid förbränning och är speciellt hälso- och miljöfarliga. Cancerogena PAH:er är märkta med ^. Cancerogena PAH:er är inte detekterbara i denna studie. För att säkerställa att cancerogena PAH:er inte

¹¹ EPA The Environmental Protection Agency

bildas och hamnar i vattenfasen behövs fler analyser göras. Även större volymer avgasvatten bör uppgrävas för att höja detektionsgränsen för intressanta PAH:er utpekade av EPA. I denna analys kunde endast naftalen och fenantren detekteras i alla avgasvattenproverna. Naftalen utgör största delen av summan PAH:er från alla fyra bränslena, se tabell 13. Avgasvatten från diesel MK1 visar koncentrationer över 10 µg/l av summan PAH:er både från provtagning 1 och 2, vilket anses vara för hög halt av PAH:er i avgaser [40].

Tabell 13
16 EPA-PAH resultat från Analytica AB

<i>PAH</i>	<i>konc</i>	<i>Diesel MK1</i> <i>provtagning 1</i>	<i>Diesel MK1</i> <i>provtagning 2</i>	<i>FT-Diesel</i> <i>provtagning 2</i>	<i>FT-diesel</i> <i>+RME 20 %</i> <i>provtagning 2</i>
naftalen	µg/l	12	7,9	3	5,6
acenaftylen	µg/l	<1	2,4	1,2	1,6
acenaften	µg/l	<0,3	0,2	<0,1	0,13
fluoren	µg/l	<1	0,85	0,31	0,29
fenantren	µg/l	1	0,85	0,3	0,38
antracen	µg/l	0,12	<0,1	<0,1	<0,1
fluoranten	µg/l	0,14	<0,1	<0,1	<0,1
pyren	µg/l	0,18	0,11	<0,1	<0,1
^bens(a)antracen	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^krysen	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^bens(b)fluoranten	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^bens(k)fluoranten	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^bens(a)pyren	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^dibens(ah)antracen	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
benso(ghi)perylen	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^indeno(123cd)pyren	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
summa 16 EPA-PAH	µg/l	13	12	4,8	8

^ representerar cancerogena PAH

Detekterade acetonhalter från provtagning 1 och 2 redovisas separat i diagram 3, eftersom utsläppshalterna av aceton var betydligt högre än av de andra ämnena.

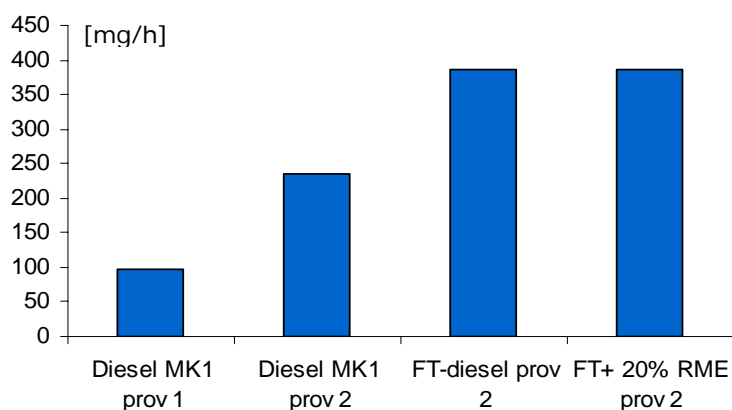


Diagram 3. Utsläpp av aceton, uträknat i [mg/h]. Kylvattenflödet är inräknat för att kunna jämföra utsläppen från provmotor 1 och 2.

Varför så höga halter aceton detekterade i avgasvattnet är svårt att förklara och flera analyser bör göras för att utesluta möjligheten att aceton tillkommit vid uppgrävning av proverna före GC/MS-screeningen. Resultaten i denna studie är baserade på en

provtagning och en analys av vardera avgasvattenprov. Fler analyser och provtagningar behövs för att säkerställa innehållet i avgasvattnena. En bränsleanalys av vardera bränslet borde också göras, för att kunna koppla emissionernas sammansättning till det aktuella bränslet.

4.2 RESULTAT AKUT TOXICITETSTEST

Ingen effekt gick att utläsa från statistiska analysen och testresultaten är helt slumpmässigt fördelade från båda testerna. Av detta kan det fastställas att avgasvattnet från de olika bränslena inte hade någon akut toxisk påverkan på kräftdjuret *Artemia francisana*. I bilaga 2 redovisas testresultaten.

5. DISKUSSION

Från ett livscykelperspektiv kan det diskuteras vilket drivmedel som är hållbart i framtiden. Idag finns inga livscykeldata som säkert kan fastställa vilket bränsle som är miljövänligast när det gäller aspekter så som, miljöpåverkan vid råvaruframställningen, tillverkning och avgasemissioner vid förbränning. I valet av ett alternativt drivmedel som är hållbart på lång sikt måste även drivmedlens giftighet vid spill, risker med transport och lagring samt om drivmedlet är optimalt för gällande motor och användningsområden också tas med i beräkning.

Denna studie visar att FT-dieseln är det bästa alternativa drivmedlet ur emissions-synpunkt för äldre båt dieselmotorer i fritidsbåtar. Då med avseende på vilka förbränningsgenererade ämnen som stannar i vattenfasen. FT-dieseln från Ecopar[®] AB, som i huvudsak består av långa raka kolvätekedjor, genererar inte lika stor mängd cykliska kolväten i förbränningsprodukten (Tabell 12). Jämfört med diesel MK1 alstrar FT-dieseln ca 60 % mindre PAH:er, ca 20 % mindre bensen och ca 64 % mindre alkylbensener vid förbränning i samma motor (Tabell 12, provtagning 2). Eftersom förbränningsprodukterna från ett visst bränsle i viss mån kan förutsägas, var dessa resultat väntade. Det finns ofta tydliga samband mellan bränslets och förbränningsprodukternas kemiska struktur [31] och eftersom diesel MK1 är det bränslet som innehåller mest naftener och aromater bildas störst mängd PAH:er och alkylbensener i förbränningsprodukten.

Fördelarna med syntetiskt bränsle är att bränslet kan ges samma grundstruktur som konventionella bränslen [10], det vill säga långa raka kolvätekedjor. Innehållet av svavel, aromater och cykliska kolväten, som bidrar till mer miljöstörande och hälsovådliga förbränningsprodukter, kan minimeras vid syntetisk framställning. Syntesbränslen kan användas både i ren form eller som inblandningskomponent och inga ändringar behöver göras på fordonen eller motorerna [10,24]. Nackdelar i dagsläget är att FT-diesel produceras från naturgas, vilket inte är en förnybar källa och därför bidrar till utsläpp av fossilt CO₂ samt att det inte uppfyller EU:s biodrivmedelsdirektiv [27]. Framställning av FT-diesel från biogas skulle ge ett koldioxidneutralt drivmedel och på så vis uppfylla kravet om att det produceras från en förnybar källa.

Ett miljövänligare alternativ med avseende på förnybar råvara till drivmedelproduktionen är RME. Resultatet av denna studie visar att blandningen FT-dieseln + 20 % RME vid förbränning genererar ca 33 % mindre PAH:er och ca 50 % mindre alkylbensener. Men dock ca 20 % mer bensen jämfört med diesel MK1 (Tabell 12). Förbränning av RME har även i en tidigare undersökning visat höga halter bensen [37]. De höga halterna av bensen kan ha berott på för låg förbränningstemperatur och vilken förbränningsmotormodell som användes i undersökningen. En undersökning, av Krahl m.fl, (2001) understyrker resonemanget om att motor- och förbränningstemperatur inverkar på vilka förbränningsprodukter som bildas [38]. I undersökningar då modernare motorer använts har lägre halter av bensen observerats i förbränningsprodukten av RME jämfört med diesel MK1 [37,38]. Dessa båda undersökningar understyrker resultaten i det här arbetet på så vis att äldre motorer med sämre förbränning genererar högre halter av bensen vid drift med RME än vid drift med diesel MK1.

Används RME i båtdieselmotorer så rekommenderas att bränsletanken töms inför vintern och förvaras tom, på grund av risk för kondens i bränsletanken [7]. Lagringstiden för biodiesel (RME) är satt till max sex månader [28], vilket medför att biodiesel inte kommer att finnas tillgängligt på sjöstationer där lagringstiden i bränsletankarna kan komma överstiga sex månader [29]. Detta medför att RME eller procentinblandning av RME i diesel MK1 inte blir lättillgängligt för båtägare.

Produktion av råvaror till alternativa drivmedel är ett problem. Det är viktigt med tillräcklig råvarutillgång för en hög konsumtion av drivmedlet. Andra problem är sämre tillgänglighet, i vissa fall högre pris jämfört med konventionella bränslen, samt att man inte "litar" på bränslet utan kör med samma gamla vanliga bränsle som har fungerat i alla år. Om inte bränslet finns tillgängligt på sjöstationer kommer inte merparten båtägare att tanka det miljövänligare alternativet.

Förnybart bränsle, såsom biodiesel, är snabbt växande inom EU. När det gäller inblandning av biodiesel i konventionell diesel, är det från och med den 1 augusti 2006 tillåtet att blanda i upp till 5 % fettsyrametylestrar (FAME) i diesel MK1 [7]. Med utveckling av mer sofistikerad teknik kommer i framtiden andra emissioner än koldioxid från de fossila drivmedlen minska kraftigt. Den största fördelen med biodrivmedel på lång sikt kommer alltså vara en minskning i utsläpp av klimatgaser.

Provmotor 1, som är äldst av de två provmotorerna, genererar högst halter av samtliga ämnen (Tabell 12). För att kunna jämföra motorerna har hänsyn tagits till motorens olika kylvattenflöden det vill säga indirekt motorens effekt. Resultaten visar då att motorer med lägre effekt släpper ut mindre miljöstörande ämnen totalt sett trots sämre förbränning (Diagram 1). Drivmedel och motorteknik utvecklas i dagsläget parallellt, vilket medför att i framtiden kommer fordon att vara dedikerade och optimerade för ett visst bränsle. Eftersom båtmotorer inte byts ut så ofta är det viktigt, på kort sikt, att de äldre motorerna körs med ett miljövänligare bränsle för att minska miljöpåverkan med existerande teknik. Detta examensarbete visar att FT-diesel ger lägsta utsläppshalter av samtliga ämnen, samt att ett mindre miljöpåverkande drivmedel genererar lägre halter av miljöbelastande förbränningsprodukter.

Föroreningar i kustnära vatten kan orsaka störningar i den ekologiska balansen och kan lokalt ge påtagliga negativa effekter för organismerna på grunda bottenar, i hamnar samt i naturhamnar. Litet vattendjup gynnar instrålning av solljus, vattenuppvärmning och hög produktion. Den största biologiska produktionen i havet sker i de grunda havsområdena. Många ekonomiskt viktiga fiskarter utnyttjar grundområdena som matplats samt yngel och uppväxtområden [18]. Det är därför av största vikt att minska miljöpåverkan från fritidsbåtar.

I Tabell 14 jämförs resultaten från de mest förorenade avgasvattnen från denna studie, med riktvärden för motsvarande ämnen i ytvatten vid bensinstationer. Konsultföretaget Kemakta har tagit fram riktvärdena för ämnen/ämnesgrupper som bedömts vara kritiska för miljöpåverkan i ytvatten [41]. I riktvärdena har en utspädningsfaktor antagits i halterna. Utsläppshalterna av diesel MK1 från provtagning 1 och 2 anges i koncentrerad form och ingen utspädningsfaktor har antagits. Koncentrationerna i avgasvattnet är betydligt lägre än de framtagna riktvärdena utan hänsyn till utspädningsfaktor (Tabell 14).

Tabell 14

Riktvärden för miljörisker i ytvatten vid bensinstationer jämfört med ämneskoncentrationer i avgasvattnet från provtagning 1 och 2. (Källa [41])

		<i>Miljörisker ytvatten</i>	<i>Diesel MK1 prov 1</i>	<i>Diesel MK1 prov2</i>
Utspädningsfaktor		1/100	-	-
Summa alifater >C5-C12	mg/l	3	0,5	0,2
Summa alifater >C12-C35	mg/l	5	3,3	1,7
Bensen	mg/l	1	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
Toluen	mg/l	1	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Etylbensen	mg/l	1	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
Xylen	mg/l	1	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
PAH cancerogena	mg/l	0,005	-	-
PAH övriga	mg/l	0,10	0,013	0,012

För att kunna jämföra utsläppshalterna i avgasvattnet med andra utsläppsvärden bör en utspädningsfaktor beräknas samt att utsläpp från flera båtar inom ett område bör adderas till en utsläppskoncentration. För utsläpp i sjöar kan man beräkna en utspädningsfaktor med hjälp av sjöns volym. I havet är det mer komplicerat. Ett tillvägagångssätt är att räkna på en vik eller en hamnbassäng och avgränsa dessa till en slutet volym.

Trots att avgasvattenproverna inte visade någon akut toxisk påverkan på *Artemia franciscana* kan det inte uteslutas att avgasvatten från båtdieselmotorer har någon påverkan på lokala ekosystem under långtidsexponering. Samverkan av flera ämnen kan medföra att effekten av ett ämne förstärks. Påverkan av ett miljöstörande ämne tenderar att minska organismernas toleransområden för andra ämnen och så kallad synergism¹² uppstår. De flesta välkända kemiska miljöeffekterna på ekosystem har en synergistisk karaktär [35]. Övergödning av grundare vikar leder till syrebrist. Detta kan vara en faktor som gör att organismer, som lever där redan är stressade och mer känsliga för påverkan av andra faktorer.

Utsläpp av PH:er är det mest kritiska i vattenmiljön på lång sikt, eftersom PAH:er bioackumuleras i vattenlevande organismer och är svårnedbrytbara. Vid nedbrytningen av PAH:er i organismer kan epoxider bildas, vilka är genotoxiska och kan leda till mutationer. Enligt Dag Broman, från Institutet för tillämpad miljöforskning i Stockholm (ITM) [40], kan mycket små mängder av PAH:er förgifta flera tusen fiskägg eller andra marina organismer.

¹² Synergism är att effekten av ett visst ämne förstärks genom samverkan med ett eller flera ämnen

6. SLUTSATSER

I detta examensarbete har två miljöanpassade dieselbränslen, FT-diesel och FT-diesel med 20 % inblandning av rapsmetylester (RME), jämförts med diesel av svensk miljöklass 1 (MK1). Jämförelsen har gjorts med avseende på avgasemissioner till vattenfasen. Resultatet av arbetet kan sammanfattas i nedanstående punkter.

- Bränslets sammansättning har en avgörande roll för vilka förbränningsprodukter som bildas. Detta arbete visade att en syntetiskt framställd diesel, genom en Fischer-Tropsch syntes, ger lägsta utsläppshalter av miljöstörande ämnen till vattenfasen. FT-diesel framställs i dagsläget av naturgas vilket inte är en förnybar källa och därmed uppfyller FT-dieseln inte EU:s biodrivmedelsdirektiv om förnybara bränslen [27].
- Avgasemissionerna genererade av olika drivmedel påverkas inte enbart av bränsletyp (kemisk sammansättning, fysikaliska egenskaper mm) utan även av det drivsystem (motortyp i synnerhet) som används. Äldre motorer med sämre förbränning genererar högre halter miljöpåverkande ämnen i förbränningsprodukten.
- Ett ekotoxikologiskt test med kräftdjuret *Artemia franciscana* påvisade ingen akut giftighet. Det återstår att undersöka vad som händer vid långtids-exponering av avgasvattnet, och hur nästa generation av kräftdjuret påverkas.
- För att säkerställa resultaten i denna studie bör fler analyser av de olika avgasvattnen göras och jämföras mot bakgrundprover. Även upprepning av provtagningen och att upparbeta större volymer avgasvatten inför kemisk analys för att höja detektionsgränsen.

7. REFERENSER

- [1] Fakta om båtlivet i Sverige, 2004, Sweboat
- [2] Svenska Naturskyddsföreningen, SNF, *Utsläpp från utombordsmotorer*, SNF Trafik
- [3] Båtlivsundersökningen, 2004, *En undersökning om svenska fritidsbåtar och hur de används*, Statistiska centralbyrån
- [4] Alin J., & Astnäs T., 1999, *Jämförande studie om utombordsmotorers emissioner till vatten*, avd för Kemisk Miljövetenskap, Chalmers Tekniska Högskola
- [5] Ecopar AB, 2006, URL: <http://www.ecopar.se/>, (Besöktes mars 2006)
- [6] SPI, Svenska Petroleum Institutet, 2006, URL: <http://www.spi.se/>, (Besöktes maj 2006)
- [7] Sundsvall Demonstration Plant, 2005, *Förstudie för produktion av Fischer Tropsch diesel*, Energimyndigheten samt projektdeltagare
- [8] Bilprovningen, 2006, URL: <http://www.bilprovningen.se>, (Besöktes september 2006)
- [9] Fritidsbåtsdirektivet 94/25/EG med ändringsdirektiv 2003/44/EG
- [10] Egnell, R., 2006, *Alternative Fuels*, Grön Bil and Aspen Utvecklings AB 2006-01-10
- [11] Egnell, R., 1992, *Dieselmotorn och dess utvecklingspotential*, NUTEK, Stockholm
- [12] Kågesson, P., 2006, *Dieselmotorn på kort och långsikt*, Publikation från Bilsweden
- [13] Sun Maskin & Service AB, Copyright © 2001, URL: <http://www.sunmaskin.se/avgasskola/avgasskola.htm>, (Besöktes 20 augusti 2006)
- [14] Ahlbom, J. & Duus, U., 1999, *Mindre Gift På Drift*, Rapport från Kemikalieprojektet inom ramen för Skärgårdsuppdraget, Länsstyrelsen Västra Götaland. Länstryckeri AB, Göteborg
- [15] Donat, H., 2004 *Båtdieselmotorn*, Nautiska Förlaget och Björn Peter Behrens, 2006
- [16] Håkansson, Å, 2000, *Combustion Chemistry – Investigation of Liquid and Solid Fuels*, Doktorsavhandling vid Chalmers tekniska högskola nr 1624 ISSN 0346-718x Chalmers Reproservice, Gothenburg

- [17] Vägverket, 2001, *Handbok för vägtrafikens luftföroreningar*, Vägverket och Naturvårdsverket
- [18] Forsman, B., 1997, *Oljan är lös, Handbok i kommunalt oljeskydd*, Räddningsverket, Karlstad, Norstedts Tryckeri, Stockholm
- [19] Bingman, I., 1993, *Marknära ozon och andra oxidanter i miljön*, Rapport 41 33, Naturvårdsverket, AB Fälths Tryckeri, Värnamo
- [20] Ahlvik, P. & Brandberg, Å., 1999, *Avgasemissioner från lätta fordon drivna med olika drivmedel, effekter på hälsa, miljö och energianvändning*, Kommunikations Forsknings Beredningen (KFB) Ecotraffic R&D AB
- [21] Kemikalieinspektionen www.kemi.se, (Besöktes september 2006)
- [22] Drevia AB, 2006, URL: <http://www.drevia.se/>, (Besöktes 20 maj 2006)
- [23] IVL Svenska Miljöinstitutet AB, 2001, *Miljöfaktabok för bränslen*, IVL
- [24] Gjirja, S., Olsson, E. & Eklund, A., 2000, *Fischer-Tropsch fuels impact on a diesel engine performance*, 33 International ISATA, Paper No 00ELE009, Dublin
- [25] Fischer, F. & Tropsch, H., 1926, *Verfahren zur Gewinnung Mhrgliedrger Paraffinkohlen-Wasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf Katalytischem Wege*, DPR 484337 (German Patent)
- [26] Hart, H., Craine, L.E. & Hart, D.J., 1999, *Organic Chemistry*, Houghton Mifflin Company, USA
- [27] Biodrivmedelsdirektiv 2003/30/EG
- [28] Lantmännen Ecobränslen AB, 2006, URL: <http://www.ecobransle.se/>, (Besöktes maj 2006)
- [29] OKQ8 URL: <http://www.okq8.se/omokq8/omokq8/verksamhet>, (Besöktes maj 2006)
- [30] Gjirja, S., Olsson, E., Eklund, A. & Hedemalm, P., 2002, *New Paraphinic Fuel Impact on Emissions and Combustion Characteristics of a Diesel Engine*, Society of Automotive Engineers, Inc, Göteborg
- [31] Petersson, G., 2002, *Kemisk Miljövetenskap*, Chalmers Reproservice, Göteborg
- [32] Aldén, B., Eklund, A. & Larsson T., 2002, *Flottförsökt med FT-diesel – framtidens drivmedel för dieselfordon*, Länsstyrelsen Västernorrlands län
- [33] Svensk Maskinprovning AB, 2003, *The influence of the fuel on emissions from diesel engines in large off-road machines*, Rapport PU 45850/02 och PU 40318/01 Vägverket AL90B 2002:16295, Kungliga Skogs- och Lantbruksakademien SLO 816

- [34] Wang, Y.D., Al-Shemmeri, T., Eames, P., McMullan, J., Hewitt, N., Huang, Y., & Rezvani, S., 2005, An experimental investigation of the performance and gaseous exhaust emissions of a diesel engine using blends of a vegetable oil, *Applied Thermal Engineering* 26 (2006) 1684-1691, *Science Direct*
- [35] Canakci, M., Erdil, A., & Arcaklioglu, E., 2005, Performance and exhaust emissions of a biodiesel engine, *Applied Energy* 83 (2006) 594-605, *Science Direct*
- [36] Labeckas, G. & Slavinskas, S., 2005, The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions, *Energy Conversion & Management* 47 (2006) 1954-1967, *Science Direct*
- [37] Pedersen, J.R., Ingemarsson, Å. & Olsson, J.O., 1999, Oxidation of rapeseed oil, rapeseed methyl ester (RME) and diesel fuel studied with GC/MS, *Chemosphere*, Vol. 38, No 11, pp. 2467-2474
- [38] Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., & Bünger, J., 2001, *Comparison of biodiesel with different diesel fuels regarding exhaust gas emissions and health effects*, University of Applied Sciences Cosburg, Germany
- [39] Viktor, T., 2004, *Undersökning av tre olika petroleumprodukters effekter på embryonalutvecklingen hos Sebrafisk (Danio rerio)*, Rapport U901 av IVL Svenska Miljöinstitutet AB
- [40] Fem steg för renare båtsnurra, *Sveriges Natur*, 2001, Nr 2001-3-4, Svenska Natursskyddsföreningens medlemstidskrift
- [41] Elert, M., 2006, *Riktvärden för ämnen i grundvatten vid bensinstationer*, Kemakta Konsult AB, Kemakta AR 2005-31

BILAGA 1 ANALYSRESULTAT ANALYTICA AB

To: IVL Svenska Miljöinstitutet

Ref: Olof Cerne

[olof.cerne@ivl.se]

Program: VATTEN

Program: VATTEN

Ordernummer: T0605735

Ordernummer: T0606308

Report created: 2006-07-07 by rapp

Report created: 2006-08-18 by calu

ELEMENT	SAMPLE	diesel MK1 prov 1	Diesel MK1 prov 2	FT-Diesel prov 2	FT+RME 20% prov 2
alifater >C10-C12	µg/l	310	100	100	200
alifater >C12-C16	µg/l	2200	1100	1000	1400
alifater >C16-C35	µg/l	1100	560	610	640
klorbensener, semivol.	µg/l	<1	<1	<1	<1
summa PCB	µg/l	<1	<1	<1	<1
naftalen	µg/l	12	7,9	3	5,6
acenaftylen	µg/l	<1	2,4	1,2	1,6
acenaften	µg/l	<0,3	0,2	<0,1	0,13
fluoren	µg/l	<1	0,85	0,31	0,29
fenantren	µg/l	1	0,85	0,3	0,38
antracen	µg/l	0,12	<0,1	<0,1	<0,1
fluoranten	µg/l	0,14	<0,1	<0,1	<0,1
pyren	µg/l	0,18	0,11	<0,1	<0,1
^bens(a)antracen	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^krysen	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^bens(b)fluoranten	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^bens(k)fluoranten	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^bens(a)pyren	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^dibens(ah)antracen	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
benso(ghi)perylen	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
^indeno(123cd)pyren	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
summa 16 EPA-PAH	µg/l	13	12	4,8	8
^PAH cancerogena	µg/l	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
PAH övriga	µg/l	13	12	4,8	8
andra föreningar		detekt	ej det	ej det	ej det
alifater >C5-C8	µg/l	100	36	87	120
alifater >C8-C10	µg/l	130	36	73	150
bensen	µg/l	9,4	7,5	6,1	9
toluen	µg/l	3,3	2,9	2,1	2,9
etylbenzen	µg/l	0,6	0,4	0,3	0,4
summa xylener	µg/l	1,9	1,5	0,7	1
indan	µg/l	0,3	0,2	<0,2	<0,2
summa alkylbensener	µg/l	120	45	16	22
diklormetan	µg/l	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
triklormetan	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
tetraklormetan	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,1-dikloretan	µg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

1,2-dikloretan	µg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
1,1,1-trikloretan	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,1,2-trikloretan	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1,1,2,2-tetrakloretan	µg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
1,2-diklorpropan	µg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
vynylklorid	µg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
cis-1,2-dikloreten	µg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
trans-1,2-dikloreten	µg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
trikloreten	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
tetrakloreten	µg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
monoklorbensen	µg/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
diklorbensener	µg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
andra föreningar		ej det	ej det	ej det	ej det
aceton	mg/l	0,3	0,14	0,23	0,23
metyletylketon	mg/l	<0,05	0,13	0,23	0,21
3-metyl-2-butanon	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
metylisobutylketon	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
2-pentanon	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3-pentanon	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
2-hexanon	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3-hexanon	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
2-heptanon	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3-heptanon	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
4-heptanon	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
cyklohexanon	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
formaldehyd	mg/l	1,9	<0,050	<0,050	<0,050
acetaldehyd	mg/l	<0,50	<0,050	<0,050	<0,050
propionaldehyd	mg/l	<0,50	<0,010	<0,010	<0,010
butyraldehyd	mg/l	<0,10	<0,010	<0,010	<0,010
glutaraldehyd	mg/l	<0,010	<0,10	<0,10	<0,10
TOC	mg/l	27	7,9	8	7,3

diesel MK1 prov 1: Övriga föreningar: ftalater

Please note: This report is preliminary and does not contain all relevant information.

For the definitive and complete reporting of the results, reference is made to the corresponding written and signed report from Analytica.

BILAGA 2 EKOTOXIKOLOGISKT TEST

Artemia test resultat 1 (Ninnie Östman) Artemia test resultat 2 (Tomas Viktor)

Halt [%] av toxikant	0 h		24 h		0 h		24 h	
	Antal djur		Antal djur		Antal djur		Antal djur	
	Per prov	Döda	Levande	Per prov	Döda	Levande		
Kontroll 0	20 (MK1)	4	16	21 (MK1)	1	20		
	20 (FT)	0	20	21 (FT)	0	21		
	20 (RME)	3	17	20 (FT+RME)	2	18		
5	20	1	19	20	0	20		
	19	5	14	22	0	22		
	22	11	11	21	1	20		
10	20	1	19	23	2	21		
	20	1	19	22	2	20		
	20	0	20	20	0	20		
20	19	1	18	22	2	20		
	20	3	17	22	2	20		
	20	2	18	21	1	20		
40	22	0	22	20	1	19		
	20	0	20	22	2	20		
	22	2	20	20	1	19		
80	22	1	21	20	2	18		
	19	1	18	20	1	19		
	20	0	20	20	2	18		

Resultat ickeparametriskt test i ANOVA

Kruskal-Wallis Test (Nonparametric ANOVA)

The P value is 0.7373, considered not significant.
Variation among column medians is not significantly greater than expected by chance.

The P value is approximate (from chi-square distribution) because at least one column has two or more identical values.

Calculation detail

Group	Number of Points	Sum of Ranks	Mean of Ranks
Column A	6	104.50	17.417
Column B	6	94.000	15.667
Column C	6	143.00	23.833
Column D	6	94.000	15.667
Column E	6	112.00	18.667
Column F	6	118.50	19.750

Kruskal-Wallis Statistic KW = 2.758 (corrected for ties)

Post tests were not calculated because the P value was greater than 0.05.