



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Jordforurening med bioolie

Litteraturstudie, nedbrydningsforsøg og risikovurdering

Miljøprojekt nr. 1998

April 2018

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Andreas Houlberg Kristensen, DMR A/S

Bjørn Maarupgaard, DMR A/S

Per Løll, DMR A/S

Claus Larsen, DMR A/S

Torben Lund Skovhus, VIA University College, Campus Horsens

Ditte Andreasen Søborg, VIA University College, Campus Horsens

ISBN: 978-87-93614-96-3

Indhold

Forord	5
Sammenfatning	6
Summary	7
1. Indledning og formål	8
1.1 Baggrund	8
1.2 Nuværende praksis	8
1.3 Formål	9
1.4 Afgrænsning	9
2. Introduktion til bioolier	10
2.1 Typer	10
2.2 Definitioner	10
2.3 Anvendelse	11
2.4 Råmaterialer	11
2.5 Regulering og standarder	12
3. Sammensætning af bioolier	13
3.1 Kemisk opbygning af FAME	13
3.2 Kemisk opbygning af biosmøremidler	13
3.2.1 Vegetabiliske olier	14
3.2.2 Syntetiske estere	14
3.3 Additiver	15
3.4 Urenheder og nedbrydningsprodukter	16
4. Spredning i miljøet	17
4.1 Oversigt over fysisk-kemiske egenskaber	17
4.2 Spredning i jord	17
4.3 Spredning i grundvand	18
4.4 Spredning til overfladevand	18
4.5 Spredning i poreluft	18
5. Omsætning af bioolier	19
5.1 Generel bionedbrydelighed	19
5.2 Nedbrydningsmekanisme	19
5.3 Styrende faktorer	20
5.4 Erfaringer fra feltstudier	21
5.5 Metanproduktion	21
6. Nedbrydningsforsøg	23
6.1 Princip for undersøgelse	23
6.2 Testolier	24
6.3 Analysemetoder	24
6.4 Forsøgsoversigt	25

6.5	Nedbrydningsresultater for FAME og mineralsk dieselolie	26
6.6	Nedbrydningsresultater for hydraulikolier	28
6.7	Kontrolforsøg med Reflab 1	29
6.8	Sammenfatning af resultater	29
6.9	Sammenligning med tidligere studier	30
7.	Generel risikovurdering	32
7.1	Konceptuel model	32
7.2	Korrosion af tanke og rørføringer	32
7.3	Toksicitet	33
7.4	Kontaktrisiko	33
7.5	Indeklima og udeluft	33
7.6	Afdampning af metan til indeklima	34
7.7	Grundvand	35
7.8	Overfladevand	35
7.9	Urenheder og additiver	35
7.10	Samlet risikovurdering	36
8.	Anbefalinger	37
8.1	Valg af analysemetoder	37
8.2	Akut indsats og afværge	37
8.3	Forureningsundersøgelser	38
9.	Referencer	39
	Bilag 1.Spørgeskema	42
	Bilag 2.Datablade for forsøgsolier	43
	Bilag 3.Fremgangsmåde for laboratoriearbejde	44
Bilag 3.1	Forsøgsjord	44
Bilag 3.2	Fremgangsmåde for endelige nedbrydningsforsøg	44
Bilag 3.3	Temperatur og luftfugtighed under nedbrydningsforsøg	44
	Bilag 4.Analyseresultater fra nedbrydningsforsøg	45

Forord

Rapporten omhandler en generel risikovurdering af typiske spild med bioolie og er bl.a. baseret på et litteraturstudie og nedbrydningsforsøg. Rapporten henvender sig til myndighedspersoner og rådgivere, som håndterer sager med jordforurening, der helt eller delvis udgøres af bioolie. Projektet fokuserer på bioolier af typen FAME (biodiesel og biofyringsolie) og biohydraulikolie (syntetiske estere eller vegetabilsk olie).

Projektet er gennemført i perioden november 2015 til november 2017 af Dansk Miljørådgivning A/S (DMR) i samarbejde med VIA Byggeri, Energi og Miljø i Horsens.

Den del af litteraturstudiet der omhandler FAME (biodiesel og biofyringsolie) er baseret på en erfaringsopsamling og risikovurdering, som DMR udarbejdede for Miljødirektoratet i Norge i 2016 (Miljødirektoratet, 2017). Miljødirektoratet har givet deres samtykke til anvendelse af resultaterne i denne rapport.

Den del af litteraturstudiet, der omhandler biohydraulikolie, er udført i samarbejde med VIA Byggeri, Energi og Miljø i Horsens.

Desuden har Vejle Kommune assisteret ved indsamling af erfaringer med bioolieforurening fra de danske kommuner.

Endelig har Analytech Miljølaboratorium A/S bidraget med sparring i forhold til analysetekniske forhold.

Sammenfatning

Anvendelse af mineralske olieprodukter kan medføre forurening af miljø og natur. Ofte kan mineralske olier erstattes af såkaldte bioolier, som er baseret på fornybare råmaterialer og generelt antages at være mindre skadelige for miljøet.

På nuværende tidspunkt er der ikke fastlagt retningslinjer eller kvalitetskriterier for håndtering af bioolieforurening. Indtil nu har de fleste kommuner håndteret spild med bioolie præcis, som hvis der havde været tale om mineralsk olie. Imidlertid har bioolierne en kemisk sammensætning, som betyder, at de spredes og omsættes i miljøet på en anden måde end mineralske olier.

Bioolier kan overordnet set inddeles i (1) biodiesel/biofyringsolie af typen fedtsyremethylestere (FAME) og (2) biosmøremidler som f.eks. biohydraulikolie baseret på syntetiske estere. Herhjemme udgøres spild med bioolie som oftest af syntetiske estere, der anvendes i eksempelvis entreprenørmaskiner og tog. Anvendelsen af FAME er dog stigende i flere andre lande, hvor man substituerer mineralsk dieselolie og fyringsolie.

Bioolier har generelt en højere viskositet, lavere flygtighed og lavere vandopløselighed end tilsvarende mineralske olieprodukter. Det forventes at medføre en lavere mobilitet i jord og grundvand end af tilsvarende mineralske olier. Dog kan f.eks. polyalkylenglykoler (PAG) have større vandopløselighed end de øvrige biosmøremidler. Der er desuden eksempler på, at jordforurening med biodiesel (FAME) kan medføre massiv dannelse af metan under anaerobe forhold, som følge af højere nedbrydelighed end tilsvarende spild med olie og benzin.

I forbindelse med dette projekt er der udført nedbrydningsforsøg med udvalgte olier i jordprøver for at sammenligne nedbrydeligheden af bioolie og mineralsk olie i jordmiljøet. Forud for nedbrydningsforsøgene blev det vist, at traditionelle analysemetoder til jordprøver (Reflab 1 og 4) medfører en kraftig underestimering af det faktiske indhold af bioolie i jordprøver. I stedet bør der anvendes en metode egnet til planteolie og fedt - f.eks. olie-fedt metoden (IR) med ekstraktion i perchlorethylen (PCE). Retvisende analysemetoder er en forudsætning for at kunne opstille en massebalance for en forurening.

Ved nedbrydningsforsøgene blev der ikke påvist væsentligt hurtigere nedbrydning af bioolier end af tilsvarende mineralske olier. Det konkluderes således, at bioolier ikke altid nedbrydes hurtigt i jordmiljøet, på trods af, at standardiserede nedbrydningsforsøg i forbindelse med produktgodkendelsen har vist høj bionedbrydelighed. Det skyldes at nedbrydningen i jordmiljøet styres af andre forhold end der typisk er i under de standardiserede laboratorieforsøg, hvor der anvendes bakteriekulturer fra eksempelvis spildevandsslam.

På baggrund af et litteraturstudie og de udførte nedbrydningsforsøg er der udarbejdet en generel risikovurdering og opstillet anbefalinger for håndtering af biooliespild. Det anbefales at udføre en akut indsats på samme måde som ved spild med mineralsk olie. Kemiske analyser skal dog foretages med en metode, som medtager indholdet af planteolie og fedt.

Restforureninger med bioolie i jord og grundvand vurderes i de fleste tilfælde ikke at udgøre en risiko for mennesker eller miljø, da bioolierne vurderes at have lav toksicitet, lav mobilitet og være naturligt nedbrydelige i jord og grundvand. Dog vurderes der ved større spild med ren biodiesel eller biofyringsolie (FAME) at kunne være risiko for metandannelse, som potentielt kan udgøre en eksplosionsrisiko i nærliggende bygninger og bygværker. Dette vurderes ikke at være en risiko ved spild med biosmøremidler som f.eks. biohydraulikolie, der typisk vil findes i overjorden, hvor der ofte er effektiv geniltning af de forurenede aflejringer.

Summary

Use of mineral oil products (based on crude oil) occasionally leads to contamination of the environment. Mineral oil can be replaced by so-called biooils based on renewable raw materials. Biooils are generally considered to be less harmful to the environment compared to similar mineral oils.

In Denmark no regulatory framework or threshold limit values exists for managing contamination with biooil. So far, most municipalities have treated biooil contamination as if it was mineral oil. However, biooils have chemical properties that cause them to migrate and degrade in the environment in a different way than mineral oils.

Biooils can generally be either (1) biodiesel or bio heating oil of fatty acid methyl esters (FAME) or (2) biolubricants such as hydraulic oil based on synthetic esters. In Denmark most pollution with biooils is synthetic esters applied in machinery, trucks and trains. However, increasing application of FAME is observed in countries where mineral oils are replaced by biooils.

Generally, biooils are less volatile, less soluble and have higher viscosities than similar mineral oils. As a result, biooils will have low mobility in soil and groundwater. An exception is polyalkylene glycols (PAG) that is more soluble than other biolubricants. Furthermore, American studies have shown that FAME contamination can lead to significant accumulation of methane gas under anaerobic conditions.

In the present study biodegradation tests were carried out to compare biodegradation of biooil and mineral oil in soil samples. Pilot tests showed that common analytical methods for analyzing soil samples (Reflab 1 and 4) produce values that are grossly underestimated. A more accurate method for determining soil contents of vegetable oil would be the "oil-fat method" (infrared spectroscopy) with extraction in perchloroethylene (PCE).

The biodegradation tests did not prove a significant difference between biodegradation rates of biooils and mineral oils, respectively. Based on the results, it is concluded that biooils is not necessarily easily degradable in the soil environment even if laboratory screening tests during the approval of the specific product show otherwise. The reason for this is different limiting factors in the soil compared to laboratory screening tests typically using an inoculum from wastewater sludge.

Guidelines for management and remediation of biooil contamination are proposed. In general biooil contamination should be treated the same way as contamination of mineral oil. Chemical analysis needs to involve methods that are suitable for determining vegetable oil and fat.

In most cases contamination residues of biooil in soil and groundwater do not pose any threat to humans or the environment. The reason for this is low toxicity, low mobility and high degradability in soil and groundwater. Larger FAME contamination, however may be related to methane generation involving a potential explosion risk in nearby buildings and structures. The methane generation is likely insignificant for biolubricant contamination typically associated with soil layers near ground level with abundant oxygen levels.

1. Indledning og formål

1.1 Baggrund

Anvendelse af mineralske brændstoffer er en væsentlig kilde til udledning af CO₂ til atmosfæren. Derudover kan håndtering og spild med mineralske olieprodukter have en række uhenigtsmæssige effekter på miljø og menneskers sundhed. I mange tilfælde kan olieprodukterne erstattes af såkaldte bioolier, der typisk produceres af fornybare råmaterialer. Sammenlignet med mineralske olieprodukter, medfører forbrænding af bioolier lavere emission af partikler, kulmonoxid (CO), kuldioxid (CO₂), svovlforbindelser og aromater (Atabani et al., 2012).

Udover at gavne klima og luftkvalitet, promoveres bioolier med ikke at være skadelige for mennesker og dyreliv. Desuden er der typisk dokumentation for høj nedbrydelighed af bioolierne (Zeman et al., 1995; Battersby, 2000). På den baggrund argumenterer producenter og brugere af bioolie med, at forurening i miljøet ikke bør føre til myndighedskrav om forureningsundersøgelser og afværgeforanstaltninger, som det ville være tilfældet, hvis det var forurening med mineralisk olie. Dette er til trods for, at der findes meget lidt dokumentation for, hvordan olierne og eventuelle additiver spredes og nedbrydes i miljøet.

1.2 Nuværende praksis

Bioolieforurening kan forekomme i forbindelse med håndtering og oplag af olien eller ved færdsels- og togulykker med skader på f.eks. hydraulikslanger. I dag foreligger der ingen konkrete retningslinjer for, hvordan man skal håndtere spild med bioolie, der i flere henseender ikke kan sammenlignes med mineralske olieprodukter. Desuden omfatter Miljøstyrelsens kvalitetskriterier ikke bioolier, men kun kulbrinter, svarende til mineralske benzin- og olierelaterede produkter. På den baggrund kan der opstå tvivl hos myndigheder og rådgivere om det nødvendige omfang af undersøgelser og afværgeforanstaltninger.

Miljøstyrelsen har tidligere meldt ud, at der ikke er noget, der taler imod at behandle bioolieforureninger på samme måde som tilsvarende forureninger med mineralske olier. Det er op til påbudsadressaten at undersøge spildets omfang og udarbejde en risikovurdering med behørig dokumentation i form af konkrete målinger og beregninger, herunder en udførlig liste med hvilke stoffer, der er spildt og i hvilke koncentrationer, der findes i jord og grundvand.

I forbindelse med dette projekt er der fremsendt et spørgeskema til udvalgte miljømedarbejdere i 95 danske kommuner. Spørgeskemaet er vedlagt som bilag 1 og omhandler erfaringerne med bioolieforureninger i den enkelte kommune, samt hvordan eventuelle spild er håndteret. Resultaterne fremgår af nedenstående tabel 1.

TABEL 1. Resultat af spørgeskemaundersøgelse ved danske kommuners miljøafdelinger

	Antal kommuner	Spild håndteret som hvis det havde været mineralisk olie
Antal besvarelser	37	
Kommuner uden kendskab til biooliespild	25	
Kommuner med kendskab til 1 sag	5	4 ud af 5 kommuner
Kommuner med kendskab til 2-5 sager	5	4 ud af 5 kommuner
Kommuner med >5 sager	2	2 ud af 2 kommuner

Som det fremgår af tabellen er der modtaget svar fra 37 kommuner. I en tredjedel af kommunerne (12 kommuner) har man kendskab til forurenings-sager med bioolie. De øvrige kommuner

har enten ikke haft biooliespild eller i hvert fald ikke kendskab til, at det har været tilfældet. Sidstnævnte kan både være et udtryk for, at kommunerne ikke er blevet oplyst om, at der har været tale om bioolie eller at biooliespild ikke er blevet meddelt til kommunen.

Det mest almindelige spildscenarium er, at der er sprunget en hydraulikslange på en lastbil, hvorefter biohydraulikolie er spredt på terrænoverfladen. Der er desuden eksempler med overfladespild på en virksomhed samt spild fra en brændt havetraktor og fra en lift til malerarbejde. De registrerede spild har haft en størrelse på op til 200 L, svarende til et typisk hydraulikoliespild fra f.eks. en lastbil.

I 10 ud af 12 kommuner med kendskab til biooliespild har man håndteret spildet præcis som hvis der havde været tale om mineralsk olie. Typisk foretages en akut indsats med afrensning af belægninger og overflader f.eks. med udlægning af kattegrus. Herefter foretages som oftest en afgravning af overjord og der udtages dokumentationsprøver.

I de fleste tilfælde foretages undersøgelser og afværgeforanstaltninger som en frivillig indsats. I enkelte tilfælde har kommunen udstedt et undersøgelsespåbud efter Jordforureningslovens §40.

I to kommuner har man vurderet sagen anderledes i og med, der var tale om spild med bioolie. Her har man vurderet, at bioolie ikke udgør en risiko og der er derfor ikke stillet krav om undersøgelser eller afværgeforanstaltninger.

1.3 Formål

Projektets overordnede formål har været at skabe et godt udgangspunkt for miljørådgivere og myndighedspersoner, som håndterer forurening med bioolie i miljøet. Konkret har det været ønsket at besvare følgende spørgsmål:

1. Hvad er bioolie og hvordan adskiller det sig fra mineralske olier?
2. Hvordan spredes og nedbrydes bioolie i miljøet?
3. Nedbrydes jordforurening med bioolie hurtigere end jordforurening med sammenlignelig mineralsk olie?
4. Vurderes jordforurening med bioolie generelt, at kunne udgøre en risiko for mennesker og miljø?
5. Hvordan kan man udføre undersøgelser og afværgeforanstaltninger i forhold til bioolieforurening?

Arbejdsspørgsmålene er forsøgt besvaret på baggrund af litteraturstudier og nedbrydningsforsøg.

1.4 Afgrænsning

Litteraturstudiet er afgrænset til hhv. biodiesel/biofyingsolie af typen fedtsyremethylestere (FAME) samt biohydraulikolie. Andre biosmøremidler (f.eks. biosmøreolie, bioskæreolie, bioformolie og biomotorolie) er ikke omfattet direkte af litteraturstudiet eller af de udførte nedbrydningsforsøg.

2. Introduktion til bioolier

2.1 Typer

Bioolie dækker i dag en bred vifte af produkter, som kan være meget forskellige i forhold til hvordan de produceres og hvad de består af. Fælles for dem alle er dog, at de helt eller delvist er produceret ud fra fornybare råmaterialer som f.eks. planteolie, animalsk fedt eller syntetiske estere (Nagendramma og Kaul, 2012; Salimon et. al., 2010; ITRC, 2011). Dog er bioolier af typen syntetiske estere baseret på genanvendelige materialer, som ikke nødvendigvis er af biologisk oprindelse, men som kan genanvendes i ny bioolie.

Overordnet set kan bioolierne opdeles i tre hovedgrupper i forhold til deres anvendelse: Brændstoffer til transportsektoren, brændsel til opvarmning samt smøremidler.

De væsentligste typer af bioolier

Brændstoffer til transportsektoren:

Biodiesel (FAME)

Brændsel til opvarmning:

Biofyringsolie (FAME), rapsolie

Smøremidler (vegetabilsk eller syntetisk baserede olier):

Biohydraulikolie, biomotorolie, bioskæreolie, biosmøreolie, bioformolie

2.2 Definitioner

Biodiesel og *biofyringsolie* defineres generelt som fedtsyre-monoalkylestere, hvoraf den mest almindelige type er fedtsyremethylestere (*FAME*), udviklet af planteolie eller animalsk fedt (ITRC, 2011; Atabani et al., 2012). Mineralsk gasolie dækker over diesel- og fyringsolie produceret ud fra råolie.

Biosmøremidler som f.eks. *biohydraulikolie* består af en såkaldt *basisolie* produceret fra enten vegetabiliske olier (dvs. planteolier) eller syntetiske estere (Nagendramma og Kaul, 2012; Luna et al, 2015). I modsætning til vegetabiliske olier er syntetiske estere, som navnet antyder, syntetisk fremstillet, men hovedsageligt baseret på genanvendelige råmaterialer. Mineralske smøremidler (eller tunge olier) er produceret af råolie og udgøres af lange kulstofkæder (> C_{20}).

Biobrændstoffer i dag tilhører generelt *første generation*, som baseres på spiselige afgrøder eller animalsk fedt. I fremtiden forventer man at overgå til anden eller tredje generations bio-brændstoffer, som ved en række forskellige teknologier produceres ud fra ikke-spiselige affaldsprodukter fra eksempelvis landbruget samt fødevarer- og gasindustrien. De nye brændstoffer og bioolier forventes i langt højere grad end første generations biobrændstoffer, at kunne produceres med en kemisk sammensætning og tekniske egenskaber, som ligner de tilsvarende mineralske olieprodukter (Hansen et al., 2008; Miljøstyrelsen 2014).

2.3 Anvendelse

Biobrændstoffer til transportsektoren omfatter primært biodiesel og bioethanol, hvoraf bioethanol typisk ikke karakteriseres som bioolie pga. en markant anderledes kemisk sammensætning (alkohol). Biobrændstoffer forhandles herhjemme hovedsageligt som blandingsprodukter med 5-20% biobrændstof blandet i almindeligt brændstof (f.eks. E10 og B5). Personbiler, lastbiler og busser kan dog med mindre tekniske ændringer også køre på 100% biodiesel (B100) og i nogle tilfælde ren planteolie.

I flere lande er det almindeligt at anvende biodiesel til opvarmningsformål som erstatning for let fyringsolie. I den sammenhæng betegnes det biofyringsolie. I Norge bliver mineralsk fyringsolie forbudt fra den 1. januar 2020, hvilket forventes at øge forbruget af biofyringsolie i Norge betydeligt (Zero, 2007). Bioethanol og Glycerol (restprodukt fra FAME-produktion) kan i princippet også anvendes til opvarmningsformål, men vil normalt ikke blive betegnet bioolie.

Biosmøremidler omfatter en række produkter, der kan være produceret på forskellig vis, men alle er baseret på en basisolie af enten planteolie eller syntetisk olie (Nagendramma og Kaul, 2012; Salimon et al. 2010). Produkterne er almindelige i maskiner og lastbiler - eksempelvis i forbindelse med skæring, støbning og hydrauliske systemer. Bioprodukterne anvendes ofte når man gerne vil signalere miljøbevidsthed – det kan eksempelvis være i forbindelse med entreprenørarbejde på forurenede grunde eller i skov- og naturområder. Desuden anvendes biohydraulikolie ofte i tog.

2.4 Råmaterialer

Bioolier kan produceres ud fra mere end 350 forskellige afgrøder (Atabani et al., 2012; McNutt og He, 2016). Almindeligvis anvendes soyabønneolie, kokosolie, jordnøddolie, solsikkeolie, palmeolie og rapsolie. Derudover kan produktionen også baseres på animalsk fedt som f.eks. fiskeolie og svinefedt (Zero, 2007; Miljøstyrelsen, 2009). Valget af olie-/fedtstoffer afhænger normalt af tilgængelighed og tradition i de enkelte lande. I USA anvendes traditionelt soyabønneolie, mens man i Europa hovedsageligt bruger rapsolie (ITRC, 2011). I Norge har man dog i forbindelse med produktion af FAME hidtil primært anvendt fiskeolie (Zero, 2007).

I Danmark producerer Daka Denmark A/S biodiesel og biofyringsolie ud fra en blanding af animalsk fedt og brugt fritureolie. Fritureolie udgøres typisk af rapsolie, solsikkeolie, majsolie eller palmin (raffineret kokosfedt). Mange andre bioolier på markedet vurderes ligeledes at være baseret på flere forskellige råmaterialer (Concawe, 2016).

Alle planteolier og fedtstoffer har principielt samme opbygning uanset om de er af vegetabilsk eller animalsk oprindelse. Hovedbestanddelen er triglycerider, som er et glycerol-molekyle bundet til tre fedtsyrer ved esterbindinger (se figur 3) (Miljøstyrelsen, 2009). Kilden til olie-/fedtstofferne er afgørende for koncentrationen og fordelingen af mættede og umættede fedtsyrer, som igen har betydning for egenskaberne i den færdige bioolie. Dette gælder bl.a. kuldeegenskaberne (viskositet og udfældning ved lav temperatur), cetannummer (forbrændingshastighed) og holdbarhed. Betydningen er størst, hvis der er tale om rene produkter uden fortynding med mineralsk olie. Additiver anvendes for at forbedre de egenskaber, man skal bruge og hæmme de egenskaber, som er uønskelige.

Højt indhold af mættede fedtsyrer (dvs. ingen dobbeltbindinger) ses i palmeolie og animalsk fedt, mens flerumættede fedtsyrer ses i f.eks. solsikkeolie. Umættede fedtsyrer vil generelt medføre dårligere kuldeegenskaber, højere cetannummer (har betydning i biodiesel) og bedre lagringsstabilitet. Omvendt vil flerumættede fedtsyrer (dvs. to eller flere dobbeltbindinger) give bedre kuldeegenskaber, lavere cetannummer og dårligere lagringsstabilitet. Højt indhold af monumættede fedtsyrer (én dobbeltbinding) giver egenskaber mellem yderpunkterne (f.eks. rapsolie) (Zero, 2007).

Syntetiske estere vil generelt være baseret på genanvendelige råmaterialer. Det vil sige, at den overvejende del af olien skal kunne genanvendes som f.eks. basisolie for nye produkter. Dette er ikke det samme som, at olierne nødvendigvis er baseret på biologisk materiale.

2.5 Regulering og standarder

Sammensætningen og egenskaberne af bioolier reguleres efter en række standarder, alt efter hvor produktet forhandles. I USA reguleres biodiesel og biofyrringsolie med udgangspunkt i standarden ASTM-D6751. I EU har man i stedet standarden EN-14213 for biofyrringsolie og EN-14214 for biodiesel.

For biosmøremidler er de mest almindelige standarder den tyske Blue Angel, den svenske Swedish Standard 155434 og den internationale EU Ecolabel. Disse stiller forskellige krav til bionedbrydelighed, toksicitet overfor vandorganismer, bioakkumulering, indhold af farlige stoffer samt krav til tekniske egenskaber. Eksempelvis kræves ofte en ultimativ bionedbrydning på minimum 60% inden for 28 dage (ISO 15380, OECD 301 B, ASTM D-5864) eller en grænse for toksisk effekt på vandorganismer på mindst 100 mg/L (OECD 201). Yderligere kræves det ofte, at en stor del af olien kan genanvendes/genraffineres og bruges som basis for nye produkter.

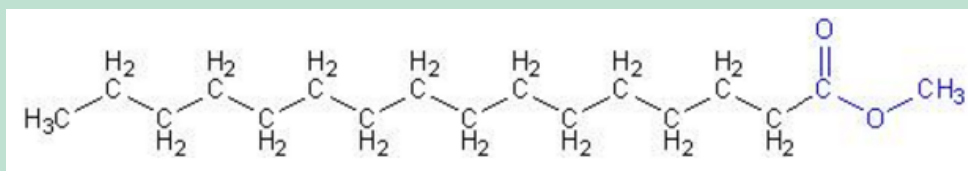
3. Sammensætning af bioolier

3.1 Kemisk opbygning af FAME

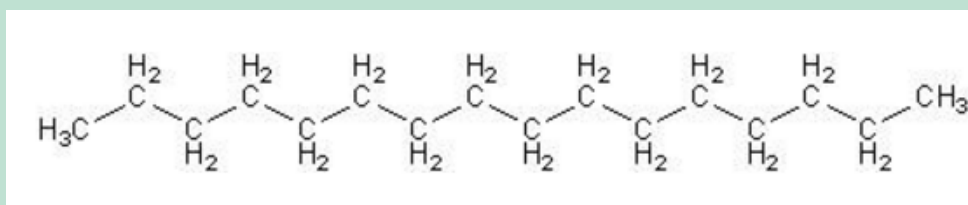
Biofyingsolie og biodiesel udgøres generelt af fedtsyre-monoalkylestere, hvoraf den mest almindelige type er fedtsyremethylestere (FAME) (ITRC, 2011; Atabani et al., 2012). Dertil kommer additiver og eventuelle urenheder i olien.

FAME er normalt en klar eller gullig/brunlig væske med svag eller ingen lugt. FAME udgøres af en methylgruppe, som sidder på en fedtsyre med en længde på typisk 16 eller 18 kulstofatomer.

Figur 1 viser et eksempel på en typisk fedtsyremethylester. Den viste palmemethylester er mættet og indeholder således ikke dobbeltbindinger i fedtsyrekæden. Til sammenligning viser figur 2 en typisk kulbrinte-forbindelse (cetan), som er en alkan med 16 kulstofatomer. Som udgangspunkt ligner de to molekyler hinanden, men methylesteren har en ester-gruppe i enden af kulstofkæden.



FIGUR 1. Eksempel på FAME: Palmemethylester produceret fra palmeolie, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{CH}_3$ (Goshen College, 2017).



FIGUR 2. Eksempel på mineralisk olieforbindelse: Cetan, $(\text{C}_{16}\text{H}_{34})$ (Goshen College, 2017).

Biofyingsolie og biodiesel består generelt af relativt ensartede og ukomplicerede molekyler, hvorimod mineralisk gasolie kan indeholde 2.000-4.000 forskellige stoffer, herunder forgrenede og aromatiske kulbrinter (bl.a. BTEX- og PAH-forbindelser) (Salimon et al., 2010).

3.2 Kemisk opbygning af biosmøremidler

Biosmøremidler består af en basisolie (typisk >90%) og eventuelle additiver og urenheder (Nagendramma og Kaul, 2012). Basisolien kan være enten vegetabiliske olier eller syntetiske estere (Luna et al, 2015). Til tider anvendes en blanding af en vegetabilisk olie og en syntetisk ester (Erhan et al, 2006).

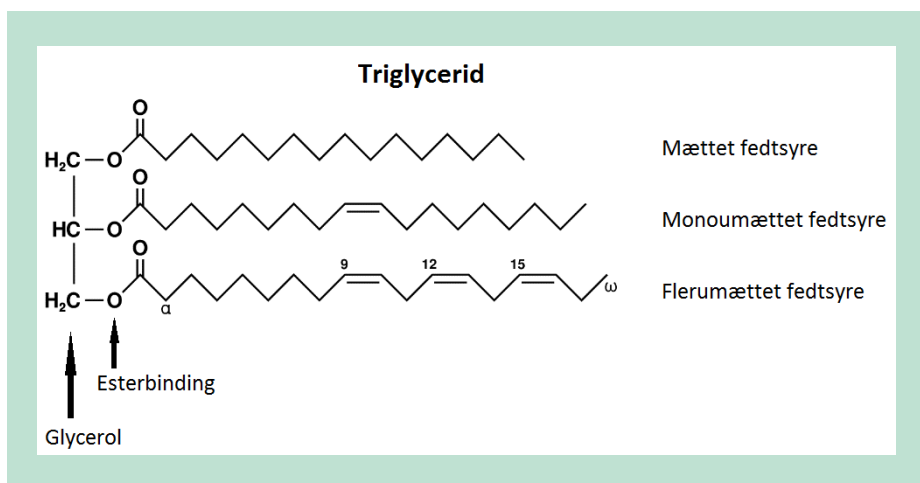
I nærværende projekt er der fokuseret på de typer af biohydraulikolier, som fremgår af standarden ISO 15380:2016:

- Hydraulic Environmental Triglycerides (vegetabiliske olier)

- Hydraulic Environmental Synthetic Esters (HEES)
- Hydraulic Environmental Polyalkylene Glycols (PAG)
- Hydraulic Environmental Polyalphaolefins (PAO)
- Polyolestere.

3.2.1 Vegetabiliske olier

Vegetabiliske olier anvendes primært, hvor olien kun bruges én gang (total loss systems) som f.eks. på kædesave i skovbrug. Vegetabiliske olier er oftest triestere (triglycerider) bestående af glycerol med tre langkædede fedtsyrer (figur 3). Her er hydroxylgrupper på glyceroldelen bundet til carboxylgrupper via esterbindinger.

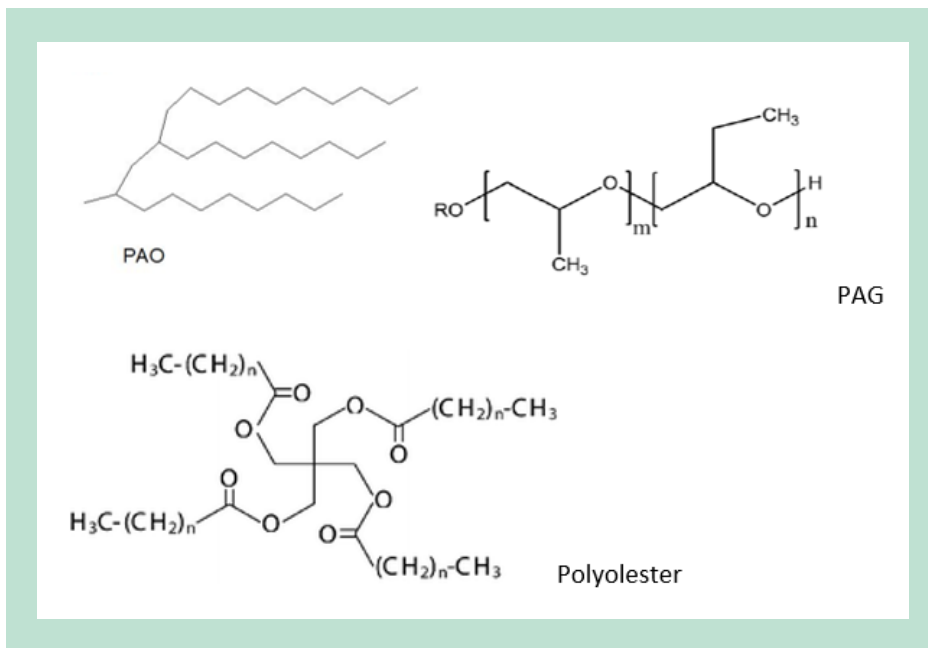


FIGUR 3. Kemisk struktur af triglycerid (Hansen et al., 2008).

Mens alkoholdelen er den samme i alle vegetabiliske olier, så er fedtsyrerne plantespecifikke. Fedtsyrerne har som oftest en længde på 12-24 kulstofatomer med varierende mættethed (figur 3). De bedste tekniske egenskaber af en vegetabilisk olie opnås ved fremdyrkning af særligt gode varianter af en plante, genmodificering af plantedelen eller direkte kemisk modifikation af de vegetabiliske olier, ligesom forskellige additiver kan forbedre det færdige produkt. Kemiske modifikationer involverer ofte funktionelle grupper som acyl (C=O) og alkoxy (O-R) og dobbeltbindinger. Almindelige modifikationer omfatter transesterificering, estoliddannelse, epoxidering og hydrogenering (Soni og Agarwal, 2014; Wagner et al, 2001; McNutt og He, 2016).

3.2.2 Syntetiske estere

Når en bioolie bruges i systemer med cirkulation, varme-/kulde-påvirkninger og over længere tid, bruges typisk produkter med en basisolie af syntetiske estere (HEES, PAO, PAG og polyolestere). Syntetiske estere er, som navnet antyder, ofte 100% syntetiseret. Det vil sige, at olierne er fremstillet "fra bunden", snarere end raffineret. Således kan de skræddersyes til formålet og har ofte bedre tekniske egenskaber end de vegetabiliske olier på næsten alle parametre. F.eks. virker de bedre ved både høje og lave temperaturer, de er kun svagt flygtige og har højere smøreevne samtidig med, at de formodes at være let bionedbrydelige i miljøet. Eksempler på syntetiske estere ses i figur 4.



FIGUR 4. Eksempler på syntetiske estere.

PAO kaldes ofte syntetiske kulbrinter (Nagendramma og Kaul, 2012) og er i den kemiske sammensætning sammenlignelig med de mineralske olier. Siden de er syntetiseret, er de dog, i modsætning til mineralske olier, mere rene (dvs. oliemolekylerne har samme form og længde og de er fuldstændig mættede). PAO produceres ved polymerisering af α -olefin (alken af den generelle formel C_nH_n , hvor dobbeltbindingen er placeret mellem de to første kulstofatomer). Alkene kan have forskellig længde, f.eks. C_8 - C_{12} .

3.3 Additiver

Både mineralske olieprodukter og bioolier indeholder additiver, som har til formål at forbedre produktets egenskaber afhængigt af anvendelsen (Nagendramma og Kaul, 2012). Ofte vil additiverne være de samme i både mineralske olier og bioolier (Salimon et al, 2010).

Producenterne er normalt tilbageholdende med at oplyse hvilke additiver, der tilsættes deres produkter, og der formodes at være stor variation mellem additiver i forskellige produkter og fra forskellige producenter. Indholdet af specifikke additiver og deres mobilitet i miljøet er derfor et emne, som man i dag ikke ved ret meget om.

På baggrund af et litteraturstudie vurderes de mest almindelige additiver at tilhøre følgende stofgrupper (Miljødirektoratet, 2017, Placek, 2006; Rudnick og Bartz, 2006; Quinchia et al, 2011):

- Flow- og viskocitetsforbedrende midler ved lav temperatur (ca. 1-5%)
- Antioxidanter (ca. 0-1%)
- Antikorrosionsmidler (ca. 0-0,5%)
- Anti-slid additiver (ca. 0-1%)
- Cetan-fremmere (forbedret forbrænding af biodiesel)
- Biocider (holdbarhed)
- Antiskummidler
- Additiver til forbedring af egenskaber ved ekstremt tryk.

Flowforbedrende midler i biodiesel omfatter f.eks. poly(ethylene-vinyl acetat) (PEVA), som reducerer viskositeten og krystalliseringen ved lav temperatur (Concawe, 2016).

Antioxidanter har til formål at forhindre uønsket iltning og dermed forbedre holdbarheden (Nagendramma og Kaul, 2012). I FAME-produkter er der oplysninger om tilsætning af antioxidanterne "hindered phenols", phenylendiamin, pyrogallol, propylgallat, tert-butyl hydroquinon (TBHQ) og butyleret hydroxytoluen (BHT) (ITRC, 2011; Concawe, 2016). Indholdet af antioxidanter udgør normalt 200-3.000 mg/L afhængig af antioxidant og FAME-type (Concawe, 2016). Additiver til øgning af centannummeret i bioolien omfatter ofte alkylnitrater (2-ethylhexyl nitrat) og di-tert-butylperoxid (ITRC, 2011).

Biocider er relativt dyre og tilsættes derfor normalt kun i produktioner, hvor det er helt nødvendigt at forhindre mikrobiel aktivitet i FAME-produktet (Concawe, 2016). Desuden er man ofte opmærksom på ikke at tillade opvækst af resistente bakterier, som kan ødelægge bioolien. Aktivstofferne i biocider er ofte isothiazoler, methylen bis(thiocyanat) (MBT) og nitromorphaliner. Øvrige additiver kan omfatte antiskummidler, antislidadditiver og antikorrosionsmidler (ITRC, 2011; Miljøstyrelsen, 2008). Generelt undgås at tilsætte tungmetaller og fenolbaserede antioxidanter til bioolierne, da disse kan have en negativ påvirkning af miljøet (Hsien, 2014; Placek, 2006).

Der er desuden ikke oplysninger om tilsætning af triazoler, som tilsættes afsningsmidler og tidligere har givet anledning til grundvandsforurening på lufthavne.

3.4 Urenheder og nedbrydningsprodukter

Ifølge den europæiske standard for biofyingsolie (EN-14213) skal ren biofyingsolie indeholde mindst 96,5% FAME (Knothe, 2006). Biohydraulikolier skal indeholde mindst 70% basisolie, men andelen er normalt mindst 90% (Nagendramma og Kaul, 2012).

Den resterende del af bioolierne udgøres hovedsageligt af urenheder, som stammer fra den måde, hvorpå olien er produceret, håndteret og opbevaret. Dertil kommer tilsatte additiver.

Der er meget lidt tilgængelig information om hvilke urenheder, der kan være i olien hos forbrugeren og i hvilke koncentrationer. På baggrund af produktionsmetoderne vurderes de væsentligste urenheder dog at være:

- Mono-, di- og triglycerider
- Glycerol
- Metanol
- Vand
- Frie fedtsyrer
- Syre-/baserester
- Sæberester
- Metaller (afsmitning fra tanke, beholdere og rørføringer).

Urenhederne i bioolie vurderes generelt at udgøres af lavmolekylære organiske stoffer samt enkelte metaller. Udover metallerne betragtes urenhederne ikke som miljøfremmede stoffer, da der er tale om relativt simple kemiske strukturer, som er almindelige i naturen.

4. Spredning i miljøet

4.1 Oversigt over fysisk-kemiske egenskaber

Spredning og omsætning af alle typer olie i miljøet afhænger af oliens egenskaber. Tabel 2 sammenfatter relevante egenskaber for bioolier sammenlignet med data for tilsvarende mineralske olier. Biooliernes egenskaber afhænger i høj grad af hvilken anvendelse de er udviklet til (brændstof/opvarmingsmiddel eller smøremiddel). Desuden kan egenskaberne afhænge af, hvordan olien er fremstillet, samt af hvilke urenheder og additiver olien indeholder.

TABEL 2. Fysisk kemiske egenskaber for udvalgte olier (Miljøstyrelsen, 2017; ITRC, 2011, datablade vedlagt i bilag 2).

Parameter	FAME	Mineralsk gasolie	Biosmøremidler	Mineralske smøremidler
Densitet (15°C), kg/L	0,84-0,90	0,87-0,95	Ca. 0,91-0,93	0,86-89
Vandopløselighed (25°C), µg/L	1,2-21	5.000-6.000	Meget lav (på nær PAG)	Meget lav
Kinematisk viskositet (40°C), mm ² /s	3,5-5,0	2,0-4,5	Ca. 30-100	Ca. 20-100
Log K _{ow}	6,29-8,35	3,3-7,06	Ca. 9	>6
Kogepunkt, °C	352-417	160-360	>300	>300
PID-udslag, ppm*	6-7	1.400	7-10	29-60

* PID (photo ionisation detection) er målt direkte ned i åbne oliedunke med en MiniRAE Light. Målingerne er foretaget i FAME-produkter (Daka Denmark A/S biodiesel og biofyngingsolieolie), mineralsk dieselolie, biohydraulikolie (Biohydran TMP 46), mineralsk hydraulikolie (Azolla ZS 46).

4.2 Spredning i jord

Både mineralske olier og bioolier er normalt i flydende form ved atmosfærisk tryk og almindelige inde- og udetemperaturer. Viskositeten af bioolie er som oftest lidt højere end af tilsvarende mineralske olier. Viskositeten af både mineralske og biosmøremidler er dog typisk 10-20 gange højere end for FAME og mineralsk gasolie.

De fleste typer olie har en forholdsvis lav vandopløselighed uafhængigt af, om der er tale om bioolie eller mineralsk olie. Ved jordforurening vil man derfor forvente, at olieforureningen danner fri fase i jorden, også kaldet non aqueous phase liquids (NAPL). Olier medtaget i tabel 2 har alle densiteter lavere end vands, hvorfor der vil blive tale om let fri fase (LNAPL), som typisk vil spredes omkring kapillarzonen/grundvandsspejlet eller våde aflejringer og slirer i den umættede zone.

FAME adsorberes i højere grad til jordpartiklerne end mineralsk gasolie, hvilket ses som en væsentligt højere oktanol-vand fordelingskoefficient (log K_{ow}). Spredningen af FAME i jordmiljøet vurderes derfor at være begrænset sammenlignet med spredningen af mineralsk gasolie.

Høj viskositet, lav vandopløselighed og tendens til adsorption er vigtige årsager til at overfladespild med tung olie og biosmøremidler generelt ikke giver anledning til væsentlig vertikal forureningsudbredelse. I et studie af Cecutti og Agius (2008) blev udbredelsen af biosmøremidler og mineralske hydraulikolier undersøgt i to forskellige skovjorde ved brug af lysimeterforsøg. Udbredelsen dybere end 25 cm var meget begrænset for alle de undersøgte olier. Desuden var den maksimale udbredelse over 120 dage på 50-60 cm, med en minimalt større udbredelse af mineralske olier end af bioolier. Resultaterne er i overensstemmelse med, at overfladespild med tung olie erfaringsmæssigt ikke nedsiver mere end ca. 50 cm.

Den lave mobilitet af bioolier vurderes også at reducere udbredelsen af LNAPL på våde aflejringer sammenlignet med hvad man ser for mineralske olier. Erfaringer fra villatanksager viser, at fri fase med mineralsk fyringsolie kan have en udbredelse på grundvandsspejlet på op mod 30 m med en medianværdi på 4 m (Miljøstyrelsen, 2009). Udbredelsen af fri fase af bioolie vurderes derfor generelt at være betydeligt mindre.

4.3 Spredning i grundvand

Vandopløseligheden af mineralsk gasolie er >200 gange højere end for FAME. Det betyder, at spredningen af FAME i porevand og grundvand generelt vil være lille og typisk med koncentrationer, som er lavere end den analytiske detektionsgrænse (ITRC, 2011).

Vandopløseligheden for mineralske og biosmøremidler vurderes at være på niveau med den for FAME. En undtagelse kan dog være biosmøremidler af typen PAG, der har en højere vandopløselighed end øvrige bioolier. Der er ikke kendskab til grundvandsforureninger forårsaget af spild med hverken mineralske smøremidler eller biosmøremidler, herunder PAG.

4.4 Spredning til overfladevand

Spild af bioolier kan potentielt påvirke nærliggende overfladevand, som f.eks. vandløb, søer og fjorde. Påvirkningen vurderes fortrinsvis at kunne ske ved overfladespild, som spredes til recipienten via kloakker, grøfter eller dræn. Overfladespild som løber direkte til recipienten vurderes principielt også at kunne forekomme, selvom der ikke er kendskab til sådanne tilfælde.

Biooliespild til overfladevand forventes overordnet set at opføre sig som spild med tilsvarende mineralske olier, da begge typer olie har en densitet lavere end vands samt en lav vandopløselighed. Bioolien vil således samle sig omkring vandoverfladen som oliefilm og LNAPL. Den højere viskositet af bioolie forventes dog generelt at medføre en lavere mobilitet end for tilsvarende mineralske olier.

En del af den opløste bioolie vil efter opløsning i vandmassen blive hydrolyseret til fedtsyrer og metanol ved abiotiske processer. Laboratoriestudier har påvist, at denne proces kan hydrolysere 5-10 % af en FAME-forurening indenfor 24 timer (Concawe, 2016). Derudover vil naturlige mikroorganismer i vandfasen og i sedimentet nedbryde bioolien ved samme mekanismer, som gør sig gældende i jord og grundvand.

4.5 Spredning i poreluft

Flygtigheden af bioolier vurderes generelt at være meget begrænset, hvilket ses i tabel 2 som et højt kogepunkt. Bioprodukterne har generelt ingen eller svag lugt. Desuden viser PID-målinger (photo ionisation detection) med en 10,6 eV lampe udført direkte i oliedunke, at der kan måles betydeligt lavere udslag i bioprodukterne end i tilsvarende mineralske olieprodukter (se tabel 2). Målemetoden er et mål for indholdet af flygtige organiske dampe.

Både mineralske smøremidler og biosmøremidler har lavere flygtighed end biodiesel og mineralsk gasolie. Forurening med tung olie vurderes derfor ikke at give anledning til væsentlig af-dampning eller poreluftforurening.

Udbredelsen af poreluftforurening fra en mineralsk gasolieforurening er erfaringsmæssigt < 1 m (Miljøstyrelsen, 2014b). Da FAME formodes at være mindre flygtigt og hurtigere nedbrydeligt end mineralsk gasolie vurderes udbredelsen i poreluften at være betydeligt mindre end 1 m og sandsynligvis sjældent målbar med almindelige analysemetoder.

5. Omsætning af bioolier

5.1 Generel bionedbrydelighed

Biologisk nedbrydning af bioolieprodukter dokumenteres i godkendelsesprocessen med udgangspunkt i rutinemæssige standardforsøg, herunder OECD301B, OECD301F eller ISO14593. Der stilles typisk krav til en bionedbrydelighed på f.eks. 60% over 28 dage.

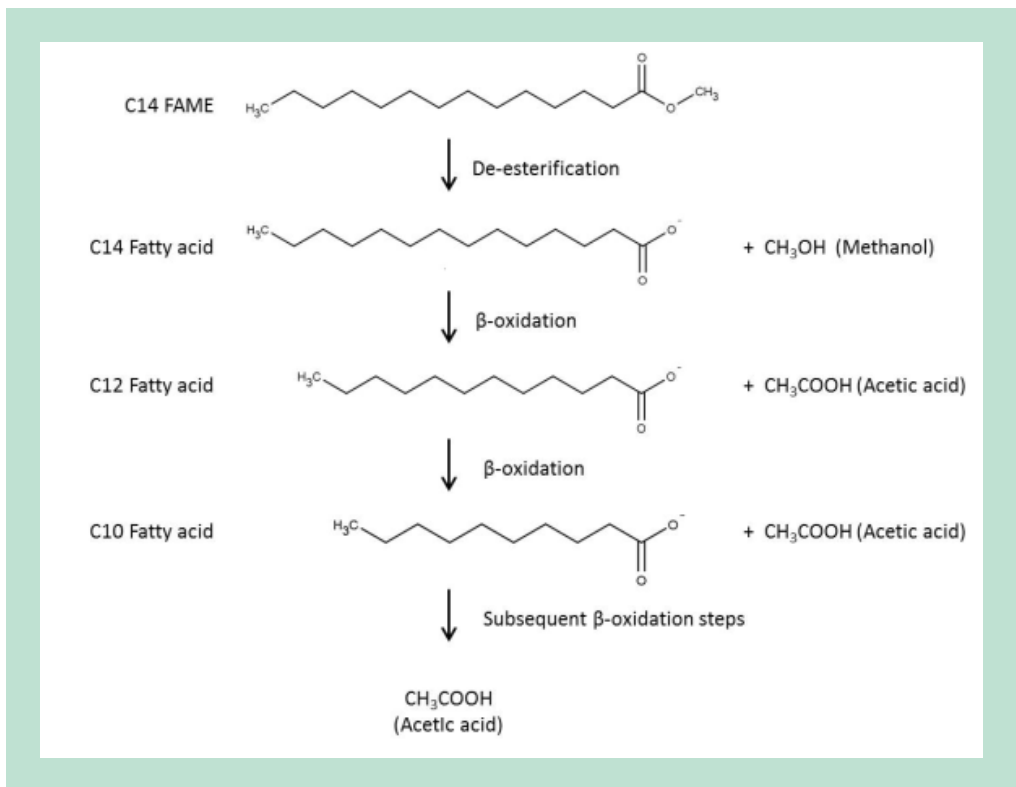
Generelt er det vist, at FAME nedbrydes hurtigere og mere fuldstændigt end mineralsk dieselolie (ITRC, 2011; Concawe, 2016; Lapinskiene et al., 2005). Der er mindre viden om nedbrydningen af biosmøremidler, men et enkelt studie med nedbrydning i jordlysimetre påviste en større nedbrydning af biohydraulikolier end af tilsvarende mineralske hydraulikolier (Cecutti og Agius, 2008). Bionedbrydeligheden vurderes især at kunne være høj for biosmøremidler med vegetabilsk olie som basisolie (Totten et al., 1999).

5.2 Nedbrydningsmekanisme

Ligesom for forurening med mineralsk olie kan nedbrydningen af bioolie i jord og grundvand foretages af naturligt forekommende mikroorganismer. I mindre omfang kan nedbrydningen også ske abiotisk ved autooxidation eller kemisk hydrolyse (Concawe, 2016). Den biologiske nedbrydning vurderes dog at være betydeligt større end den abiotiske nedbrydning, men det kan være vanskeligt at adskille de to processer.

Den mest almindelige nedbrydningsmekanisme for både FAME, vegetabiliske olier og syntetiske estere vurderes at være trinvis nedbrydning ved β -oxidation (enten aerobt eller anaerobt). Nedbrydningsmekanismen for FAME er illustreret i figur 5. Først omdannes bioolien til fedtsyrer ved fraspaltning af metanol. Derefter forkortes fedtsyrerne trinvist ved fraspaltning af eddikesyre (Concawe, 2016). Samme mekanisme er dominerende som sidste fase af naturlig nedbrydning af mineralsk olie efter at kulbrinterne først er nedbrudt til fedtsyrer (Maier et al., 2000).

Nedbrydningsprodukter af biologisk nedbrydning af både mineralske olier og bioolier omfatter eddikesyrer (CH_3COOH), fedtsyrer og metanol (CH_3OH), som alle er vandopløselige (Concawe, 2016). Nedbrydning af FAME i grundvand og overfladevand vil derfor vise sig ved kraftigt forhøjet indhold af opløst organisk stof (DOC). Nedbrydningsprodukterne vil dog typisk nedbrydes hurtigt videre til kuldioxid (CO_2) under aerobe forhold eller metan (CH_4) under anaerobe forhold. Der er ikke oplysninger om dannelse af nedbrydningsprodukter, som kan betragtes som svært nedbrydelige eller toksiske for mennesker eller miljø.



FIGUR 5. Generel nedbrydningsmekanisme af FAME ved β -oxidation (Concawe, 2016).

5.3 Styrende faktorer

Standardforsøg i laboratoriet anvendes vækstmedier bestående af opløste mineralske salte og en bakteriekultur, som stammer fra spildevandsslam. Disse forhold repræsenterer ikke de forhold og mikroorganismer, som vil styre nedbrydningsprocesserne i situationer med spild til jord og grundvand. Nedbrydningshastighederne bestemt ved eksempelvis OECD301B, OECD301F eller ISO14593 kan derfor ikke forventes at være gældende ved spild til jord og grundvand.

I jordmiljøet vil nedbrydningen af bioolie overordnet set afhænge af de samme faktorer, som styrer nedbrydning af mineralske olier. Særligt klimatiske og geologiske forhold samt jordens redoxforhold og indhold af vand, næringssalte og organisk stof kan spille en væsentlig rolle (Atlas, 1981; Margesin og Schinner, 2001; Kristensen et al., 2010; Kristensen et al., 2011). Imidlertid vurderes den styrende parameter ofte at være bioolienes vandopløselighed, der er lavere end for mineralske olier. Det skyldes, at stofferne generelt ikke kan nedbrydes af mikroorganismerne i jordmiljøet før de forekommer på opløst form.

Den naturlige nedbrydning af FAME er dokumenteret ved en række laboratoriestudier under forskellige forhold og med forskellige FAME-produkter (Concawe, 2016). Studierne har generelt påvist en betydelig biologisk nedbrydning under aerobe forhold, hvor molekylær ilt (O_2) fungerer som terminal elektronacceptor ved oxidation af fedtsyrerne. Der er ligeledes flere studier påvist nedbrydning under iltfrie forhold ved reduktion af nitrat (NO_3^-) eller sulfat (SO_4^{2-}).

I et studie er der i mikrokosmos-forsøg med grundvand/grundvandssediment estimeret rater af forskellige FAME-molekyler under anoxiske og næringsfattige forhold (Corseuil et al., 2011). Førsteordens rater blev her bestemt til 0,004-0,062 d^{-1} . Det blev vurderet, at opløseligheden af LNAPL var den begrænsende faktor for den biologiske nedbrydning. De påviste rater er relativt høje sammenlignet med rater bestemt for mineralske olier, selv under ilt- og næringsfattige forhold (Corseuil et al., 2011).

Nedbrydningen er også påvist ved metanogene forhold, hvor f.eks. kuldioxid (CO₂) eller eddikesyre fungerer som elektronacceptor (Concawe, 2016). Herved dannes metan (CH₄), hvilket omtales senere. Der er ikke tidligere påvist biologisk nedbrydning i laboratoriet af FAME under manganreduktion (Mn(IV)→Mn(II)). Nedbrydning af FAME ved jernreduktion (Fe(III)→Fe(II)) er påvist i et enkelt feltstudie (Concawe, 2016). Generelt vil aerob nedbrydning være den mest effektive nedbrydningsproces (Maier et al., 2000).

5.4 Erfaringer fra feltstudier

Der er lavet ganske få undersøgelser i felten af hvordan bioolier nedbrydes i jord og grundvand og der er kun kendskab til studier med fokus på FAME-produkter. I et brasiliansk studie blev nedbrydningen undersøgt i forbindelse med et kontrolleret spild af 100 L FAME baseret på sojabønneolie (Concawe, 2016). Lokaltiteten var kendetegnet ved høje grundvandstemperaturer (22-26°C) og lav pH (ca. 4), som ikke er ualmindeligt i Brasilien. Iltforholdene i grundvandet ændrede sig over en periode på 29 måneder fra aerobe til anaerobe. Desuden steg grundvandskoncentrationen af acetat med højeste indhold efter 18-24 måneder (120 mg/L). Acetat er et almindeligt nedbrydningsprodukt i β -oxidationen (figur 5) og kan mineraliseres til kuldioxid. Metan-indholdet i grundvandet steg på 12 måneder fra indhold lavere end detektionsgrænsen til 30 mg/L, hvilket er over metans vandopløselighed ved de målte grundvandstemperaturer. Det stemte overens med, at der kunne påvises metanogene forhold. Resultaterne indikerede en betydelig mikrobiologisk omsætning af FAME under skiftende redoxforhold (Concawe, 2016).

Der er desuden beskrevet et enkelt større spild af FAME (Minnesota i USA, august 2007) (Concawe, 2016; Toso, 2010). Her kunne der ikke påvises indhold af individuelle fedtsyremethylestre i grundvandet, hvilket vurderes at skyldes, at detektionsgrænsen var over grundvandskoncentrationerne. Dog kunne der i grundvandet måles indhold af acetat, total organisk kulstof (TOC) og opløst organisk kulstof (DOC) på >2.000 mg/L. Der kunne desuden måles forhøjede indhold af metan i grundvandet. I poreluften i den umættede zone kunne der måles indhold af metan på op til 67% og kuldioxid på op til 34% (Concawe, 2016).

Der findes flere erfaringer med spild med en blanding af biodiesel og mineralsk dieselolie (f.eks. B20), om end ikke mange. Blandingsforureninger kan være komplekse, da de forskellige forureningsstoffer kan påvirke spredning og nedbrydning af de enkelte stoffer både positivt og negativt (ITRC, 2011; Concawe, 2016; Corseuil, et al., 2011).

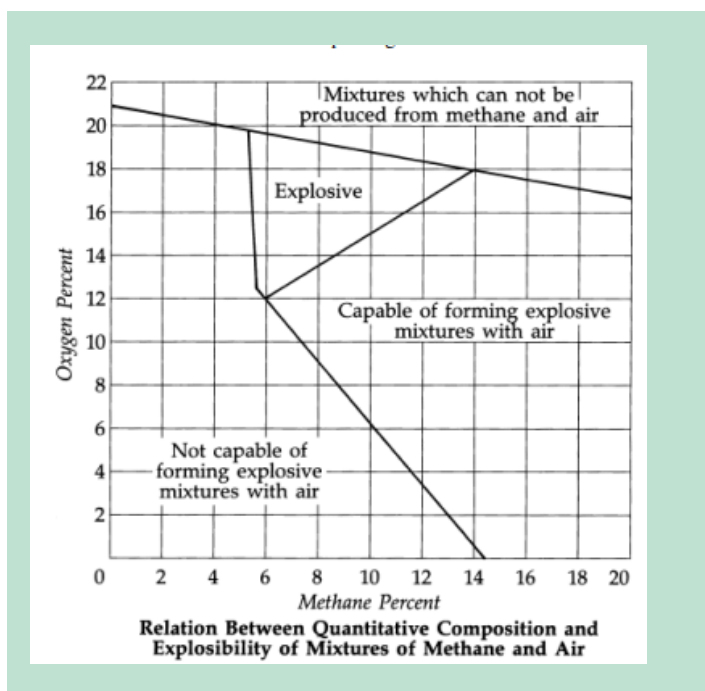
5.5 Metanproduktion

Spild med letnedbrydelig bioolie til miljøet kan medføre metanogene forhold i jord og grundvand med metandannelse til følge. Metan dannes af metanogene bakterier når øvrige potentielle elektronacceptorer er blevet opbrugt (især O₂, NO₃⁻, SO₄²⁻).

På lokaliteter forurenet med FAME er der ifm. større biooliespild påvist overmætning med metan i grundvandet (>ca. 25 mg/L) og indhold af metan i poreluften på op til 67% (Concawe, 2016). Disse koncentrationer svarer til, hvad man finder på mange gamle lossepladser, som kan indeholde betydelige mængder af let nedbrydeligt organisk materiale. Lossepladsgas indeholder normalt lige dele metan og kuldioxid (USEPA, 2005). Benzinformureninger vil typisk også kunne give anledning til forhøjede metanindhold i spildområder, men sandsynligvis ikke på samme niveau som på lossepladser og ved spild af FAME (ITRC, 2011). Der er ikke kendskab til sager, hvor der er målt for metandannelse efter spild med biosmøremidler.

Metan er i sig selv lugtfri og ikke toksisk. Metan er dog en drivhusgas, som bidrager til den globale opvarmning på samme måde som kuldioxid, endda med 21 gange større effekt (Zero, 2007). Derudover kan metangas udgøre et alvorligt problem ved afdampning og akkumulering i bygninger og andre lukkede rum, da høje koncentrationer kan medføre eksplosionsfare. Eksplosionsfaren afhænger af luftens sammensætning (se figur 6). "Lower explosion limit" (LEL) for metan er ca. 5% og "upper explosion limit" (UEL) er ca. 15% (USEPA, 2005). I indeklima og

andre lukkede rum bør indhold af metan >0,5% føre til akutte afværgetiltag for at undgå risiko for at åben ild eller gnister kan antænde metangassen og medføre en eksplosion (ITRC, 2011).



FIGUR 6. Eksplosionsfare ved forskellige indhold af metan og ilt (ITRC, 2011).

Metan er en let gas, som vil søge opad. Kraftig metanproduktion kan desuden i nogen tilfælde danne et overtryk, som vil øge den konvektive transport til nærliggende bygninger. På lokaliteter med andre forureningsstoffer kan denne effekt øge indtrængningen af andre flygtige stoffer til bygningen (ITRC, 2011; USEPA, 2005).

Omfanget af metandannelse på en forurennet lokalitet vil afhænge af bl.a. mængden og typen af forurening i jorden samt muligheden for naturlig geniltning af de forurenede aflejringer. Selv lave indhold af atmosfærisk ilt kan medføre oxidation af metangas og dermed begrænse risikoen. Der kan således ske en effektiv nedbrydning af metan i de terrænnære jordlag, hvor geniltningen normalt er god (ITRC, 2011).

Risikoen for akkumulering af metan i bygninger vil desuden afhænge af de geologiske forhold, jordens vandindhold, bygningens placering og konstruktionsmæssige forhold som f.eks. gulvopbygning og kloakforhold (CSIRO, 2004). Konstruktionsmæssige forhold til reduktion af radon vil medvirke til at reducere risikoen for indtrængning af metan til bygninger. Desuden vil den rumlige og tidslige variabilitet spille en stor rolle for risikoen for afdampning af metan i væsentlige koncentrationer.

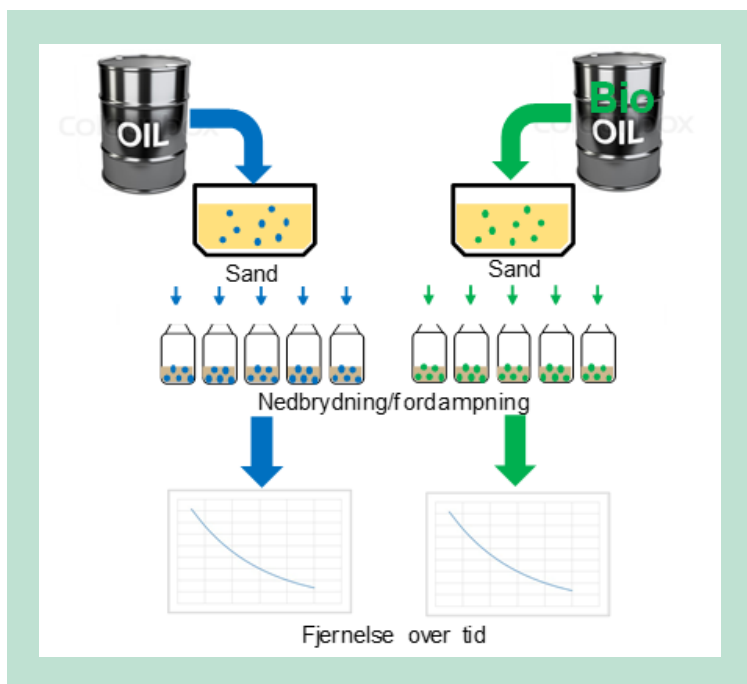
Ved undersøgelser af lokaliteter forurennet med FAME er det vigtigt at være opmærksom på, at metandannelse kan være forsinket måneder eller år efter det oprindelige spild. Ligeledes kan metandannelse ofte påvises længe efter, at FAME-spildet er nedbrudt. Dette hænger sammen med, at metan dannes ved nedbrydning af nedbrydningsprodukter af FAME, snarere end ved nedbrydning selve FAME-molekylerne. Af samme grund kan man til tider observere metanproduktion nedstrøms kildeområdet, selvom man ikke ser det ved selve spilstedet (ITRC, 2011).

6. Nedbrydningsforsøg

6.1 Princip for undersøgelse

De udførte nedbrydningsforsøg havde til hensigt at vise, om der er signifikant forskel på den hastighed hvormed bioolier og tilsvarende mineralske olier nedbrydes/fordamper fra overjorden efter et overfladespild – f.eks. i en vejkant, hvor der er sket et spild fra en forulykket lastbil.

Den overordnede fremgangsmåde for de udførte forsøg er illustreret i nedenstående figur 7. En detaljeret fremgangsmåde for de udførte forsøg er vedlagt i bilag 3.



FIGUR 7. Overordnet fremgangsmåde for nedbrydningsforsøg.

Der blev forberedt en række prøveglas hver indeholdende 50 g sandjord. Jorden indeholdte bioolie eller mineralsk olie, svarende til ca. 6.000 mg/kg TS. Dette indhold var beregnet ud fra mængden af tilsat olie. Startkoncentrationen blev ligeledes bestemt ved kemisk analyse ved forsøgenes opstart.

Prøveglassene med olieforurenet jord blev placeret ved stuetemperatur med adgang til atmosfærisk ilt for at sikre aerobe forhold. Herefter blev der løbende indsendt prøveglas til kemisk analyse for indhold af den tilsatte olie. Analyserne blev udført som tre- eller firedobbelte bestemmelser for at tage hensyn til variationer mellem de enkelte prøveglas. Analyseresultaterne giver et billede af fjernelsen af olie fra jorden i prøveglassene som funktion af tid.

For de anvendte olier vil fjernelsen primært kunne tilskrives naturlig nedbrydning af den tilsatte olie. For mineralsk dieselolie forventes fordampningen dog at kunne spille en rolle.

Den anvendte jord havde et naturligt vandindhold på 0,08-0,09 kg/kg TS, svarende til et tørstofindhold på ca. 92% (relativt tørt sand). For at reducere yderligere udtørring, blev der hver uge tilført vand for at kompensere for fordampning. Vandindholdet var således ikke konstant, hvilket

dog heller ikke er tilfældet i situationer med forurening af overjord, hvor der vil ske skiftevis opfugtning og udtørring.

6.2 Testolier

Der blev anvendt en biohydraulikolie (syntetisk trimethylolpropanester) og en tilsvarende mineralsk hydraulikolie (>90% alkaner). Begge olier er fra producenten Total (Frankrig) og anvendes i eksempelvis entreprenørmaskiner. Der er ikke udført nedbrydningsforsøg med vegetabilsk baserede olier, der erfaringsmæssigt sjældent optræder i forureningsager med spild fra lastbiler og entreprenørmaskiner, der er den typiske kilde til hydraulikoliespild.

Der er desuden udført en række forsøg med biofyrringsolie og biodiesel fra Daka Denmark A/S samt en almindelig dieselolie. Den anvendte biofyrringsolie og biodiesel består af FAME (97-98% ester) produceret af Daka ud fra en blanding af kødaffald og brugt fritureolie. Der anvendes to forskellige biodieselprodukter fra Daka, hvoraf den ene er tilsat en antioxidant (Vitablend Bioprotect 350) for at øge holdbarheden.

Daka Denmark A/S sælger primært deres bioolieprodukter til olieselskaber, der blander bioolien i deres egne produkter.

TABEL 3. Sammenfatning af olier anvendt i nedbrydningsforsøg. Datablade for de anvendte produkter er vedlagt som bilag 2.

Olietype	Producent og produkt-navn	Beskrivelse
Biohydraulikolie	Total Biohydran TMP 46	Udgøres af >70% syntetisk ester (HEES). Anvendes i f.eks. entreprenørmaskiner.
Mineralsk hydraulikolie	Total Azolla ZS 46	Produceret ud fra råolie. Indeholder >90% alkaner. Anvendes i f.eks. Entreprenørmaskiner.
Biofyrringsolie	Daka biofyrringsolie 6135	FAME produceret ud fra animalsk fedt og brugt fritureolie. Der er ikke tilsat additiver.
Biodiesel m. antioxidant	Daka biodiesel 6130	FAME produceret ud fra animalsk fedt og brugt fritureolie. Der tilsat Bioprotect 350 som antioxidant.
Biodiesel u. antioxidant	Daka biodiesel 6130	FAME produceret ud fra animalsk fedt og brugt fritureolie. Der er ikke tilsat additiver.
Mineralsk dieselolie	-	FAME produceret ud fra råolie. Anvendes som autodiesel.

6.3 Analysemetoder

Generelt udføres kulbrinteanalyser af jordprøver ved GC-FID, hvilket er standard for rådgivere og myndigheder, der arbejder med jordforurening. Typisk anvendes Reflab 1-metoden, hvor jordprøverne inden analyse ved GC-FID ekstraheres i pentan. Til tider anvendes også Reflab 4-metoden, hvor der ekstraheres i en blanding af pentan og acetone. Ved ekstraktionen over typisk 12-16 timer opløses størstedelen af prøvernes indhold af kulbrinter (>C₅), hvilket gør fremgangsmåden velegnet til analyse for mineralsk olie. Metoden medtager generelt alkaner med en længde på 6-35 (Reflab 1) eller 6-40 (Reflab 4) kulstofatomer.

Reflab 1 og 4-metoderne er udviklet til bestemmelse af jordens indhold af mineralsk olie og medtager kun i meget begrænset omfang eventuelle indhold af vegetabiliske olier og FAME. Anvendelse af disse metoder vil derfor medføre en betydelig underestimering af det reelle indhold af disse stoffer, der har begrænset opløselighed i både pentan og acetone.

En alternativ analysemetode er olie-/fedtbestemmelse ved infrarød-spektrometri (IR) efter ekstraktion i perchlorethylen (PCE). Metoden er f.eks. beskrevet i Dansk standard M-0041 DS/R 209-2006. Metoden anvendes normalt til spildevand, men er også anvendelig til jordprøver hvor indhold af planteolie eller fedt ønskes kvantificeret.

Tabel 4 viser resultater fra forforsøg udført for at undersøge brugbarheden af forskellige analysemetoder. Prøveglas er tilført 50 g sandjord med en kendt koncentration på ca. 6.000 mg/kg TS. Der er anvendt tre forskellige olier og tre forskellige analysemetoder. De anvendte olier er mineralsk hydraulikolie (Total Azolla ZS 46), rapsolie (madolie) og biohydraulikolie (Total Biohydran TMP 46). Prøverne blev efterfølgende analyseret ved GC-FID efter ekstraktion i hhv. pentan (Reflab 1) og pentan/acetone (Reflab 4) samt ved olie-/fedtmetoden efter ekstraktion i PCE. Genfindelse af den tilsatte mængde, som middel af dobbeltbestemmelser fremgår af tabel 4.

TABEL 4. Resultater af laboratorieforsøg. Genfinding (middel af dobbeltbestemmelse) for sand tilsat olie med en koncentration på ca. 6.000 mg/kg TS. Ved hver metode er der angivet ekstraktionsmiddel og analyselaboratorium.

	GC-FID (pentan) Reflab 1, ALS	GC-FID (pentan/acetone) Reflab 4, Eurofins	Olie-fedt (PCE) IR, Analytec
Mineralsk hydraulikolie (Total Azolla ZS 46)	85%	69%	80%
Rapsolie (Madolie)	0,44%	2,9%	69%
Biohydraulikolie (Total Biohydran TMP 46)	3,1%	4,2%	68%

Resultaterne viser en genfinding af den tilsatte mineralske hydraulikolie på 69-85% uafhængigt af analysemetode. For rapsolie og biohydraulikolie var resultatet efter ekstraktion i pentan eller pentan/acetone (hhv. Reflab1 og Reflab 4) dog < 5%, hvilket tydeligt illustrerer, at de to metoder ikke er udviklet til undersøgelse af disse typer olie.

Derimod giver olie-/fedtmetoden en genfinding på 68-69% for biohydraulikolie og rapsolie. Det kan stadig virke som et utilstrækkeligt udbytte, men skal ses i lyset af at metoden ikke er optimeret i forhold til bioolier. Desuden skal resultatet ses i lyset af at Reflab 1-metoden genfinder 85% af den tilsatte mineralske dieselolie.

Ved de udførte nedbrydningsforsøg for bioolier blev kemiske analyser foretaget med olie-/fedtmetoden, da denne metode generelt gav den højeste genfinding, jf. tabel 4. Jordprøver tilsat mineralsk dieselolie blev dog analyseret med GC-FID (Reflab 1).

Som det fremgår af tabel 4 vil kemisk analyse af jordprøver tilsat forskellige olier (ca. 6.000 mg/kg TS) give forskellige resultater selvom der anvendes samme analysemetode. Dette er vigtigt at holde sig for øje, når resultaterne af nedbrydningsforsøgene skal tolkes.

6.4 Forsøgsoversigt

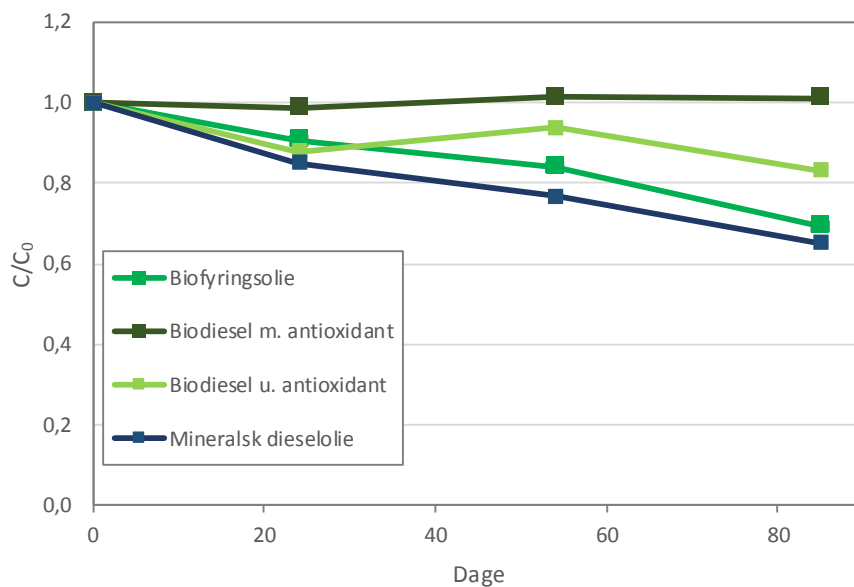
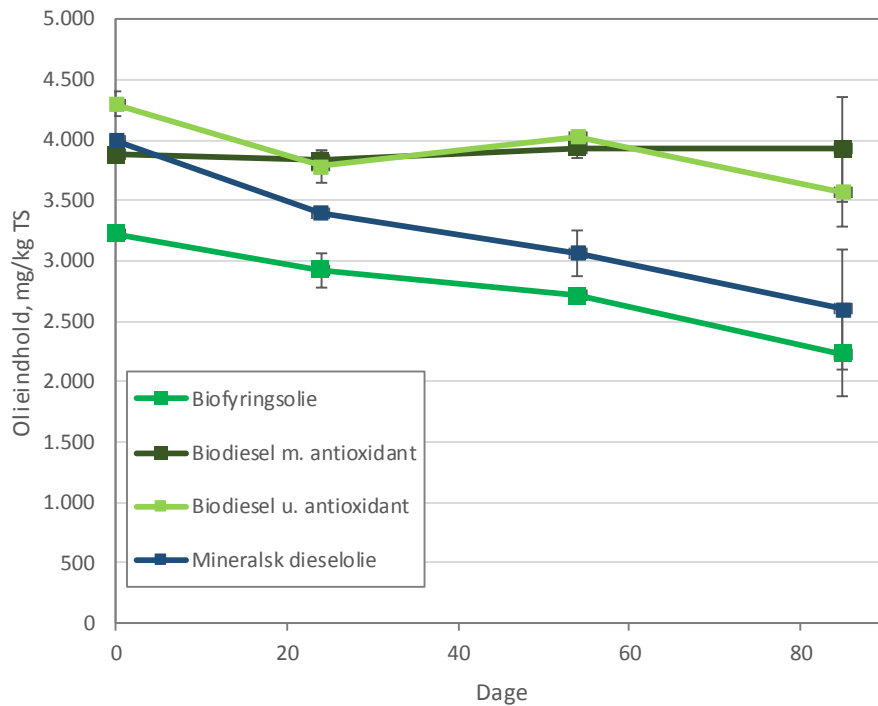
Tabel 5 er en oversigt over de udførte nedbrydningsforsøg. Nedbrydningen af hydraulikolie blev monitoreret over ca. 14 måneder. Nedbrydningen af fyringsolie og biodiesel/dieselolie blev monitoreret over ca. 3 måneder, da der for disse stoffer var forventet en hurtigere nedbrydning og evt. fordampning.

TABEL 5. Forsøgsoversigt. Jordprøvernes olieindhold ved opstart er angivet både som en beregnet værdi ud fra den faktiske mængde tilsat jorden samt en målt værdi.

Olietype	Olieindhold, mg/kg TS (beregning/analyse)	Replikater	Forsøgs- periode	Analyse- metode
Biofyringsolie (Daka 6135)	6.000 / 3.800	3 prøver 1 tørstofprøve	Ca. 3 måneder	IR/Olie-fedt
Biodiesel m. antioxidant (Daka 6130)	6.000 / 3.900	3 prøver 1 tørstofprøve	Ca. 3 måneder	IR/Olie-fedt
Biodiesel u. antioxidant (Daka 6130)	6.000 / 4.300	3 prøver 1 tørstofprøve	Ca. 3 måneder	IR/Olie-fedt
Mineralsk dieselolie	6.000 / 4.000	3 prøver 1 tørstofprøve	Ca. 3 måneder	GC-FID (Reflab 1)
Biohydraulikolie (Total Biohydran TMP 46)	6.000 / 3.800	4 prøver 1 tørstofprøve	Ca. 14 måneder	IR/Olie-fedt
Mineralsk hydraulikolie (Total Azolla ZS 46)	6.000 / 5.500	4 prøver 1 tørstofprøve	Ca. 14 måneder	IR/Olie-fedt

6.5 Nedbrydningsresultater for FAME og mineralsk dieselolie

Resultaterne fra nedbrydningsforsøg med forskellige typer gasolie (biodiesel, biofyringsolie og mineralsk dieselolie) er vist i figur 8, som den målte oliekoncentration i jorden som funktion af tid (dage). Analyseresultater fremgår desuden af bilag 4.

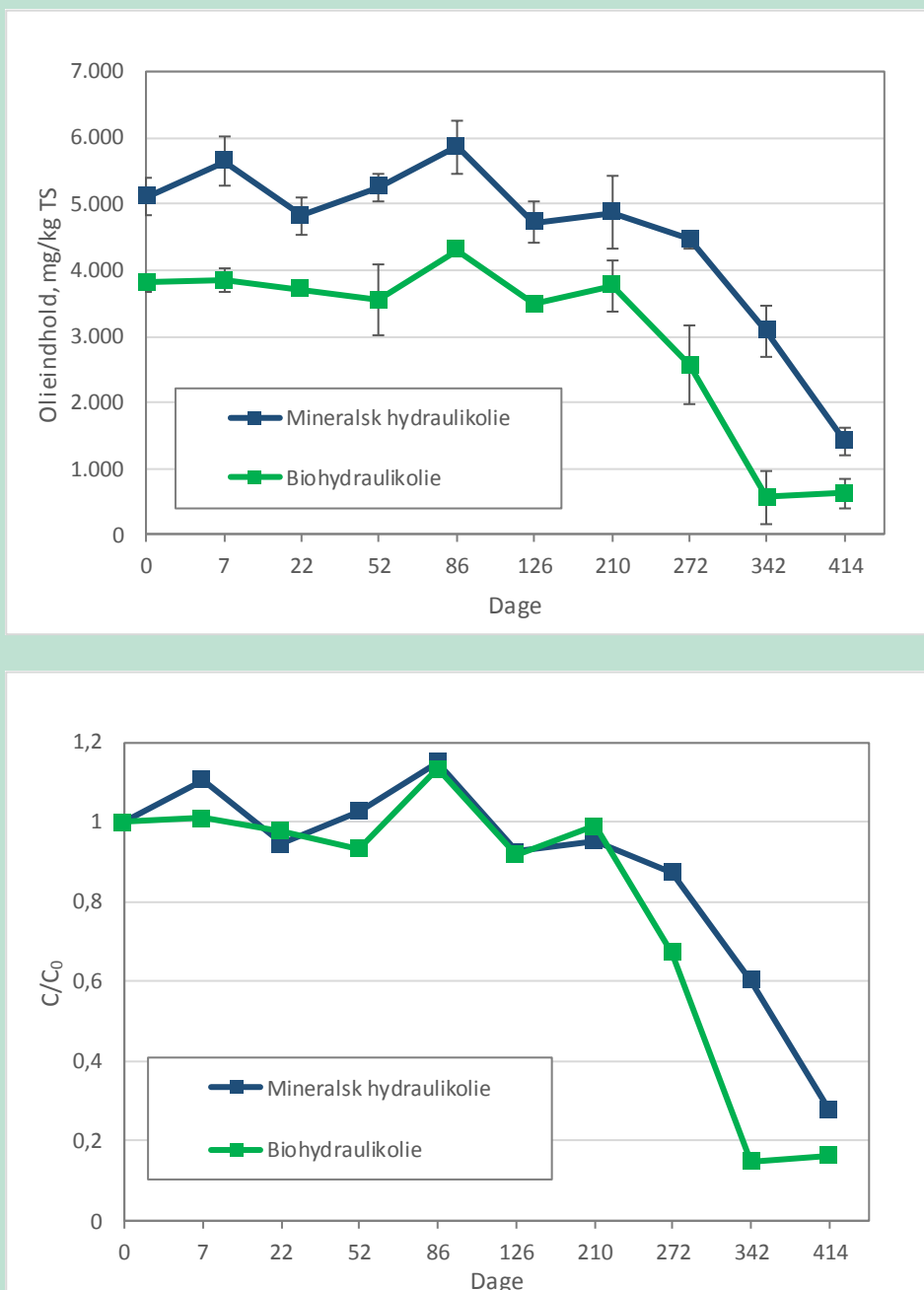


FIGUR 8. Resultater af nedbrydningsforsøg med biodiesel (med og uden antioxidant), biofyringsolie og mineralsk dieselolie. Resultaterne er vist både med målte (øverst) og relative (nederst) koncentrationer på y-aksen. Resultater er vist som medianværdi af replikater. Fejllinjer (øverst) angiver standardafvigelsen på replikater.

Det ses, at fjernelsen af biofyringsolie og mineralsk dieselolie går i gang umiddelbart efter forsøgets start. For disse to stoffer ses en relativt konstant fjernelse hen mod forsøgets afslutning efter ca. 3 måneder, hvor der er fjernet ca. 30% af den tilsatte olie. For biodiesel uden antioxidant er resultaterne mere uklare, om end der konstateres en mindre fjernelse på ca. 16%. For biodiesel tilsat antioxidant ses ingen fjernelse i løbet af forsøgsperioden. Det skal bemærkes, at de påviste forskelle mellem bioolie og mineralsk olie er relativt små.

6.6 Nedbrydningsresultater for hydraulikolier

Resultaterne af de udførte nedbrydningsforsøg med hydraulikolie ses af figur 9. Resultaterne er vist som den målte oliekoncentration i jorden (olie-fedt metoden) som funktion af tiden (dage). Analyseresultater fremgår desuden af bilag 4.



FIGUR 9. Resultat af nedbrydningsforsøg med hydraulikolie. Resultaterne er vist både med målte (øverst) og relative (nederst) koncentrationer på y-aksen. Resultater er vist som medianværdi af replikater. Fejllinjer (øverst) angiver standardafvigelsen på replikater.

Som det fremgår af figur 9 kunne der de første ca. 7 måneder ikke konstateres væsentlig fjernelse af den olie, som var tilsat prøveglassene – hverken mineralsk eller biohydraulikolie. Resultaterne bekræfter, at fordampning af hydraulikolie fra prøveglassene ikke finder sted i væsentligt omfang.

Perioden på syv måneder uden signifikant nedbrydning kan benævnes en lagfase (tilvænningsfase). De udførte forsøg viser ikke hvad lagfasen skyldes, men det vurderes, at være en kombination af flere forhold. Eksempelvis kræves normalt en vis biomasse før nedbrydning vil forekomme i målbart omfang – dvs. antallet af bakterier skal over en tærskelværdi (Maier et al., 2000). Desuden kan der være forhold i jorden – f.eks. det relativt lave vandindhold på 0,08-0,09 kg/kg TS – der har betydet, at mikroorganismene har behøvet tilvæning (Kristensen et al., 2010).

Efter lagfasen konstateres faldende koncentrationer af både mineralsk hydraulikolie og biohydraulikolie, hvilket vurderes at kunne tilskrives naturlig nedbrydning i jordprøven. Nedbrydnings-hastigheden for de to olier vurderes at være sammenlignelig.

Efter ca. 14 måneder var den målte koncentration af biohydraulikolie reduceret fra ca. 3.800 mg/kg TS til 585 mg/kg TS, svarende til en reduktion på ca. 85%. Til sammenligning var den målte koncentrationen af mineralsk hydraulikolie reduceret fra ca. 5.000 mg/kg TS til 1.400 mg/kg TS, svarende til en reduktion på ca. 72%. Ligesom for dieselolie, biodiesel og biofyrringsolie vurderes de påviste forskelle mellem bioolier og mineralske olier at være relativt begrænsede.

6.7 Kontrolforsøg med Reflab 1

Ved forsøgenes afslutning blev der udført kontrolforsøg, hvor prøveglas tilsat hhv. biohydraulikolie og mineralsk hydraulikolie blev analyseret med Reflab 1-metoden for at sammenligne med resultaterne fra olie-fedt metoden.

For prøveglas tilsat biohydraulikolie viste resultaterne olieindhold på 36-210 mg/kg TS (middelkoncentration på 110 mg/kg TS), dvs. på niveau med Miljøstyrelsens jordkvalitetskriterium for totalindhold af kulbrinter på 100 mg/kg TS. Middelkoncentrationen svarer til ca. 20% af koncentrationerne målt med olie-fedt metoden.

For prøveglassene tilsat mineralsk hydraulikolie viste resultaterne med Reflab 1-metoden olieindhold på 3.100-3.200 mg/kg T (middelkoncentration på 3.125 mg/kg TS). Denne koncentration er mere end dobbelt så høj som den middelkoncentration, der blev påvist med olie-fedt metoden ved forsøgets afslutning. Dette resultat er der ikke umiddelbart en god forklaring på.

Forskellen mellem de to analysemetoder er større end forventet på baggrund af forforsøg, der viste sammenlignelige resultater ved analyse af jordprøver med mineralsk hydraulikolie (se tabel 4). Resultaterne illustrerer den generelle problemstilling, at analyseresultaterne er helt afhængige af den anvendte analysemetode. Det kan muligvis også have betydning, at nedbrydningsprodukterne fra bioolienedbrydningen kan have en højere analytisk genfindning end moderstofferne.

6.8 Sammenfatning af resultater

Tabel 6 sammenfatter resultaterne af de udførte nedbrydningsforsøg. Ud fra resultaterne er der estimeret lineære fjernelsesrater i de perioder af forsøgsperioden, hvor dette vurderes at være muligt – dvs. der ses bort fra lagfaser og evt. stagnerende koncentrationsforløb i slutningen af forsøget. Den beregnede rate er selvsagt afhængig af den analysemetode, som er anvendt ved forsøgene, hvilket jf. afsnit 6.7 vurderes at have stor betydning.

TABEL 6. Sammenfatning af resultater fra nedbrydningsforsøg (stuetemperatur).

	Biofyrringsolie (Daka 6135)	Biodiesel (Daka 6130)	Biodiesel (Daka 6130)	Mineralsk dieselolie	Biohydraulikolie (Total Biohydran TMP 46)	Mineralsk hydraulikolie (Total Biohydran TMP 46)
Antioxidant tilsat	Nej	Ja	Nej	Ja	Ja	Ja
Lagfase	Ingen	>3 md	Ingen	Ingen	Ca. 7 md	Ca. 7 md
Fjernelsesrate, mg/kg TS/d (efter lag)	Ca. 12	0	Ca. 8	Ca. 16	Ca. 22	Ca. 18
Nedbrudt efter 90 d	31%	0%	17%	35%	0%	0%
Nedbrudt efter 120 d	-	-	-	-	Ca. 10%	Ca. 10%
Nedbrudt efter 414 d	-	-	-	-	84%	72%

Hvis man ser bort fra en lagfase på ca. 7 måneder for de to hydraulikolier, er den højeste fjernelsesrate konstateret for biohydraulikolie efterfulgt af mineralsk hydraulikolie. Dernæst kommer mineralsk dieselolie, der dog ikke havde en væsentlig lagfase. Raten for dieselolie vurderes dog i højere grad at kunne være påvirket af fordampning end hvad der er tilfældet for de øvrige olier.

Der konstateres ikke lagfase for de to bioolier, hvor det er oplyst, at der ikke er tilsat antioxidant (biofyrringsolie og biodiesel u. antioxidant). På den baggrund kan man foranlediges til at tro, at antioxidant kan have en hæmmende effekt for nedbrydningen. Tidligere forsøg med betydningen af antioxidant for FAME-nedbrydningen påviste dog ikke en effekt (Concawe, 2016).

Den vigtigste læring af de udførte nedbrydningsforsøg vurderes dog at være, at de valgte forsøgsbetingelser ikke gav anledning til en væsentligt hurtigere nedbrydning af bioolier sammenlignet med tilsvarende mineralske olier. Desuden kunne der generelt observeres kortere lagfase for FAME og mineralsk dieselolie end for de to hydraulikolier.

I forbindelse med risikovurdering af spild med bioolie kan man således ikke som udgangspunkt antage, at bioolien altid nedbrydes "med det samme" og væsentligt hurtigere end tilsvarende mineralske olier.

Der er dog i dette projekt ikke udført nedbrydningsforsøg med vegetabiliske olier, der generelt forventes at have højere nedbrydelighed end andre typer biosmøreolie (Totten et al., 1999). Det kan således ikke afvises af forsøg med vegetabiliske olier ville have givet et andet resultat.

6.9 Sammenligning med tidligere studier

Der er kun kendskab til ét studie, hvor der er sammenlignet nedbrydningsrater for bioolie og mineralsk olie i jord (Cecutti og Agius, 2008). Her blev der i lysimeterforsøg med to forskellige skovjorde konstateret højere nedbrydelighed efter 120 dage for tre forskellige biohydraulikolier (86-88%) end for en mineralsk referenceolie (72%). Nedbrydningsgraden i det tidligere studie efter 120 dage for de to typer olie er således på niveau med hvad der er fundet i dette projekt efter 414 dage.

I det tidligere studie er jordprøverne analyseret med gaskromatograf efter ekstraktion i hexan. Denne fremgangsmåde vurderes at være sammenlignelig med Reflab 1-metoden (ekstraktion med pentan), som jo medfører en væsentlig underestimering af det faktiske indhold af bioolie. Det vurderes desuden, at koncentrationen til tiden nul er beregnet ud fra den tilsatte mængde olie. Denne fremgangsmåde vil, jf. resultaterne vist i tabel 4, ikke vil give værdier, der er sammenlignelige med målte koncentrationer lige meget hvilken analysemetode, der anvendes. Det tidligere studie kan derfor være behæftet med usikkerhed.

Der er kendskab til enkelte lignende studier med undersøgelse af den naturlige nedbrydning af mineralsk gasolie. I et Miljøprojekt fra 2008 blev der tilsat fyrringsolie (ca. 3.000 mg/kg TS) samt

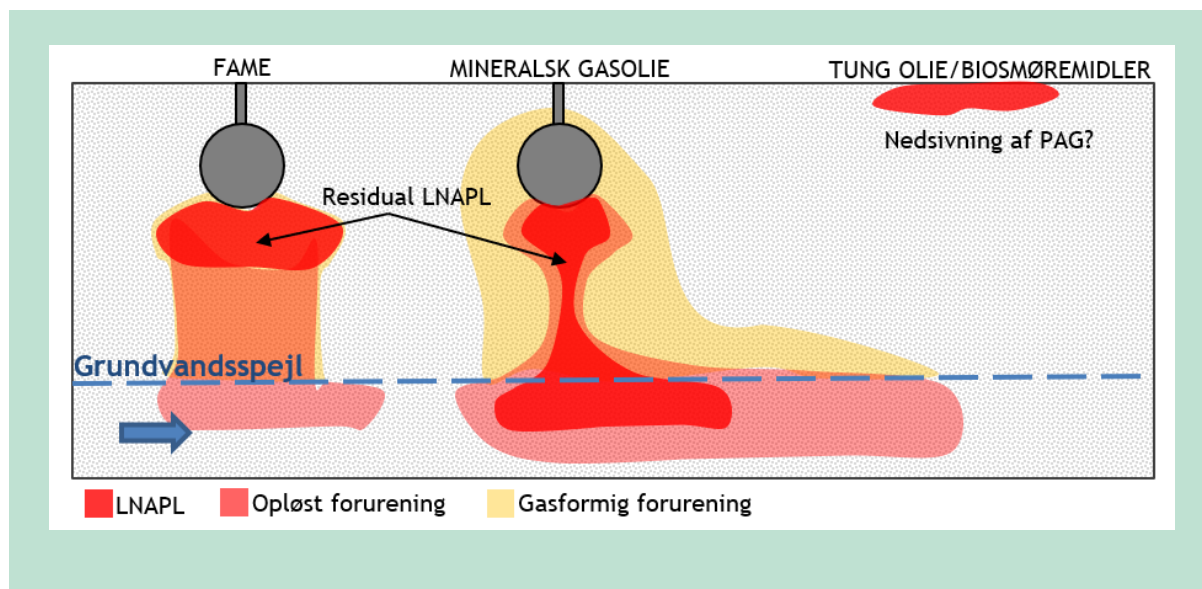
næringssalte (NPS) til 5 kg sandjord i et lukket system med aerobe forhold. Vandindholdet var ca. 0,1 kg/kg TS og temperaturen var ca. 10°C (Miljøstyrelsen, 2008). Her blev der efter 84 dage målt en nedbrydningsgrad på ca. 60%, svarende til omtrent dobbelt så stor nedbrydning som i forsøget med mineralsk dieselolie i nærværende projekt. Dette skyldes formentlig, at der ved det tidligere studie blev tilsat næringssalte til jorden, hvilket ikke var tilfældet i dette projekt. Desuden kan vandindholdet i nærværende projekt have påvirket nedbrydningshastigheden negativt, om end påvirkningen har været den samme for alle de anvendte olietyper.

Som tidligere beskrevet, vurderes den begrænsende faktor for nedbrydningen af bioolie generelt at være vandopløseligheden, da den naturlige nedbrydning kun foregår i væsentligt omfang i jordens vandfase (dvs. i porevandet).

7. Generel risikovurdering

7.1 Konceptuel model

En overordnet konceptuel model for spredning i jord og grundvand for de forskellige typer olie er givet figur 10.



FIGUR 10. Konceptuel model for spredning af mineralisk gasolie, FAME og tung olie/biosmøremidler.

Figuren illustrerer, at FAME i høj grad vil findes som fri fase (LNAPL), der kun i begrænset omfang vil sprede sig i jorden. Ved større spild kan der evt. ske nedsivning afhængigt af jordens geologi og vandindhold. Hvis FAME når grundvandsspejlet vil udbredelsen formentlig være begrænset som følge af lav vandopløselighed og høj nedbrydelighed.

Ved spild med mineralisk gasolie vil der i højere grad kunne ske spredning af LNAPL. På villa-tanksager konstateres udbredelser af LNAPL på grundvandsspejlet på op til ca. 30 m (Miljøstyrelsen 2009). Desuden vil der i jordens umættede zone kunne dannes en poreluftsky, som kan medvirke til spredningen. I grundvandet ses typisk grundvandfaner med en længde på <50 m (Miljøstyrelsen 2009).

Både mineralske smøremidler og biosmøremidler vurderes at have en meget begrænset udbredelse i jorden som følge af høj viskositet og lav vandopløselighed. Dog kan der muligvis ske spredning af biohydraulikolie af typen PAG, der har en højere vandopløselighed. Der er dog ikke kendskab til at dette nogensinde er undersøgt i praksis.

7.2 Korrosion af tanke og rørføringer

Biooliers egenskaber kan i visse situationer øge risikoen for korrosion og lækager fra tanke og rør (Miljøstyrelsen, 2014a). Risikoen vil afhænge af hvilke materialer, som tanke og rør er lavet af. Eksempelvis bør kobber, zink og bly undgås, da disse metaller fungerer som katalysator for nedbrydningen af FAME og dermed øger risikoen for syredannelse og efterfølgende korrosion. Desuden er det endnu ikke dokumenteret, hvorvidt installationer af plast, glasfiber og gummi vil være resistente overfor bioolie (Miljøstyrelsen, 2014a).

7.3 Toksicitet

Bioolier skal generelt opfylde en række krav om lav toksicitet. Det samme gælder eventuelle additiver. Specifikt testes toksiske effekter på alger (OECD 201), dafnier (OECD 202) og fisk (OECD 203). Begreberne LC_{50} (Lethal Concentration) og EC_{50} (Effect Concentration) bruges til at angive den koncentration, hvor halvdelen af organismene dør eller påvirkes. For at opnå miljømærket EU Ecolabel må der ikke være akut toksicitet på fisk og dafnier ved opløste koncentrationer lavere end 100 mg/L. Der er ikke kendskab til studier af biooliers toksicitet overfor mennesker.

Den dødelige orale dosis af FAME til rotter (LD_{50}) er bestemt til >5.000 mg/kg (ITRC, 2011). Til sammenligning er LD_{50} for bordsalt kun ca. 3.000 mg/kg. Det er endvidere vist, at toksiciteten af FAME på mikroorganismer er fire gange lavere end for mineralsk dieselolie (Lapinskiene et al., 2005). Studier af FAME's påvirkning af akvatiske miljøer har dog vist, at der kan være en toksisk effekt på enkelte organismer, herunder vandlopper og alger (ITRC, 2011). Generelt vurderes toksiciteten af FAME at være betydeligt lavere end for mineralsk dieselolie.

Biosmøremidler har ligeledes en lav toksicitet. I et studie med tre biohydraulikolier anvendt i skovbrug blev der ikke påvist toksiske effekter på zebrafisk (ferskvandsfisk) ved koncentrationer op til 10.000 mg/L. I modsætning hertil blev der påvist dødelige doser af mineralsk hydraulikolie på 380-390 mg/L (Cerutti og Agius, 2008). Toksicitetsstudier med dafnier, alger og protozoer viste samme billede med en lav toksicitet af biohydraulikolierne sammenlignet med en mineralsk hydraulikolie (Cerutti og Agius, 2008).

7.4 Kontaktrisiko

Overfladespild med bioolie vil typisk give anledning til høje koncentrationer nær terrænoverfladen. Med tiden forventes koncentrationen i overfladejorden at reduceres i takt med at olien trækker længere ned. Desuden vil fordampning og naturlig nedbrydning bidrage til lavere koncentrationer tæt på terræn, hvor potentialet for nedbrydning ofte er relativt højt. Som følge af bioolien høje viskositet og lave flygtighed forventes der dog at være høje koncentrationer i overfladejorden over en længere periode, hvor der vil være risiko for direkte kontakt. Der vil desuden være kontaktrisiko i forbindelse med gravearbejde i det forurenede område.

Inhalering af dampe i forbindelse med gravearbejde og lignende vurderes på baggrund af litteraturstudiet ikke at udgøre en risiko, da farligheden og flygtigheden af stofferne generelt er lav.

Risikoen for optag af stoffer fra bioolie i spiselige afgrøder er ikke et emne, som er behandlet i det udførte litteraturstudie. På trods af stoffernes formodede lave toksicitet vurderes det, at være u hensigtsmæssigt at dyrke spiselige afgrøder i bioolieforurenede jord som følge af eventuelle additiver.

7.5 Indeklima og udeluft

Der er ikke kendskab til studier, som har undersøgt afdampningen af bioolie til udeluft eller indeklima. Målinger af bioolieindholdet i poreluft eller indeklima kan foretages med olie-fedt metoden (IR) efter opsamling på kulrør og ekstraktion i PCE.

Spild med bioolie under eller op ad bygninger kan i princippet medføre afdampning af flygtige stoffer til indeklimaet. Desuden kan især overfladespild potentielt medføre afdampning til udeluften. Imidlertid forventes bioolie at have en meget lav flygtighed sammenlignet med mineralsk olie. Eventuelle udeluft- og indeklimakoncentrationer af stoffer fra bioolien vurderes derfor umiddelbart at være meget lave og muligvis ikke målbare. Desuden vurderes spild med bioolie normalt ikke at kunne give anledning til dannelse af lugtstoffer, som kan detekteres i udeluften eller indeklimaet (f.eks. svovlbrinte) (Miljødirektoratet, 2017).

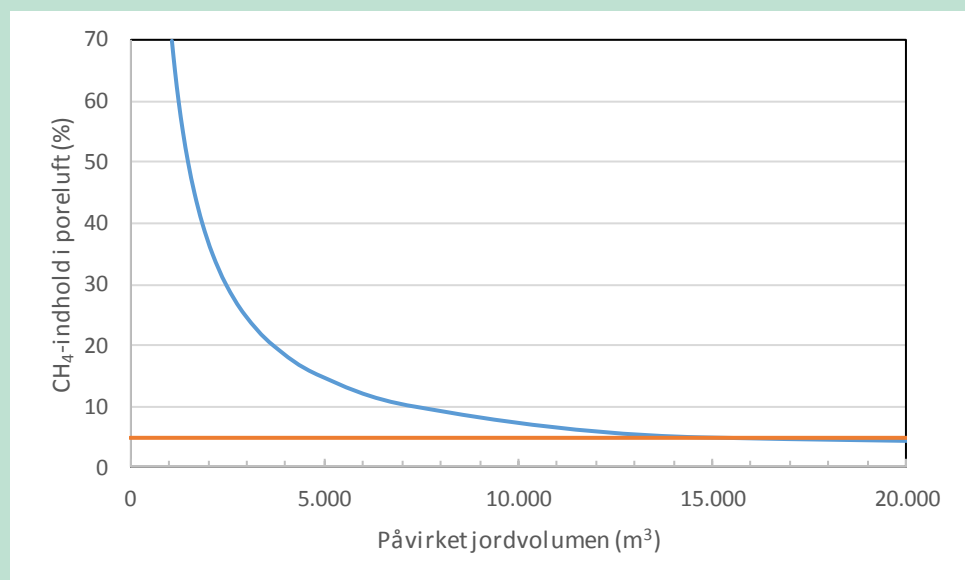
7.6 Afdampning af metan til indeklima

Enkelte feltstudier (Brasilien og Minnesota, USA) har vist, at større spild med rene FAME-produkter (ca. 100 L eller mere) kan medføre dannelse af metan til koncentrationer, der udgør en potentiel risiko for akkumulering af eksplosive metankoncentrationer i bygninger og lukkede rum (ITRC, 2011, Concawe, 2016).

Der er ikke kendskab til ulykker, hvor spild med biodiesel eller andre FAME-produkter har forårsaget eksplosioner. I USA har man til gengæld set mere end 30 eksempler på eksplosioner forårsaget af lossepladsgas, som formodes at have en sammensætning, som ligner gas dannet i større spildzoner med let nedbrydelige stoffer fra eksempelvis biodiesel. Lossepladser vil dog typisk udgøre en større kildezone og større pulje af organisk materiale end spild med biofyrringsolie (UESPA, 2005).

Forurening med biostoffer forventes typisk at være i overfladejorden, hvor geniltningen er effektiv (se figur 10). Desuden viser de udførte nedbrydningsforsøg, at der ikke nødvendigvis kan forventes nedbrydningshastigheder for biohydraulikolie, som er væsentligt højere end for mineralsk hydraulikolie. Spild med biostoffer vurderes derfor generelt ikke at ville give anledning til problematiske metankoncentrationer.

Med henblik på at illustrere effekten af eventuel metanproduktion efter et spild med FAME er der nedenfor udført en overslagsberegning: Andelen af kulstof i FAME er ca. 77 % afhængigt af hvilken type, der er tale om. På baggrund af erfaringer med lossepladsgas antages halvdelen af de 77 % at blive omdannet til metangas, mens resten hovedsageligt omdannes til kuldioxid. Det antages, at metangassen ikke nedbrydes eller afdamper til atmosfæren, hvilket er en meget konservativ antagelse. Temperaturen i jorden antages at være 7°C og jordens luftfyldte porøsitet antages at være 15%. På denne baggrund kan det ud fra idealgasligningen estimeres, hvilket jordvolumen, som vil være påvirket med en given metankoncentration. I eksemplet er der regnet med spild på 200 kg FAME. Resultaterne er illustreret med figur 11.



FIGUR 11. Beregningseksempel for metandannelse ved spild med 200 kg FAME. Kurven viser sammenhængen mellem metankoncentrationen og det jordvolumen, som vil være påvirket. Desuden er der angivet "lower explosion limit" (LEL) på 5% for metan (orange linje).

Beregningseksemplet ovenfor er forsimplet, men illustrerer på konservativ vis, at metanproduktion fra større spild potentielt kan påvirke et betydeligt jordvolumen, hvis det antages at spildet

relativt hurtigt omdannes til kuldioxid og metan. Ved et spild på 200 kg FAME (figur 11) kan man beregningsmæssigt påvirke et jordvolumen på ca. 1.500 m³ med en CH₄-koncentration på 50%. Hvis der antages en tykkelse af den umættede zone på ca. 3 m, vil de beregnede volumener svare til et forurenede areal på ca. 500 m².

Ovenstående eksempel tydeliggør, at spild med FAME nær bygninger kan udgøre en potentiel risiko for indtrængning af metangas til indeklima. Indeklimakoncentrationen vil afhænge af geologiske, konstruktions- og ventilationsmæssige forhold. I situationer med større spild af rene FAME-produkter (f.eks. > 100 L) nær bygninger bør man derfor udføre metanmålinger i poreluft og indeklima.

7.7 Grundvand

Forurening med bioolie vil principielt kunne medføre påvirkning af grundvandet. Imidlertid har de fleste bioolier, som tidligere beskrevet, en begrænset mobilitet i jord og grundvand, hvor adsorption og nedbrydning kan reducere spredningen betydeligt. Desuden betyder biooliens høje viskositet, at fri fase (LNAPL) i mindre grad vil spredes til grundvandet end det er tilfældet for andre olieforureninger.

Hvis bioolien alligevel når grundvandsspejlet vil udbredelsen også her begrænses af adsorption og naturlige nedbrydningsprocesser. Endelig spiller det en væsentlig rolle, at bioolier har en vandopløselighed, som er >200 gange lavere end den er for mineralisk gasolie. Typisk vil man derfor have koncentrationer af opløst bioolie, som er under analysemetodens detektionsgrænse (Concawe, 2016). Grundvandsanalyser for bioolie bør foretages med olie-fedt analysen, som tidligere beskrevet.

På den baggrund vurderes spild med bioolie i praksis ikke at udgøre en risiko for grundvand med mindre spildet er sket umiddelbart ved en drikkevandsboring eller hvis der er løbet bioolie direkte i en brønd.

7.8 Overfladevand

Pludselig tilførsel af bioolie til en overfladerecipient repræsenterer en øget BOD (biochemical oxygen demand). Det kan medføre en bakterievækst og reduktion af vandets indhold af opløst ilt. Hvis ikke olien fjernes, kan man derfor teoretisk set risikere iltsvind, som kan skade recipientens økosystem. Effekten på recipienten vurderes dog ikke at kunne sammenlignes med det iltsvind, der kan opstå efter spild med gylle, da BOD-værdierne for eksempelvis FAME er på 1,53-1,74 mg/L (Concawe, 2016), mens eksempelvis kvæggylle har et BOD indhold på 30.000 mg/L (Harremoës, 1990). Almindeligt spildevand har typisk en BOD på 150-350 mg/L (Harremoës, 1990), hvilket ligeledes er flere størrelsesordener over BOD i eksempelvis FAME. BOD for biosmøremidler vurderes at kunne være endnu lavere end for FAME.

Den umiddelbare effekt af et biooliespild til overfladevand vurderes derimod at være synlig tilstedeværelse af LNAPL på vandspejlet, i vandkanten og som belægninger på planter og dyr. Ligesom for mineralisk olieforurening vurderes belægninger med bioolie at kunne skade eksempelvis vanddyr og fisks respiration og mobilitet. På denne baggrund bør synlig tilstedeværelse af bioolie på vandspejlet medføre afværgeforanstaltninger, så man undgår belægninger på fisk, vanddyr og planter.

7.9 Urenheder og additiver

Urenheder i bioolien omfatter f.eks. syre- og baserester samt en række lavmolekylære stoffer. Ved spild til jorden vurderes syre- og baserester i bioolien hurtigt at blive neutraliseret af jordens naturlige buffersystem. De øvrige organiske urenheder vurderes at blive hurtigt nedbrudt og generelt vil urenhederne derfor ikke udgøre et miljømæssigt problem, som bør inddrages i en risikovurdering. Derudover vurderes nedbrydningsprodukter af den naturlige nedbrydning af

bioolie ikke at være toksiske eller på anden måde udgøre et miljømæssigt problem (ITRC, 2011).

Der er generelt ikke meget viden om nedbrydningen af additiver i bioolieprodukter. Generelt vurderes f.eks. antioxidanter ikke at udgøre et miljømæssigt problem som følge af stoffernes lave vandopløselighed og betydelige adsorption til organisk stof (Concawe, 2016). Dog har eksempelvis TBHQ og phenylendiamnin højere vandopløselighed (hhv. 748 og 40.000 mg/L) og dermed en større mobilitet i miljøet (Concawe, 2016). Enkelte studier har undersøgt betydningen af antioxidanter for nedbrydningen af FAME uden at kunne påvise en effekt. Dog tyder undersøgelser på, at nogle antioxidanter (bl.a. BHT) kan fremme nedbrydningen af planteolie. Denne effekt kan muligvis skyldes, at antioxidanterne hæmmer dannelsen af svært nedbrydelige polymerer (Concawe, 2016).

Biocider i bioolier forventes generelt at være vandopløselige, men relativt hurtigt nedbrydelige jordmiljøet under både aerobe og anaerobe forhold (Concawe, 2016).

7.10 Samlet risikovurdering

Tabel 7 opsummerer den generelle risikovurdering af spild med FAME og biosmøremidler.

TABEL 7. Sammenfatning af generel risikovurdering for bioolier (FAME og biosmøremidler).

Nedbrydningshastighed	Ikke nødvendigvis højere for bioolier end for mineralisk olie.
Kontakt	Synlig olieholdig overjord kan udgøre et æstetisk problem (oliefilm og misfarvninger). Desuden kan det ikke afvises, at nogle olier indeholder additiver, som kan være u hensigtsmæssige at have i overjorden i områder med følsom arealanvendelse.
Indeklima og udeluft	Der vurderes ikke at være risiko for afdampning til indeklima og udeluft.
Metandannelse	Vurderes i de fleste tilfælde ikke at udgøre en risiko. Bør dog undersøges nærmere i særlige tilfælde med spild af f.eks. >100 L ren FAME tæt på bygninger eller bygværker. Vurderes ikke at være et problem med spild af biosmøremidler.
Grundvand og drikkevand	Vurderes kun at udgøre en risiko, hvis spildet er sket umiddelbart ved drikkevandsboringer.
Overfladevand	Synlig oliefilm og LNAPL vurderes at kunne medføre skadelige belægninger på dyr og planter.

Nedbrydningsforsøg udført i dette projekt med udvalgte olier viser, at man ikke nødvendigvis kan regne med, at bioolie altid nedbrydes væsentligt hurtigere i jorden end tilsvarende mineraliske olier. Det vurderes derfor, at jordforurening med bioolie i mange situationer vil kunne konstateres i jorden mere end et år efter et spild. Det kan dog ikke udelukkes, at nedbrydningen i nogle tilfælde kan foregå hurtigere f.eks. med spild af vegetabiliske olier i næringsrige jordtyper.

Selvom biooliespild til miljøet ikke nødvendigvis nedbrydes efter kort tid, vurderes miljø- og sundhedsmæssige risici forbundet med et biooliespild at være betydeligt mindre end for tilsvarende spild med mineralisk olie. Dog vurderes der ved større spild med FAME nær bygninger at kunne være risiko for problematiske metanindhold, hvilket ikke vurderes at forekomme for mineraliske gasolieolieforureninger. Der er dog ikke kendskab til større spild af FAME i Danmark.

Ved biooliespild til overfladerecipienter bør der foretages en fjernelse af oliefilm/LNAPL fra vandspejlet ved en akut indsats. Hvis dette ikke sker, kan der være risiko for påvirkning af recipientens plante- og dyreliv, da oliebelægninger kan hæmme dyrenes respiration og mobilitet.

8. Anbefalinger

Med udgangspunkt i erfaringerne fra dette projekt gives her en række generelle anbefalinger til håndtering af spild med bioolie.

8.1 Valg af analysemetoder

Miljøstyrelsens jordkvalitetskriterier for kulbrinter er baseret på kemiske analyser med GC-FID (Reflab 1). I rundspørgeundersøgelsen til 95 danske kommuner er der ikke oplysninger om, at man ved biooliespild har analyseret jordprøver med andre metoder.

Reflab 1-metoden er udviklet til mineralske kulbrinter og vil kraftigt underestimere det faktiske indhold af bioolie i jordprøver, som vist i dette projekt. Når man anvender Reflab 1-metoden til jordprøver forurenet med bioolie vil der i laboratoriets analyserapport typisk være anført en bemærkning om, at kromatogrammet viser uidentificerede kulbrinter med et kogepunktinterval mellem f.eks. 70 og 490°C. Det påviste indhold svarer således ikke til kulbrinter af mineralsk oprindelse, men skyldes at en mindre del af bioolien - og nedbrydningsprodukter af bioolien - opløses i ekstraktionsmidlet (pentan) og medtages i analysesvaret.

Der kan derfor stilles spørgsmålstejn ved relevansen af at analysere jordprøver med Reflab 1-metoden (eller Reflab 4-metoden) i tilfælde, hvor man med sikkerhed ved, at der er tale om et spild med ren bioolie. Spildet kan i stedet betragtes som andre spild med kemikalier, der ikke er fastsat kvalitetskriterier for. Eksempler herpå kunne være glykol, der tilsættes som kølevæske i eksempelvis jordvarmeanlæg og til tider spildes til miljøet.

Indholdsbestemmelser i jordprøver med indhold af bioolie kan i stedet foretages med olie-fedtmetoden (IR) med PCE som ekstraktionsmiddel. Det kan dog være relevant at bestemme indholdet af både plante- og mineralsk baseret olie, hvis der er tvivl om, hvorvidt en forurening udelukkende er baseret på bioolie eller om der kan være oliestoffer af mineralsk oprindelse (herunder blandingsforureninger).

Ved analyse af grundvandsprøver og luftprøver kan olie-fedtmetoden med ekstraktion i PCE ligeledes anvendes. Luftprøverne kan udtages på kulrør ved aktiv opsamling i poreluft eller indeklime.

8.2 Akut indsats og afværge

Hvis der udføres en akut indsats med afværgeforanstaltninger kan dette som udgangspunkt foretages som hvis der var tale om spild med mineralsk olie. Som for andre typer spild vurderes en effektiv akut indsats at kunne reducere spredning af forurening og eventuelle omkostninger til senere oprensning. Den akutte indsats kan udføres med udgangspunkt i nedenstående konkrete anbefalinger:

- Overfladespild inddæmnes og opsamles med eksempelvis kattegrus. Der kan evt. foretages akut opgravning af tydeligt påvirket jord.
- I tilfælde af oliefilm eller fri fase på overfladevand foretages inddæmning og opsugning i muligt omfang.
- Datablade for den spildte olie bør fremskaffes så tidligt som muligt for at afklare, om der er tale om bioolie og hvilken type det er (PAG kan være mere mobil end andre biosmøremidler).
- Dokumentationsprøver bør som udgangspunkt analyseres med olie-fedt metoden (IR), hvis man ved der er tale om spild med bioolie. Hvis der er tvivl om hvorvidt der er tale om

spild med bioolie – eller evt. en blandingsforurening – bør analyser både foretages med GC-FID (Reflab 1) og olie-fedt metoden (IR). På denne måde undersøger man, om der er overskridelser af Miljøstyrelsens jordkvalitetskriterier (gældende for mineralsk olie) samtidig med, at man estimerer den faktiske koncentration af olie/fedt.

- Hvis der vurderes at være efterladt væsentlig restforurening med bioolie, bør der udføres en risikovurdering med udgangspunkt i tabel 7.

8.3 Forureningsundersøgelser

Såfremt der efterlades restforurening med bioolie kan det være relevant at udføre en forureningsundersøgelse på samme måde, som hvis der var tale om mineralsk olieforurening. Undersøgelsen kan udføres med udgangspunkt i nedenstående konkrete anbefalinger:

- Jordprøver bør analyseres med både GC-FID (Reflab 1) samt olie-fedt metoden (IR). Hvis man udelukkende anvender traditionelle GC-FID-analyser kender man ikke det faktiske indhold af bioolie i jorden og det kan være svært at lave en massebalance ifm. redegørelse for den spildte mængde. Eventuelle luft- og vandprøver bør ligeledes analyseres med olie-fedt metoden.
- Hvis der er spildt større mængder ren FAME tæt på bygninger/bygværker (f.eks. > 100 L) kan der muligvis blive dannet metan (CH₄). Der bør således foretages metanmålinger i poreluften mellem forureningen og bygningerne/bygværkerne – evt. også i indeklima.
- Hvis større mængder forurening med FAME er spredt til grundvandet, kan der analyseres for metan for at kortlægge eventuel spredning af metan i den mættede zone og herefter vurderes, om metan kan udgøre en indeklimarisiko nedstrøms for spildstedet. Der kan desuden analyseres for opløst organisk stof (DOC), der er en indikator for naturlig nedbrydning af FAME.

Huskeliste ved spild med bioolie

- Afklar så hurtigt som muligt hvilken type olie, der er spildt (mineralsk olie, bioolie eller blandingsprodukt).
- Foretag akut indsats, som hvis det var mineralsk olie.
- Foretag kemiske analyser med en metode, der medtager planteolie/fedt (f.eks. olie-fedt metoden (IR) med ekstraktion i PCE). Der kan dog også foretages traditionelle analyser for at kunne sammenligne med Miljøstyrelsens kvalitetskriterier.
- Ved større spild med f.eks. >100 L ren biodiesel eller biofyingsolie (FAME) tæt på bygninger bør der foretages metanmålinger i poreluft og evt. i indeklima.

9. Referencer

ASTM D-5864-11. 2011. Standard test for determining aerobic aquatic biodegradation of lubricants or their components. West Conshohocken, PA:ASTM International.

Atabani, A. E., Silitonga, A.S, Badruddin, I.A., Mahlia, T.M.I., Masjuki og H.H., Mekhilef, S. A. 2012. Comprehensive review om biodiesel as an alternative energy source and its characteristics. Renewable and sustainable energy reviews 16.

Atlas, R.M. 1981. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. Microbial reviews. Vol. 45, no. 1.

Battersby, N.S. 2000. The biodegradability and microbial toxicity testing of lubricants – some recommendations. Chemosphere 41, 1011-1027.

Cerutti, C. og Agius, D. 2008. Ecotoxicity and biodegradability in soil and aqueous media of lubricants used in forestry applications. Bioressour. Technol. 99:8492-8496.

Concawe, 2016. The natural attenuation of fatty acid methyl esters (FAME) in soil and groundwater. Report no. 5/15, Marts.

Corseuil, H.X., Monier, A.I., Gomes, A.P.N., Chiaranda, H.S., Rosario, M. og Alvarez, P.JJ., 2011. Groundwater Monitoring & Remediation, 31, no. 3/summer.

CSIRO, 2004. Petroleum and solvent vapors: quantifying their behaviour, assessment and exposure. CSIRO Land and water. Juli.

Erhan, S.Z., Sharma, B.K. og Perez, J.M. 2006. Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants. Ind. Crop. Prod. 24: 292-299.

Goshen College, 2017. The Chemistry of Biodiesel - Differences Between Biodiesel, Diesel and Vegetable Oil <https://www.goshen.edu/academics/chemistry/biodiesel/chemistry-of/>

Hansen, H.O., Nygaard, S.D., Bonde, L. og Madsen, At.T. 2008. Bæredygtigt brændstof fra affald. Aktuell naturvidenskab 6.

Harremoës, P.H. og Malgren-Hansen, A. 1990. Lærebog i Vandforurensning. Polyteknisk forlag. ISBN 87-502-0671-0.

Hsien, W.L.Y. 2014. Chapter 2 Utilization of Vegetable Oil as Bio-lubricant and Additive in Towards Green Lubrication in Machining. SpringerBriefs in Molecular Science.

ITRC, 2011. Biofuels: release, prevention, environmental behavior, remediation. Technical/regulatory guidance, Sep.

Knothe, G, 2006. Analyzing biodiesel: Standards and other methods. JAOCS, vol. 83, no 10.

Kristensen, A.H., Henriksen, K., Mortensen, L., Scow, K. M. og Moldrup, P. 2010. Soil physical constraints on intrinsic biodegradation of petroleum vapors in a layered subsurface. Vadose Zone Journal 9:137-147.

Kristensen, A. H. Loll, P., Møller, M. G., Mortensen, L., Henriksen, K og Møldrup, P. 2011. Forudsætninger for naturlig nedbrydning af oliestoffer i den umættede zone under typiske danske forhold. Artikel, præsentation og poster ved Vintermøde om jord- og grundvandsforurening, ATV-Jord og Grundvand, Vingsted, 8-9. marts.

Lapinskiene, A., Martinkus, P. og Rebzdaite, P. 2005. Exo-toxicological studies of diesel and biodiesel fuels in aerated soil. *Environmental pollution* 142.

Luna, F.M.T., Cavalcante, J.B., Silva, F.O.N., Cavalcante Jr., C.L. 2015. Studies on biodegradability of of bio-based lubricants. *Tribol. Int.* 92:301-306.

Maier, R.M., Peber, I.L. og Gerba, C.P., 2000. *Environmental Microbiology*. Academic Press. ISBN 0-12-497570-4.

Margesin, R. og Schinner, F., 2001. Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments. *Applied microbial biotechnology*, 56, side 650-663.

McNutt, J. og He, Q, 2016. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *J. Ind. Eng. Chem.* 36: 1-12.

Miljøstyrelsen, 2008. Baggrundsrapport om miljøkrav til store oljelagre – oplag af oljeprodukter. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 2.

Miljøstyrelsen, 2009. Erfaringsopsamling på udbredelsen af forureningsfaner i grundvand på villatanksager. Miljøprojekt 1309.

Miljøstyrelsen, 2014a. Krav til tanke og rør til anvendelse til biobrændstoffer eller blandinger med disse. Miljøprojekt 1595.

Miljøstyrelsen, 2014b. Effektive poreluftstrategier. Miljøprojekt nr. 1587.

Miljødirektoratet. 2017. Kjemikalievurdering af biofyingsolje - Miljømessige konsekvenser ved lekkasje til grunden. Udarbejdet af DMR Miljø og Geoteknikk AS.

Nagendramma, P. og Kaul, S. 2012. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16(1): 764-774.

OECD, 2011. OECD 201, Test No. 201: Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test, OECD Publishing, Paris. DOI: <http://dx.doi.org/10.1787/9789264069923-en>.

OECD, 2004. OECD 202., Test No. 202: Daphnia sp. Acute Immobilisation Test, OECD Publishing, Paris. DOI: <http://dx.doi.org/10.1787/9789264069947-en>

OECD, 1992a. OECD 203. Test No. 203: Fish, Acute Toxicity Test, OECD Publishing, Paris. DOI: <http://dx.doi.org/10.1787/9789264069961-en>.

OECD, 1992b. OECD 301. Test No. 301: Ready Biodegradability, OECD Publishing, Paris. DOI: <http://dx.doi.org/10.1787/9789264070349-en>.

Placek, D.C. 2006. Chapter 31 Hydraulics in Synthetic, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants. *Chemistry and Technology*.

Quinchia, L.A., Delgado, M.A., Valenvia, C., Franco, J.M., Gallegos, C. 2011. Natural and synthetic additives for improving the performance of new biolubricant formulations. *J. Agric. Food Chem.* 59(24):12917-12924.

Rudnick L.R. og Bartz, W.J. 2006. Chapter 20 Comparison of Synthetic, Mineral Oil and Bio-Based Lubricant Fluids in Synthetic, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants. *Chemistry and Technology*.

Salimon, J.; Salih, N. og Yousif, E. 2010. Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 112: 519-530.

Soni, S. og Agarwal, M. 2014. Lubricants from renewable sources – a review. *Green Chem. Lett. Rev.* 7(4):359-382.

Toso, M.A., 2010. investigation of a large-scale subsurface biodiesel release remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. *Proceedings of the 7th international conference of remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*, m24. mah, Monterrey, Calif.

Totten, G.E., Reichel, J. og Kling, G.H. 1999. Biodegradable Hydraulic Fluids: a review. *Fluid Power. Forth JHPS International Symposium*. ISBN4 931070-04-3.

USEPA, 2005. Guidance for evaluation landfill gas emissions from closed or abandoned facilities. EPA-600/R-05/123a, september.

Wagner, H., Luther, R. og Mang, T. 2001. Lubricant base fluids based on renewable raw materials - Their catalytic manufacture and modification. *Appl. Catal., A.* 221: 429-442.

Zeman, A., Sprengel, A, Niedermeier, D. og Späth, M. 1995. Biodegradable lubricants studies on thermo-oxidation of metal-working and hydraulic fluids by differential scanning calorimetry (DSC). *Thermochem. Acta.* 268:9-15.

Zero, 2007. Fra fossil fyringsolje til biofyringsolje- et klimavenlig supplement i opvarmningssektoren, 2007. Zero-rapport november.

Bilag 1. Spørgeskema

Nedenfor fremgår spørgsmål, som blev fremsendt til miljøsagsbehandlere ved 95 danske kommuner:

1. Har I indenfor de seneste 5 år (siden 2010) været involveret i forureningssager, hvor der var sket et spild med såkaldt bioolie til jord, grundvand og/eller overfladerecipienter? Hvad var din rolle: var du kommunens sagsbehandler, rådgiver, prøvetager eller andet?

Hvis der kan svares "nej - ingen sager mig bekendt" til ovenstående behøver du ikke svare på de resterende spørgsmål.

2. Hvor mange sager drejer det sig (cirka) om? Lav gerne en kort beskrivelse af hændelsesforløbet på de sager du kan huske: Hvordan skete spildet? Hvor stort var spildet (liter)? Hvilken type olie var det? Skete der spredning til jord, grundvand og/eller recipienter?
3. Blev spildet/spildene håndteret præcis, som hvis der havde været tale om almindelig mineralsk olie? Blev der eksempelvis taget udgangspunkt i Miljøstyrelsens jordkvalitetskriterier? Blev der taget hensyn til, at der var tale om bioolie og ikke mineralsk olie? Blev forureningen påbudt undersøgt og evt. oprenset iht. jordforureningslovens §§ 40 og 41?
4. Blev der foretaget undersøgelser af spildet/spildene? Blev der analyseret jordprøver?
5. Blev der foretaget en risikovurdering af spildet/spildene? Blev det vurderet, at der var en risiko for mennesker eller miljø?
6. Blev der foretaget oprensning/afværgelse af spildet/spildene? Hvad blev der gjort? Hvor mange tons blev der eksempelvis opgravet? Hvordan blev der fjernet olie fra faste belægninger?
7. Var der tegn på mærkbar naturlig fjernelse af oliespildet i jord/grundvand?

I meget velkommen til at tilføje yderligere oplysninger, erfaringer eller kommentarer vedr. jord- og grundvandsforurening med bioolie.

Bilag 2. Datablade for forsøgsolier

AZOLLA AF



Lubrication

Antiwear, ashless hydraulic oils.

APPLICATIONS

- Hydraulic systems operating under high pressure and/or temperature conditions.
- High-pressure vane, piston or gear pumps.
- Sensitive hydraulic circuits requiring absolute filterability of the fluid (very fine servo valve play) : plastic moulding machines.
- Any hydraulic system where the risk of contamination of the environment and waters exists.
- Any application where an antiwear, high-performance oil is necessary : various movements, plain bearings and rolling bearings, reducers under low load, etc.
- Lubrication of circuits in which the presence of water is accidental : machine tools, farm and food products industries, paper mills, steel making, etc.

SPECIFICATIONS

International specifications

- ISO 6743/4 HM
- DIN 51524 P2 HLP
- US steel 136, 127
- SEB 181222
- SAE MS 1004
- Bosch Rexroth RE 90 220
- Eaton Vickers I-286-S (Industrial), M-2950-S (Mobile)
- Cincinnati Milacron P 68, P 69, P 70
- DENISON HF0, HF1, HF2 (approval of T6H20C pump).

Manufacturers

ADVANTAGES

- Excellent antiwear properties ensuring protection of machine parts.
- Exceptional oxidation and thermal stability : greater service oil life and lengthening of oil change intervals.
- Excellent filterability with or without presence of water.
- Remarkable resistance to hydrolysis and good demulsification properties.
- Good antitrust and anticorrosion properties for optimal protection of circuit components.
- Reacts very well to air : rapid air release and low foaming tendency.
- **AZOLLA AF** does not contain heavy metals or zinc to avoid contributing to their accumulation in the environment.

TYPICAL CHARACTERISTICS	METHODS	UNITS	AZOLLA AF				
			22	32	46	68	100
Density at 15 °C	ASTM D 4052	-	0.865	0.873	0.878	0.883	0.888
Kinematic viscosity at 40 °C	ASTM D 445	mm ² /s	22	32	46	68	102
Kinematic viscosity at 100 °C	ASTM D 445	mm ² /s	4.4	5.4	6.8	8.7	11.4
Viscosity index	ASTM D 2270	-	104	100	100	97	98
Cleveland VO flash point	ASTM D 92	°C	215	227	238	247	263
Pour point	ASTM D 97	°C	- 27	- 27	- 27	- 21	- 21
FZG test (A/8, 3/90), damage level	DIN 51354-2	-		12	12	> 12	> 12
Foaming Sequence ¹	DIN 51566	ml/ml	40/0	40/0	0/0	0/0	0/0
AFNOR filterability (0.8 micron), IF	NFE 48-690	-	1.03	1.07	1.12	1.10	1.10

Above characteristics are mean values given as an information.

TOTAL LUBRIFIANTS
Industrie et Spécialités

14-11-2011 (supersedes 15-12-2007)
AZOLLA AF
1/1



This lubricant used as recommended and for the application for which it has been designed does not present any particular risk.
A material safety data sheet conforming to the regulations in use in the E.C. can be obtained from your local commercial adviser or down loaded from www.quick-fds.com.

Safety Data Sheet



Section 1 - Identification of The Material and Supplier

Product Name: AZOLLA ZS 46
Product Code: 161
Product Use: Hydraulic antiwear oil.
Supplier: Total Oil Australia Pty Ltd (ABN 15 149 501 922)
Suite 2, 415 Riversdale Road, Hawthorn East
Victoria 3123
AUSTRALIA
Phone: +61 (03)9861 8600
Fax: +61 (03) 9882 0447

EMERGENCY TELEPHONE NUMBER (CHEMTREC): +61 2 9037 2994 (Australia), +64 9 801 0034 (New Zealand)

Chemical nature: Petroleum-derived severely refined mineral-base product in which the polycyclic aromatic hydrocarbons (PCA or PAH) content, measured by IP 346, is less than 3%.

Creation Date: June, 2011

This version issued: April, 2015 and is valid for 5 years from this date.

Section 2 - Hazards Identification

Statement of Hazardous Nature

This product is classified as: Not classified as hazardous according to the criteria of SWA.

Not a Dangerous Good according to Australian Dangerous Goods (ADG) Code, IATA and IMDG/IMSBC criteria.

Risk Phrases: Not Hazardous - No criteria found.

Safety Phrases: S23, S25. Do not breathe mists. Avoid contact with eyes.

SUSMP Classification: None allocated.

ADG Classification: None allocated. Not a Dangerous Good under the ADG Code.

UN Number: None allocated

GHS Signal word: NONE. Not hazardous.

PREVENTION

P102: Keep out of reach of children.

P261: Avoid breathing mists.

P262: Do not get in eyes, on skin, or on clothing.

P281: Use personal protective equipment as required.

RESPONSE

P352: Wash with plenty of soap and water.

P301+P330+P331: IF SWALLOWED: Rinse mouth. Do NOT induce vomiting.

P370+P378: In case of fire, use carbon dioxide, dry chemical, foam.

STORAGE

P402+P404: Store in a dry place. Store in a closed container.

DISPOSAL

P501: If product can not be recycled, consider controlled incineration, or contact a specialist waste disposal company (see Section 13 of this SDS).

Emergency Overview

Physical Description & Colour: Clear yellow liquid.

Odour: Characteristic odour.

Major Health Hazards: no significant risk factors have been found for this product.

Potential Health Effects

May cause allergic reactions.

Issued by: Total Oil Australia Pty Ltd

Phone: +61 (03)9861 8600

Poisons Information Centre: 13 11 26 from anywhere in Australia, (0800 764 766 in New Zealand)

Inhalation:

Short Term Exposure: Available data indicates that this product is not harmful. In addition product is unlikely to cause any discomfort or irritation. Inhalation of high concentration of aerosols may cause mild irritation of the throat.

Long Term Exposure: No data for health effects associated with long term inhalation.

Skin Contact:

Short Term Exposure: Available data indicates that this product is not harmful. It should present no hazards in normal use. In addition product is unlikely to cause any discomfort in normal use.

Long Term Exposure: oil blisters may develop following prolonged and repeated exposure through contact with stained clothing.

Eye Contact:

Short Term Exposure: This product may be mildly irritating to eyes, but is unlikely to cause anything more than mild discomfort which should disappear once product is removed.

Long Term Exposure: No data for health effects associated with long term eye exposure.

Ingestion:

Short Term Exposure: Significant oral exposure is considered to be unlikely. However, this product may be irritating to mucous membranes but is unlikely to cause anything more than transient discomfort.

Long Term Exposure: No data for health effects associated with long term ingestion.

Carcinogen Status:

SWA: No significant ingredient is classified as carcinogenic by SWA.

NTP: No significant ingredient is classified as carcinogenic by NTP.

IARC: No significant ingredient is classified as carcinogenic by IARC.

Section 3 - Composition/Information on Ingredients

Ingredients	CAS No	Conc, %	TWA (mg/m ³)	STEL (mg/m ³)
Oil, mineral	8012-95-1	>90	5 (mist)	not set
Alkyl phenol		<0.2	not set	not set

This is a commercial product whose exact ratio of components may vary slightly. Minor quantities of other non hazardous ingredients are also possible.

The SWA TWA exposure value is the average airborne concentration of a particular substance when calculated over a normal 8 hour working day for a 5 day working week. The STEL (Short Term Exposure Limit) is an exposure value that may be equalled (but should not be exceeded) for no longer than 15 minutes and should not be repeated more than 4 times per day. There should be at least 60 minutes between successive exposures at the STEL. The term "peak "is used when the TWA limit, because of the rapid action of the substance, should never be exceeded, even briefly.

Section 4 - First Aid Measures

General Information:

You should call The Poisons Information Centre if you feel that you may have been poisoned, burned or irritated by this product. The number is 13 1126 from anywhere in Australia (0800 764 766 in New Zealand) and is available at all times. Have this SDS with you when you call.

Inhalation: First aid is not generally required. If in doubt, contact a Poisons Information Centre or a doctor.

Skin Contact: Gently blot away excess liquid. Irritation is unlikely. However, if irritation does occur, flush with lukewarm, gently flowing water for 5 minutes or until chemical is removed.

Eye Contact: Quickly and gently blot material from eyes. No effects expected. If irritation does occur, flush contaminated eye(s) with lukewarm, gently flowing water for 5 minutes or until the product is removed. Obtain medical advice if irritation becomes painful or lasts more than a few minutes. Take special care if exposed person is wearing contact lenses.

Ingestion: If product is swallowed or gets in mouth, do NOT induce vomiting; wash mouth with water and give some water to drink. If symptoms develop, or if in doubt contact a Poisons Information Centre or a doctor.

Section 5 - Fire Fighting Measures

Fire and Explosion Hazards: The major hazard in fires is usually inhalation of heated and toxic or oxygen deficient (or both), fire gases. This product is classified as a C2 combustible product. There is no risk of an explosion from this product under normal circumstances if it is involved in a fire. Violent steam generation or eruption may occur upon application of direct water stream on hot liquids. Vapours from this product are heavier than air and may accumulate in sumps, pits and other low-lying spaces, forming potentially explosive mixtures. They may also flash back considerable distances.

Fire decomposition products from this product are likely to be irritating if inhaled.

Extinguishing Media: Suitable extinguishing media are carbon dioxide, dry chemical, foam, water fog.

Fire Fighting: If a significant quantity of this product is involved in a fire, call the fire brigade.

Flash point: >200°C, ASTM D93
Upper Flammability Limit: No data.
Lower Flammability Limit: No data.
Autoignition temperature: >250°C (ASTM E 659) This temperature may be significantly lower under particular conditions (slow oxidation on finely divided materials).
Flammability Class: Not flammable (GHS); C2 combustible (AS 1940)

Section 6 - Accidental Release Measures

Accidental release: Minor spills do not normally need any special cleanup measures. In the event of a major spill, prevent spillage from entering drains or water courses. As a minimum, wear overalls, goggles and gloves. Suitable materials for protective clothing include nitrile, neoprene. Eye/face protective equipment should comprise as a minimum, protective glasses and, preferably, goggles. If there is a significant chance that vapours or mists are likely to build up in the cleanup area, we recommend that you use a respirator. Usually, no respirator is necessary when using this product. However, if you have any doubts consult the Australian Standard mentioned below (section 8). Stop leak if safe to do so, and contain spill. Absorb onto sand, vermiculite or other suitable absorbent material. If spill is too large or if absorbent material is not available, try to create a dike to stop material spreading or going into drains or waterways. Sweep up and shovel or collect recoverable product into labelled containers for recycling or salvage, and dispose of promptly. Can be slippery on floors, especially when wet. Recycle containers wherever possible after careful cleaning. After spills, wash area preventing runoff from entering drains. If a significant quantity of material enters drains, advise emergency services. This material may be suitable for approved landfill. Ensure legality of disposal by consulting regulations prior to disposal. Thoroughly launder protective clothing before storage or re-use. Advise laundry of nature of contamination when sending contaminated clothing to laundry.

Section 7 - Handling and Storage

Handling: Keep exposure to this product to a minimum, and minimise the quantities kept in work areas. Check Section 8 of this SDS for details of personal protective measures, and make sure that those measures are followed. The measures detailed below under "Storage" should be followed during handling in order to minimise risks to persons using the product in the workplace. Also, avoid contact or contamination of product with incompatible materials listed in Section 10.

Storage: Note that this product is combustible and therefore, for Storage, meets the definition of Dangerous Goods in some states. If you store large quantities (tonnes) of such products, we suggest that you consult your state's Dangerous Goods authority in order to clarify your obligations regarding their storage. Store packages of this product in a cool place. Make sure that containers of this product are kept tightly closed. Keep containers dry and away from water. Make sure that the product does not come into contact with substances listed under "Incompatibilities" in Section 10. Some liquid preparations settle or separate on standing and may require stirring before use. Check packaging - there may be further storage instructions on the label.

Section 8 - Exposure Controls and Personal Protection

The following Australian Standards will provide general advice regarding safety clothing and equipment:

Respiratory equipment: **AS/NZS 1715**, Protective Gloves: **AS 2161**, Occupational Protective Clothing: AS/NZS 4501 set 2008, Industrial Eye Protection: **AS1336** and **AS/NZS 1337**, Occupational Protective Footwear: **AS/NZS2210**.

SWA Exposure Limits	TWA (mg/m³)	STEL (mg/m³)
Oil, mineral	5 (mist)	not set

No special equipment is usually needed when occasionally handling small quantities. The following instructions are for bulk handling or where regular exposure in an occupational setting occurs without proper containment systems.

Ventilation: This product should only be used in a well ventilated area. If natural ventilation is inadequate, use of a fan is suggested.

Eye Protection: Eye protection is not normally necessary when this product is being used. However, if in doubt, wear suitable protective glasses or goggles.

Skin Protection: The information at hand indicates that this product is not harmful and that normally no special skin protection is necessary. However, we suggest that you routinely avoid contact with all chemical products and that you wear suitable gloves (preferably elbow-length) when skin contact is likely.

Protective Material Types: We suggest that protective clothing be made from the following materials: nitrile, neoprene.

Respirator: Usually, no respirator is necessary when using this product. However, if you have any doubts consult the Australian Standard mentioned above.

Section 9 - Physical and Chemical Properties:

Physical Description & colour:	Clear yellow liquid.
Odour:	Characteristic odour.
Boiling Point:	Not available.
Freezing/Melting Point:	Pour point <-18°C (ASTM D 97).
Volatiles:	Nil at 100°C.
Vapour Pressure:	Nil at normal ambient temperatures.
Vapour Density:	No data.
Specific Gravity:	0.865 at 15°C
Water Solubility:	Negligible at 20°C.
pH:	No data.
Volatility:	Nil at normal ambient temperatures.
Odour Threshold:	No data.
Evaporation Rate:	No data.
Coeff Oil/water Distribution:	Log P_{ow} >6 at 20°C.
Viscosity:	Kinematic viscosity at 40°C: about 46 mm ² /s
Autoignition temp:	>250°C (ASTM E 659)

Section 10 - Stability and Reactivity

Reactivity: This product is unlikely to react or decompose under normal storage conditions. However, if you have any doubts, contact the supplier for advice on shelf life properties.

Conditions to Avoid: This product should be kept in a cool place, preferably below 30°C. Keep containers tightly closed. Containers should be kept dry.

Incompatibilities: strong oxidising agents.

Fire Decomposition: Combustion forms carbon dioxide, and if incomplete, carbon monoxide, various hydrocarbons, aldehydes and smoke. Water is also formed. Small quantities of oxides of nitrogen, sulfur, zinc and phosphorus. Carbon monoxide poisoning produces headache, weakness, nausea, dizziness, confusion, dimness of vision, disturbance of judgment, and unconsciousness followed by coma and death.

Polymerisation: This product will not undergo polymerisation reactions.

Section 11 - Toxicological Information

Local Effects:

Target Organs: There is no data to hand indicating any particular target organs.

CHRONIC TOXICITY OR LONG-TERM TOXICITY :

Skin contact: Characteristic skin affections (oil blisters) may develop following prolonged and repeated exposure through contact with stained clothing.

Sensitization: Not classified as allergenic.

Classification of Hazardous Ingredients

Ingredient	Risk Phrases
No ingredient mentioned in the HSIS Database is present in this product at hazardous concentrations.	

Section 12 - Ecological Information

Comments about ecotoxicity: Experimental data on the finished product are not available. It is considered to present little danger for aquatic life. No information available for used product

Mobility

Air: There is a slow loss by evaporation.

Soil: Given its physical and chemical characteristics, the product generally shows little mobility in the ground.

Water: The product is insoluble; it spreads on the surface of the water

Persistence and degradability: No experimental information about the finished product. However the "mineral oil" fraction of the new product is intrinsically biodegradable.

Some components of the product may not be biodegradable.

Section 13 - Disposal Considerations

Disposal: This product may be recycled if unused, or if it has not been contaminated so as to make it unsuitable for its intended use. If it has been contaminated, it may be possible to reclaim the product by filtration, distillation or some other means. If neither of these options is suitable, consider controlled incineration, or landfill.

Section 14 - Transport Information

UN Number: This product is not classified as a Dangerous Good by ADG, IATA or IMDG/IMSBC criteria. No special transport conditions are necessary unless required by other regulations.

Section 15 - Regulatory Information

AICS: All of the significant ingredients in this formulation are compliant with NICNAS regulations.

Section 16 - Other Information

This SDS contains only safety-related information. For other data see product literature.

Acronyms:

ADG Code	Australian Code for the Transport of Dangerous Goods by Road and Rail (7 th edition)
AICS	Australian Inventory of Chemical Substances
SWA	Safe Work Australia, formerly ASCC and NOHSC
CAS number	Chemical Abstracts Service Registry Number
Hazchem Code	Emergency action code of numbers and letters that provide information to emergency services especially firefighters
IARC	International Agency for Research on Cancer
NOS	Not otherwise specified
NTP	National Toxicology Program (USA)
R-Phrase	Risk Phrase
SUSMP	Standard for the Uniform Scheduling of Medicines & Poisons
UN Number	United Nations Number

THIS SDS SUMMARISES OUR BEST KNOWLEDGE OF THE HEALTH AND SAFETY HAZARD INFORMATION OF THE PRODUCT AND HOW TO SAFELY HANDLE AND USE THE PRODUCT IN THE WORKPLACE. EACH USER MUST REVIEW THIS SDS IN THE CONTEXT OF HOW THE PRODUCT WILL BE HANDLED AND USED IN THE WORKPLACE.

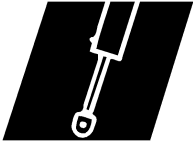
IF CLARIFICATION OR FURTHER INFORMATION IS NEEDED TO ENSURE THAT AN APPROPRIATE RISK ASSESSMENT CAN BE MADE, THE USER SHOULD CONTACT THIS COMPANY SO WE CAN ATTEMPT TO OBTAIN ADDITIONAL INFORMATION FROM OUR SUPPLIERS. OUR RESPONSIBILITY FOR PRODUCTS SOLD IS SUBJECT TO OUR STANDARD TERMS AND CONDITIONS, A COPY OF WHICH IS SENT TO OUR CUSTOMERS AND IS ALSO AVAILABLE ON REQUEST.

Please read all labels carefully before using product.

This SDS is prepared in accord with the SWA document "Preparation of Safety Data Sheets for Hazardous Chemicals - Code of Practice" (December 2011)
Copyright © Kilford & Kilford Pty Ltd, April, 2015.

<http://www.kilford.com.au/> Phone (02)9251 4532

BIOHYDRAN TMP



Hydraulic oil



Biodegradable Hydraulic Fluid complying with the European Ecolabel criteria.

APPLICATIONS

Hydraulic systems

- **BIOHYDRAN TMP** is a biodegradable synthetic hydraulic fluid offering good lubricating properties. It was designed for demanding hydraulic systems requiring hydraulic fluids with reinforced anti-wear properties.
- **BIOHYDRAN TMP** is recommended for use when incidental spillage in environmentally sensitive areas can occur, eg : forestry works, navigation, off-shore, water catchment areas, ski resorts, hydroelectric stations etc...

SPECIFICATIONS

Specification European Ecolabel

- ISO 15380: HEES
- Registration number : FR / 27 / 02 AFNOR CERTIFICATION.
Reduced harm for water and soil during use. Reduced CO₂ emissions.
For more information on the European Ecolabel, please consult:
<http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/>

Swedish Standard

- Meets the requirements of the Swedish Standard SS 15 54 34.

ADVANTAGES

- Produced with renewable raw materials, **BIOHYDRAN TMP** contributes to CO₂-emission reduction.
- High natural viscosity index gives **BIOHYDRAN TMP** a wide temperature operating window (-20°C to 80°C).
- The very high shear stability of **BIOHYDRAN TMP** will ensure the hydraulic equipment is kept to an optimum efficiency during the fluid service life.
- The good lubricating properties, as well as the very good wear and corrosion protection, will extend the life of the hydraulic system's moving components

TECHNICAL ADVICES

- As recommended in ISO 15380, please check with the equipment supplier to see whether the installation is suitable for the use of synthetic ester hydraulic fluids.
NBR seals swell more in synthetic esters than in classical mineral base oils.
- Contact our technical service for advice changing from HM or HV fluids to Biodegradable HEES hydraulic fluids.

TYPICAL CHARACTERISTICS	METHODS	UNITS	BIOHYDRAN TMP			
			32	46	68	100
Appearance	visual	-	Clear	Clear	Clear	Clear
Density at 15°C	ISO 3675	kg/m ³	913	920	923	927
Kinematic Viscosity at 40°C	ISO 3104	mm ² /s	32	46	68	100
Kinematic Viscosity at 100°C	ISO 3104	mm ² /s	7,4	9,3	12,2	15,7
Viscosity Index	ISO 2909	-	195	185	180	175
Flash Point	ISO 2592	°C	270	280	300	300
Pour Point	ISO 3016	°C	- 42	- 42	- 39	- 33

Above characteristics are mean values given as an information

TOTAL LUBRIFIANTS Industrie & Spécialités

02-04-2012 (Supersedes 12-09-2011)

BIOHYDRAN TMP

1/1



This lubricant used as recommended and for the application for which it has been designed does not present any particular risk.

A material safety data sheet conforming to the regulations in use in the E.C. can be obtained from your local commercial adviser or downloaded from www.quick-fds.com.

Daka Biodiesel

Autobrændstof til dieselmotorer

Produkt nr. 6130



Daka Denmark A/S
Dakavej 10,
DK-8723 Løsning
Tel. +45 7674 5111
Fax +45 5768 4755
CVR-nr. 3377 6039
dakabiodiesel@dakabiodiesel.dk
www.dakabiodiesel.dk

Produktbeskrivelse: Fedtsyremetylester (FAME) produceret af animalsk fedt* og brugt fritureolie

Indhold	Enhed	Typiske værdier	Europæisk standard EN 14214	Analysemetode
Effektiv Brændværdi	MJ/kg	37,4	-	EN ISO 1928
Effektiv Brændværdi	MJ/L	32,8	-	-
Ester	% (m/m)	98	min. 96,5 **	EN 14103
Vægtfylde, 15° C	kg/m ³	876 ***	860 – 900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Kinematisk viskositet, 40° C	Mm ² /s	4,54	3,50 – 5,00	EN ISO3104
Flammepunkt	°C	> 140	min. 101	EN ISO 3679
Svovl	mg/kg	9	maks. 10	EN ISO20884
Koksrest (ved i 10 % destillationsremanens), CCR	% (m/m)	0,01	-	EN ISO 10370
Cetantal	-	61	min. 51,0	EN ISO 5165
Sulfataske	% (m/m)	< 0,001	maks. 0,02	EN ISO3987
Vand	mg/kg	150	maks. 500	EN ISO12937
Smuds	mg/kg	5	maks. 24	EN ISO12662
Korrosion af kobber (3 timer ved 50° C)	korrosionsgrad	1	maks. 1	EN ISO2160
Oxidationsstabilitet, 110° C	timer	8,0	min. 8,0	EN 14112
Syretal	mg KOH/g	0,2	maks. 0,5	EN 14104
Jodtal	g I ₂ /100 g	70	maks. 120	EN 14111
Linolensyremetylester	% (m/m)	9	maks. 12,0	EN 14103
Polyumættede (≥ 4 dobbelbundne) metylestre	% (m/m)	< 1	maks. 1	EN 15779
Methanol	% (m/m)	< 0,02	maks. 0,20	EN 14110
Monoglycerider	% (m/m)	0,1	maks. 0,70	EN 14105
Diglycerider	% (m/m)	< 0,01	maks. 0,20	EN 14105
Triglycerider	% (m/m)	< 0,01	maks. 0,20	EN 14105



Daka Denmark A/S
Dakavej 10,
DK-8723 Løsning
Tel. +45 7674 5111
Fax +45 5768 4755
CVR-nr. 3377 6039
dakabiodiesel@dakabiodiesel.dk
www.dakabiodiesel.dk

Indhold	Enhed	Typiske værdier	Europæisk standard EN 14214	Analysemetode
Frit glycerin	% (m/m)	< 0,01	maks. 0,020	EN 14105 EN 14106
Total glycerin	% (m/m)	< 0,1	maks. 0,25	EN 14105
Alkalimetaller (Na + K)	mg/kg	1,6	maks. 5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Gruppe 2 metaller (Ca + Mg)	mg/kg	< 0,5	maks. 5,0	EN 14538
Fosforindhold	mg/kg	< 1	maks. 4	EN 14107

Cloud point	°C	13-15° C	****	EN 23015
CFPP (cold filter plugging point)	°C	5 – 12° C	****	EN 116

* Alle kategorier iht. EU-forordning nr. 1069/2009 & 142/2011

** Analysemæssigt korrigeres for et naturligt indhold af C17 metylester, der kan interferere ved bestemmelsen af indholdet af methylester.

*** Maks. vægtfylde 878 kg/m³

**** Krav til CFPP og Cloud point er klimaafhængige og nationalt bestemt for Biodiesel (FAME). CFPP og Cloud point kan justeres ved blanding med andre typer FAME eller EN 590 dieselbrændstof. Dieselbrændstof må indeholde op til 7 % (V/V) FAME i henhold til EN 590 i de tilfælde hvor klimaafhængige krav specificeret i 14214 § 5.4 ikke er gældende. Den færdige blanding af EN 590 dieselbrændstof skal være i overensstemmelse med de klimaafhængige krav i EN 590 § 5.5.

Emballering: Leveres i tankbil

Daka Biofyringsolie

Til opvarmningsformål

Produkt nr. 6135



Daka Denmark A/S
Dakavej 10,
DK-8723 Løsning
Tel. +45 7674 5111
Fax +45 5768 4755
CVR-nr. 3377 6039
dakabiodiesel@dakabiodiesel.dk
www.dakabiodiesel.dk

Produktbeskrivelse: Fedtsyremetylester (FAME) produceret af animalsk fedt* og brugt fritureolie

Indhold	Enhed	Typiske værdier	<i>Europæisk standard</i> <i>EN 14213</i>	<i>Analysemetode</i>
Effektiv Brændværdi	MJ/kg	37,0	-	EN ISO 1928
Ester	% (m/m)	97	min. 96,5 **	EN 14103
Vægtfylde, 15° C	kg/m ³	876	860 – 900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Kinematisk viskositet, 40° C	Mm ² /s	4,54	3,50 – 5,00	EN ISO3104
Flammepunkt	°C	> 140	min. 120	Pr EN ISO 3679
Svovl	mg/kg	9	maks. 10	Pr EN ISO20884
Koksrest (ved i 10 % destillationsremanens), CCR	% (m/m)	0,01	-	EN ISO 10370
Sulfatase	% (m/m)	< 0,001	maks. 0,02	EN ISO3987
Vand	mg/kg	150	maks. 500	EN ISO12937
Smuds	mg/kg	5	maks. 24	EN ISO12662
Oxidationsstabilitet, 110° C	timer	8,0	min. 8,0	Pr EN 14112
Syretal	mg KOH/g	0,2	maks. 0,5	EN 14104
Jodtal	g I ₂ /100 g	70	maks. 120	EN 14111
Linolensyremethylester	% (m/m)	9	maks. 12,0	EN 14103
Polyumættede (≥ 4 dobbeltbundne) metylestre	% (m/m)	< 1	maks. 1	-
Methanol	% (m/m)	< 0,02	maks. 0,20	EN 14110
Monoglycerider	% (m/m)	0,1	maks. 0,80	EN 14105
Diglycerider	% (m/m)	< 0,01	maks. 0,20	EN 14105
Triglycerider	% (m/m)	< 0,01	maks. 0,20	EN 14105
Frit glycerin	% (m/m)	< 0,01	maks. 0,02	EN 14105



Daka Denmark A/S
 Dakavej 10,
 DK-8723 Løsning
 Tel. +45 7674 5111
 Fax +45 5768 4755
 CVR-nr. 3377 6039
 dakabiodiesel@dakabiodiesel.dk
 www.dakabiodiesel.dk

Indhold	Enhed	Typiske værdier	<i>Europæisk standard Din EN 14213</i>	<i>Analysemetode</i>
Total glycerin	% (m/m)	< 0,1	<i>maks. 0,25</i>	<i>EN 14105 EN 14106</i>
Alkalimetaller (Na + K)	mg/kg	1,6	<i>maks. 5,0</i>	<i>EN 14108 EN 14109</i>
Gruppe 2 metaller (Ca + Mg)	mg/kg	< 0,5	<i>maks. 5,0</i>	<i>Pr EN 14538</i>
Fosforindhold	mg/kg	< 1	<i>maks. 10</i>	<i>EN 14107</i>
Størkningspunkt (pour point)	°C	3 – 9 °C	<i>0 °C</i>	<i>ISO 3016</i>

CFPP (cold filter plugging point)	°C	5 – 12° C	***	<i>EN 116</i>
--------------------------------------	----	-----------	-----	---------------

* Alle kategorier iht. EU-forordning 1069/2009 & 142/2011

** Analysemæssigt korrigeres for et naturligt indhold af C17 metylester, der kan interferere ved bestemmelsen af indholdet af methylester.

**Krav til CFPP er klima- og applikationsafhængige.

Emballering: Leveres i tankbil

Bilag 3. Fremgangsmåde for laboratoriearbejde

Bilag 3.1 Forsøgsjord

Til alle nedbrydningsforsøg er der anvendt en typisk fyldsand fra en grusgrav, svarende til den type sand, der anvendes i sandpuder ved byggeri. Den anvendte sand udgøres primært af mellem- til grovkornet sand, men er svagt gruset. Sandjorden indeholder ikke sten eller byggeaffald og har ikke tidligere været udsat for forurening.

Som udgangspunkt er tørstofindholdet i testjorden justeret til ca. 92 %, svarende til ca. 0,08-0,09 g vand/g TS.

Bilag 3.2 Fremgangsmåde for endelige nedbrydningsforsøg

På baggrund af de udførte forforsøg blev følgende fremgangsmåde fastlagt for nedbrydningsforsøg til vurdering af de forskellige oliers relative nedbrydelighed:

1. Der afvejes 2 x 3.500 g forsøgsjord. Hvert jordparti á 3.500 g overføres til en plastspand og homogeniseres med håndmikser i 5 minutter for at sikre ensartet tekstur og vandindhold. Fremgangsmåden for homogenisering er baseret på indledende testforsøg.
2. Til hver delmængde tilsættes 21 ml olie (mineralsk olie eller bioolie). Olien dryppes jævnt over jorden. Hver delmængde homogeniseres nu igen med håndmikser i 5 min. Forsøgsjorden blev tilsat olie, svarende til ca. 6.000 mg/kg TS. Der tilsættes ikke nærringsalte.
3. Fra hver delmængde jord udtages 50 g jord, som overføres til Redcap jordglas (fra ALS). Jord lægges løst i prøveglassene, der navngives så prøvenummer og olietype fremgår. Glassene lukkes med parafilm, som perforeres med 10 huller for at sikre aerobe forhold under forsøgene. Der påsættes således ikke låg på glassene. Glassene placeres indendørs ved stuetemperatur.
4. For at kompensere for fordampning af vand fra de åbne prøveglas blev der én gang om ugen tilsat vand til niveau med det oprindelige vandindhold. Vandet blev tilsat med en kanyler i dråber fordelt over jorden i prøveglasset. Det tilsatte vandvolumen er baseret på testforsøg af vandtabet ved fordampning.
5. Med udvalgte intervaller lukkes 3-4 prøveglas med låg og indsendes til kemisk analyse sammen med et prøveglas til bestemmelse af tørstofindhold.

Bilag 3.3 Temperatur og luftfugtighed under nedbrydningsforsøg

Temperatur og relativ luftfugtighed blev målt under nedbrydningsforsøgene. Middeltemperaturen var 22,4°C med et 95% konfidensinterval på 21,6-23,2°C. Den relative luftfugtighed havde en middelværdi på 43% med et 95% konfidensinterval på 35,2-49,8%.

Bilag 4. Analyseresultater fra nedbrydningsforsøg

Analyseresultater - nedbrydningsforsøg med biofyingsolie (A), biodiesel (B og C) og minerlask dieselolie (D). Koncentrationer i mg/kg TS								
Dato	08-mar		10-apr		04-maj		01-jun	
Biofyingsolie								
	A1 3180		A5 2860		A9 2730		A13 1910	
	A2 3220		A6 3180		A10 2660		A14 2070	
	A3 3300		A7 2920		A11 2740		A15 2710	
	Avg 3233		Avg 2987		Avg 2710		Avg 2230	
	Std 50		Std 139		Std 36		Std 345,6	
	Tørstof % 92,2		Tørstof % 92,1		Tørstof % 92,2		Tørstof % 91,1	
Biodiesel m. antioxidant								
	B1 3880		B5 3960		B9 3890		B13 4030	
	B2 3980		B6 3830		B10 3850		B14 4400	
	B3 3870		B7 3750		B11 4050		B15 3340	
	Avg 3910		Avg 3846,667		Avg 3930		Avg 3923,333	
	Std 50		Std 87		Std 86		Std 439	
	Tørstof % 92,0		Tørstof % 90,4		Tørstof % 92,2		Tørstof % 90,8	
Biodiesel u. antioxidant								
	C1 4140		C5 3960		C9 4110		C13 3170	
	C2 4370		C6 3780		C10 4130		C14 3670	
	C3 4300		C7 3640		C11 4150		C15 3870	
	Avg 4270		Avg 3793,333		Avg 4130		Avg 3570	
	Std 96		Std 131		Std 16		Std 294	
	Tørstof % 91,5		Tørstof % 90,8		Tørstof % 91,0		Tørstof % 89,9	
Mineralk dieselolie								
	D1 3900		D5 3400		D9 3200		D13 1900	
	D2 4000		D6 3400		D10 3200		D14 2900	
	D3 4000		D7 3400		D11 2800		D15 3000	
	Avg 3967		Avg 3400		Avg 3067		Avg 2600	
	Std 47		Std 0		Std 189		Std 497	
	Tørstof % 90,0		Tørstof % 90,0		Tørstof % 91,0		Tørstof % 91,0	
Koncentrationer i mg/kg TS								

Analyseresultater - nedbrydningsforsøg med biohydraulikolie (B) og mineralkvælstof (M). Koncentrationer i mg/kg TS												
Dato	24-maj	31-maj	15-jun	15-jul	18-aug	27-sep	20-dec	20-feb	01-maj	12-jul		
B1	3890 B6	4000 B11	3690 B16	3700 B21	4270 B26	3580 B31	3780 B35	2840 B39	150 B43	580		
B2	3910 B7	3640 B12	3750 B17	3700 B22	4350 B27	3480 B32	Analysede B36	2280 B40	660 B44	260		
B3	3720 B8	4040 B13	3740 B18	3400 B23	4260 B28	3500 B33	3770 B37	1540 B41	1260 B45	660		
B4	3590 B9	3690 B14	3620 B19	2370 B24	4470 B29	3350 B34	2950 B38	3100 B42	470 B46	840		
Avg	3778 Avg	3843 Avg	3700 Avg	3293 Avg	4338 Avg	3478 Avg	3500 Avg	2440 Avg	635 Avg	585		
Std	131 Std	179 Std	51 Std	547 Std	84 Std	83 Std	389 Std	598 Std	404 Std	210		
Tørstof % B	92,1	91,7	91,6	91,2	91,4	91,7	91,8 *	91,8 *	91,8 *	91,8 *		
M1	5260 M6	4920 M11	4620 M16	5400 M21	5760 M26	5120 M31	6080 M35	4310 M39	2770 M43	1190		
M2	4580 M7	5950 M12	5380 M17	4940 M22	6130 M27	4720 M32	4920 M36	4350 M40	3840 M44	1670		
M3	5250 M8	5700 M13	4830 M18	5100 M23	5980 M28	4250 M33	4820 M37	4610 M41	3140 M45	1570		
M4	4970 M9	5600 M14	4830 M19	5410 M24	5080 M29	4730 M34	4740 M38	4570 M42	3020 M46	1260		
Avg	5015 Avg	5543 Avg	4915 Avg	5213 Avg	5738 Avg	4705 Avg	5140 Avg	4460 Avg	3193 Avg	1423		
Std	277 Std	381 Std	282 Std	201 Std	402 Std	308 Std	546 Std	131,5295 Std	397 Std	202		
Tørstof % M	92,1	91,9	92,2	91,9	91,3	92,6	91,8 *	91,8 *	91,8 *	91,8 *		
* Antaget TS	Koncentrationer i mg/kg TS											

Jordforurening med bioolie

Bioolier anvendes i stigende grad som erstatning for eksempelvis diesellole, fyringsolie og hydraulikolie. Der er ikke fastsat kvalitetskriterier for bioolier, der kemisk set adskiller sig fra mineralske olier. Da bioolier generelt betragtes som miljøvenlige og bionedbrydelige kan der opstå tvivl om behovet for afværgetiltag i forbindelse med spild til miljøet. Projektets formål har været, at indsamle eksisterende viden om biooliers spredning og nedbrydning i miljøet. Desuden er der udført en række laboratorieforsøg til sammenligning af nedbrydningen af forskellige olier i jordprøver. Resultaterne viste, at bioolie ikke nødvendigvis nedbrydes hurtigere i jorden end tilsvarende mineralske olier. Det blev desuden vist, at kemisk analyse af jordprøver skal udføres med en metode, som medtager indholdet af planteolie og fedt. Restforureninger med bioolie i jord og grundvand vurderes i de fleste tilfælde ikke at udgøre en risiko for mennesker eller miljø, som følge af lav toksicitet, lav mobilitet og høj bionedbrydelighed i jord og grundvand. Dog vurderes der ved større spild med ren biodiesel eller biofyringsolie (FAME) at kunne være risiko for metandannelse, som potentielt kan udgøre en eksplosionsrisiko i nærliggende bygninger og bygværker. Dette vurderes ikke at være en risiko ved spild med biosmøremidler som f.eks. biohydraulikolie, der typisk vil findes i overjorden, hvor der er effektiv geniltning af de forurenede aflejringer.



Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K

www.mst.dk