



Risico-evaluatie toepassing Groen Gas in de Nederlandse Glastuinbouw

C.J. van Dijk¹, Th.A. Dueck², & W. Burgers³

¹ Plant Research International, Wageningen

² Wageningen UR Glastuinbouw

³ Infomil, Den Haag

© 2008 Wageningen, Plant Research International B.V.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Plant Research International B.V.

Deze studie is uitgevoerd in opdracht van Senter Novem (Projectnummer: DENB086711)



Agentschap voor duurzaamheid en innovatie

Plant Research International B.V.

Adres : Droevendaalsesteeg 1, Wageningen
: Postbus 16, 6700 AA Wageningen
Tel. : 0317 – 48 60 01
Fax : 0317 – 41 80 94
E-mail : info.pri@wur.nl
Internet : www.pri.wur.nl

Inhoudsopgave

	pagina
Samenvatting	1
Summary	2
1. Inleiding	3
2. Kwaliteitseisen Biogas	6
3. Biogas als brandstof	9
3.1 Verbranding en verbrandingsproducten	9
3.2 Concentraties in rookgassen	10
3.4 Concentraties in kassen	11
4. Risico-evaluatie Fytotoxiciteit	13
4.1 Zwavelverbindingen	14
4.1.1 Zwaveldioxide (SO ₂)	14
4.1.2 Waterstofsulfide (H ₂ S)	15
4.1.3 Sulfideverbindingen	15
4.1.4 Mercaptanen	16
4.1.5 Etherverbindingen	16
4.2 Stikstofverbindingen	17
4.2.1 Stikstofoxiden (NO _x)	17
4.2.2 Ammoniak	18
4.3 Alifatische koolwaterstoffen	19
4.3.1 Methaan	19
4.3.2 Aldehyden	19
4.4 Onverzadigde koolwaterstoffen	20
4.4.1 Etheen	20
4.5 Aromatische koolwaterstoffen	21
4.5.1 Benzeen, toluen en xyleen	21
4.6 Gehalogeneerde koolwaterstoffen	22
4.6.1 Methaanverbindingen	22
4.6.2 Ethaanverbindingen	23
4.6.3 Gechloreerde etheenverbindingen	23
4.6.4 Gechloreerde benzeenverbindingen	24
4.7 Siliciumverbindingen	25
4.8 Overige componenten	25
4.8.1 Waterstoffluoride	25
4.8.2 Waterstofchloride	26
4.8.3 Waterstofcyanide	26
5. Evaluatie	27
6. Conclusies	30
Referenties	32

Samenvatting

Groen Gas (biogas) afkomstig uit vergistings- en vergassingsinstallaties kan een bijdrage leveren aan de energievoorziening als vervanger van fossiel aardgas. Het ambitieniveau ligt op 50% aardgasvervanging in 2050. In de Nederlandse glastuinbouw worden momenteel hoofdzakelijk aardgasgestookte WKK-installaties gebruikt. De installaties leveren elektriciteit voor belichting en levering aan het net, warmte voor de kas en rookgassen voor kooldioxide (CO₂) productie t.b.v. gewasgroei en -productie. De glastuinbouwsector wordt als een belangrijke speler gezien voor de afzet van biogas. Indien op grote schaal geproduceerd biogas direct of na toevoeging aan het bestaande aardgasnet als brandstof wordt gebruikt voor installaties in de glastuinbouw is het aannemelijk dat (een deel van) de rookgassen ingezet gaan worden voor CO₂-dosering in de kassen.

In deze studie worden de mogelijke risico's die het gebruik van biogas in de glastuinbouw met zich mee kunnen brengen zo goed mogelijk in beeld gebracht. Aan de hand van de samenstellingseisen in de aansluit- en Transportvoorwaarden Gas RNB en de resultaten van biogasanalyses bij vijf verschillende vergistingprojecten is bepaald welke componenten in het gas kunnen voorkomen. Op basis de maximaal toegestane concentratie in het gas is vervolgens een schatting gemaakt van de te verwachte maximale concentratie in de kas, op plantniveau. De verhouding tussen de fytotoxiciteit van de betreffende component en de te verwachte concentratie in de kas bepaald of de component een potentieel risico vormt voor kasgewassen.

Energetisch gezien zou op grote schaal geproduceerd biogas als brandstof kunnen dienen voor de WKK-installaties en verwarmingsketels in de Nederlandse glastuinbouw. Indien de met deze installaties geproduceerde rookgassen worden gebruikt voor CO₂ dosering dan vormen de volgende componenten een potentieel risico voor de kasgewassen: *waterstoffluoride*, *zwaveldioxide*, *stikstofoxiden* en *benzeen*. De componenten *waterstofsulfide*, *ammoniak*, *methaan*, *etheen*, *tolueen*, *xyleen*, *tri- en tetrachlooretheen* en *(form)aldehyde* vormen op basis van de huidige inzichten geen potentieel risico voor kasgewassen. Van de overige stoffen is onvoldoende informatie beschikbaar om een uitspraak te doen over mogelijke risico's. Het gaat hierbij om een *worst case* benadering omdat biogas uit vergistingsinstallaties in de meeste gevallen niet direct aan glastuinbouwbedrijven zal worden geleverd maar na opwaardering wordt gemengd met aardgas en verspreid via het bestaande distributienetwerk.

Hierbij dient opgemerkt te worden dat het gebruik van rookgassen uit aardgas gestookte WKK-installaties in de huidige situatie onder bepaalde omstandigheden al tot overschrijding van effectgrenswaarden voor stikstofoxiden kan leiden waarbij in sommige gevallen negatieve effecten op de groei en productie van kasgewassen is opgetreden. Dit staat los van een eventuele omschakeling naar grootschalig gebruik van biogas.

Indien de Nederlandse Glastuinbouwsector op grote schaal biogas gaat gebruiken is het van belang dat de maximaal toegestane concentraties voor met name *waterstoffluoride* (factor 20) en *zwaveldioxide* (factor 2) en mogelijk ook *benzeen* (factor 1,7) naar beneden worden bijgesteld. Hiermee kan worden voorkomen dat deze componenten een potentieel risico vormen voor kasgewassen. Daarnaast is het aan te bevelen gericht onderzoek te doen naar de fytotoxiciteit van die componenten waarvan op dit moment onvoldoende informatie beschikbaar is om een inschatting van het mogelijke risico te kunnen maken.

Summary

Green gas, or bio-gas originating from fermentation installations can contribute to the energy supply by replacing fossil fuels, and aims to replace natural gas by 50% in 2050. Currently, combined heat power engines (CHPs) in Dutch horticulture primarily burn natural gas. These engines supply electricity for artificial lighting and for the national electricity network, heat in greenhouses and flue gas for carbon dioxide (CO₂) in order to stimulate crop growth and production. Dutch horticulture is viewed as an important partner for the utilization of bio-gas. In the event that bio-gas can indeed be utilized for CHPs in horticulture, directly or after being mixed into the natural gas network, then the resulting flue gas may also be used for supplemental CO₂ in the greenhouses.

The possible risks of using bio-gas in horticulture are illustrated in this study. Based on the composition requirements in the Dutch "Aansluit- en Transportvoorwaarden Gas RNB" and the results of bio-gas analyses from various fermentation projects, a number of potentially phytotoxic gaseous components in bio-gas were identified. Their worst case concentrations in the greenhouse at the crop level was then estimated. The potential risks of these components for greenhouse crops were then determined on the basis of the relationship between their phytotoxicity and estimated concentration in the greenhouse.

From an energy point of view, large-scale production of bio-gas can be used as fuel for combined heat power engines and furnaces in Dutch horticulture. If the resulting flue gases are also used as an extra CO₂ source, the following components will form a potential risk to greenhouse crops: hydrogen fluoride, sulphur dioxide, nitrogen oxides and benzene. According to present insights, the components hydrogen sulphide, ammonia, methane, ethylene, toluene, xylene, trichloroethylene, tetrachloroethylene and formaldehyde do not represent a potential risk to greenhouse crops. Insufficient information is available to estimate the possible risks of the remaining components in bio-gas. The approach in this study represents a worst case scenario because in common practice bio-gas will be mixed in the existing natural gas network before distributing it to greenhouses.

It should be noted that even now, the use of flue gas emitted from combined heat power engines burning natural gas can result in nitrogen oxide concentrations that exceed the effective risk concentration under certain conditions. These effective risk concentrations have in some cases already resulted in negative effects on the growth and production of some greenhouse crops. These risks are independent of the use of bio-gas as fuel for combined heat power engines.

If Dutch horticulturists are to use bio-gas on a large scale, it is essential that the maximum permissible concentrations be reduced for hydrogen fluoride (by a factor 20), sulphur dioxide (factor 2) and possibly benzene as well (factor 1.7). This is necessary in order to prevent these components becoming a potential risk to greenhouse crops. In addition, more research is advocated on the phytotoxicity of components for which insufficient information is presently available for the estimation of possible risks.

1. Inleiding

De werkgroep Groen Gas, onderdeel van het Platform Nieuw Gas, heeft een visiedocument opgesteld naar de mogelijkheden van de productie van gas uit biomassa door middel van vergisting of vergassing, ook wel Groen Gas of biogas genoemd. Groen Gas kan een bijdrage leveren aan de energievoorziening als vervanger van fossiel aardgas. Het ambitieniveau ligt op 8-12% aardgasvervanging in 2020 oplopend tot 50% in 2050 (Wempe & Dumont, 2007).

De techniek van het vergisten van biomassa is in Nederland in de afgelopen jaren tot verdere ontwikkeling gekomen. Het biogas dat bij vergisting vrijkomt wordt vrijwel uitsluitend gebruikt om via warmte-kracht-installaties (WKK-installaties) elektriciteit te produceren. Het potentieel aan warmte dat hierbij beschikbaar komt wordt in de praktijk echter nauwelijks benut. In het kader van de duurzaamheidcriteria, zoals deze in het eindadvies van de Commissie Cramer zijn beschreven, wordt als belangrijk criterium de broeikasgasbalans van een bio-energie-installatie in de keten genoemd. Indien de bij vergistinginstallaties geproduceerde warmte niet effectief benut kan worden is het opwaarderen van het biogas tot aardgaskwaliteit en injectie hiervan in het aardgasnet een duurzaam alternatief, waardoor een reële verbetering van de broeikasgasbalans mogelijk is.

De samenstelling van biogas is op onderdelen echter anders dan aardgas. Voor invoeding in het aardgasnet is het van belang dat de samenstelling van opgewaardeerd biogas de samenstelling van aardgas zo goed als mogelijk benaderd. In ieder geval dienen de energetische eigenschappen gelijk te zijn waardoor opgewaardeerd biogas als aardgasvervanger kan worden gebruikt. In de gaswet zijn, als aanvulling op artikel 12, de minimale kwaliteitseisen op in te voeden gas zijn geformuleerd (NMa, 2006). Bij injectie van biogas in het aardgasdistributiesysteem zal een kwaliteitscontrole plaatsvinden van het in te voeden gas. Voldoet het gas niet aan de vereiste specificaties, dan zal de toegang tot het gasnet worden geblokkeerd tot het moment dat het in te voeden gas alsnog aan de kwaliteitseisen voldoet.

Met betrekking tot de potentiële afzetmarkt van biogas wordt de Nederlandse Glastuinbouwsector als een belangrijke speler gezien. In de Nederlandse glastuinbouw worden momenteel aardgasgestookte WKK-installaties veelvuldig gebruikt. De verwachting is dat het gebruik nog toeneemt, in de komende jaren zal er jaarlijks nog ca. 600 MW aan vermogen worden bijgeplaatst. De installaties leveren elektriciteit voor belichting en levering aan het net, warmte voor de kas en rookgassen voor kooldioxide (CO₂) productie t.b.v. gewasgroei en -productie.

CO₂ dosering in kassen is al meer dan 25 jaar gemeengoed in de glastuinbouw. Gangbare praktijk in de Nederlandse Glastuinbouw is dat CO₂ wordt gedoseerd d.m.v. (gereinigde) rookgassen van ketels en WKK installaties. De positieve effecten van het doseren van CO₂ met behulp van rookgassen zijn algemeen bekend: hogere productie en/of betere kwaliteit. Er zijn echter aanwijzingen dat er ook negatieve effecten op groei en productkwaliteit kunnen optreden. Deze worden vooral toegeschreven aan de effecten van rookgassen uit WKK installaties. De belangrijkste componenten die hierbij een rol spelen zijn, voor zover nu bekend, stikstof oxiden (NO_x) en etheen. Het is echter niet uitgesloten dat er nog andere componenten een rol spelen waarvan het risico voor het gewas nog onvoldoende onderkend is.

Op grote schaal geproduceerd biogas zou direct of na toevoeging aan het bestaande aardgasnet als brandstof kunnen dienen voor de WKK installaties en verwarmingsketels zoals die in de glastuinbouw worden toegepast. Momenteel komen enkele biogas initiatieven in glastuinbouwlocaties tot ontwikkeling. Het is daarbij ook aannemelijk dat (een deel van) dit gas ingezet zal gaan worden t.b.v. CO₂-dosering in de glastuinbouw. Specifiek aandachtspunt daarbij is dat in de glastuinbouw rookgassen van WKK installaties en ketels gebruikt worden voor het doseren van CO₂.

Doelstelling

De samenstelling van het gas en de omzettingen die plaatsvinden tijdens het verbrandingsproces bepalen de uiteindelijke kwaliteit van de rookgassen voor CO₂ dosering. Het ontbreken van generieke kwaliteitseisen toegespitst

op het voorkomen van schade aan gewassen zou een belemmering kunnen zijn bij de invoering van biogas als vervanger van aardgas. Het is daarom van belang de mogelijke risico's die het gebruik van biogas in de glastuinbouw met zich meebrengen zo goed mogelijk in beeld te brengen. Senter Novem heeft Plant Reserach International (PRI), onderdeel van Wageningen UR, gevraagd hiervoor een desk studie uit te voeren. In deze studie worden onderstaande onderwerpen verder uitgewerkt.

1. **Kwaliteitsaspecten van gas als brandstof voor WKK/ketel installaties**

- Op basis van de kwaliteitseisen voor aardgas zoals vermeld in Bijlage 3 van de Aansluit- en Transportvoorwaarden Gas RNB (Nma, 2006) wordt aangegeven welke van de genoemde componenten potentieel toxisch zijn voor planten. Dit wordt beschouwd als een *worst case* gaskwaliteit, biogas zal in de praktijk altijd gemengd zijn met gewoon aardgas en omdat wordt aangenomen dat alle sporenelementen in maximaal toegestane hoeveelheden in het gas voorkomen.

2. **Kwaliteitsaspecten van rookgassen voor CO₂ dosering**

- Inschatting van de verbrandingseigenschappen van de onder punt 1 genoemde componenten en de potentiële risico's voor gewassen indien de rookgassen worden benut voor CO₂ dosering;
 - Zijn er verschillen in termen van risico tussen rookgassen afkomstig van gas gestookte verwarmingsketels en WKK installaties er van uitgaande dat deze apparatuur als zodanig goed is afgeregeld en ingesteld;
 - Overzicht van de huidige stand van zaken met betrekking tot kwaliteitseisen voor kaslucht (effectgrenswaarden) waarin gewassen zonder risico geteeld kunnen worden.

3. **Kennishiaten**

- waar relevant worden kennishiaten vermeld die op onderdelen een objectieve beoordeling bemoeilijken.

Afbakening

In deze notitie wordt met name ingegaan op de potentiële risico's voor planten van componenten die kunnen voorkomen in biogas afkomstig van vergistingsinstallaties. Biogas afkomstig uit vuilstortplaatsen (stortgas) wordt momenteel op diverse locaties gebruikt als brandstof voor WKK installaties voor opwekking van energie. In Nederland worden echter geen nieuwe stortplaatsen meer aangelegd waaruit eventueel stortgas gewonnen zou kunnen worden. Het aanbod van stortgas zal dus op termijn afnemen en speelt geen rol van betekenis in het transitietraject naar meer gebruik van biogas. Het is dan ook niet aannemelijk dat stortgas in de Nederlands glastuinbouw gebruikt zal gaan worden ten behoeve van CO₂ dosering. Om die reden is in deze studie stortgas verder buiten beschouwing gelaten.

Naast biogas uit vergistingsinstallaties wordt voor de middellange termijn ook ingezet op duurzame vergassing van biomassa. Bij vergassing wordt biomassa thermochemisch omgezet in synthesesgas waaruit na opwerking biogas kan worden geproduceerd. Vergassing van kolen wordt al tientallen jaren op praktijkschaal toegepast. De mogelijkheid om biomassa te vergassen is echter nog alleen op relatief kleine schaal aangetoond. De verwachting is dat het nog 5 tot 10 jaar zal duren voordat deze technologie zover is doorontwikkeld dat het grootschalig kan worden toegepast (Wempe & Dumont, 2007). Ten opzichte van biogas uit vergistingsinstallaties bevat gas uit vergassingsinstallaties minder CO₂ en meer hogere koolwaterstoffen zoals PAK's. Dergelijke stoffen hebben specifieke eigenschappen met betrekking tot opname en accumulatie in plantmateriaal. Deze aspecten zijn in deze studie buiten beschouwing gelaten

Leeswijzer

In Hoofdstuk 2 worden de kwaliteitseisen waaraan biogas moet voldoen en de samenstelling van biogas uit vergistingsinstallaties beschreven. De aspecten die betrekking hebben op verbranding en verbrandingsproducten van biogas en de concentratieniveaus die kunnen voorkomen in rookgassen en in kassen worden uitgewerkt in Hoofdstuk 3. Voor de verschillende componenten die in biogas kunnen voorkomen is bepaald of deze potentieel toxisch voor planten zijn en vervolgens is op basis van de verhouding tussen de te verwachte concentratie in de kas en de effectgrenswaarde van de betreffende component een risico categorie bepaald: wel risico, geen risico of risico onbekend (Hoofdstuk 4). Tenslotte worden in Hoofdstuk 5 de uitkomsten geëvalueerd en in Hoofdstuk 6 enkele conclusies getrokken en aanbevelingen gedaan.

In de literatuur worden voor concentraties van gasvormige componenten eenheden gehanteerd op basis van volume (ppm, ppb) of massa (mg m^{-3} , $\mu\text{g m}^{-3}$). In dit rapport worden concentraties uitgedrukt in de massa-eenheden mg m^{-3} of $\mu\text{g m}^{-3}$, tenzij anders vermeld.

Bij emissiemetingen worden voor de concentraties van stikstofoxiden de volgende conversiefactoren gebruikt:

NO (stikstofmonoxide): 1 ppm = 1000 ppb = $2054 \mu\text{g m}^{-3}$ (bij 0 °C en 760 mmHg)

Bij lage temperatuur wordt NO snel omgezet in NO_2 , om die reden wordt in de regelgeving NO uitgedrukt als NO_2

NO_2 (stikstofdioxide): 1 ppm = 1000 ppb = $2054 \mu\text{g m}^{-3}$ (bij 0 °C en 760 mmHg)

NO_x (stikstofoxiden): mengsel van NO en NO_2 , concentraties in ppm worden bij elkaar opgeteld en omgerekend naar $\mu\text{g m}^{-3}$ als NO_2

2. Kwaliteitseisen Biogas

Voor het invoeden van gas, anders dan vanuit het landelijk gastransportnet, kan de regionale netbeheerder aanvullende eisen stellen aan bepaalde componenten in het gas. Voor de thans bekende vormen van biogas zijn de kwaliteitseisen uitgewerkt in de "Aansluit- en transportvoorwaarden Gas - RNB", onderdeel van artikel 12b van de Gaswet. Naast enkele verbindingsspecifieke eisen zijn er ook een aantal eisen gesteld aan groepen van verbindingen. Hierbij is het niet duidelijk om welke specifieke verbindingen het gaat. De genoemde kwaliteitseisen zijn overgenomen in Tabel 1. Deze lijst geeft inzicht in de componenten die theoretisch in biogas mogen voorkomen en de grenswaarden kunnen worden beschouwd als *worstcase* gaskwaliteit, omdat biogas in de praktijk altijd gemengd zal zijn met gewoon aardgas. Hierbij wordt aangenomen dat alle sporenelementen in de maximaal toegestane hoeveelheden in het gas voorkomen. Kwaliteitseisen betreffende de Calorische bovenwaarde, de Wobbe-index, het Waterdauwpunt en de Temperatuur zijn niet relevant met betrekking tot toxiciteit voor planten en worden verder buiten beschouwing gelaten.

Tabel 1. *Kwaliteitseisen voor invoeden van biogas aan het landelijk gastransportnet (Bron: Aansluit- en transportvoorwaarden Gas – RNB. NMa, 2006).*

Kwaliteitscomponent	Conform advies gastec	
	Grenswaarde	Eenheid
<i>Fysische eigenschappen</i>		
Calorische bovenwaarde	31,6 - 38,7	MJ/ m ³ _n
Wobbe-index	43,46 - 44,41	MJ/ m ³ _n
<i>Hoedanigheden</i>		
Waterdauwpunt	-10 (8 bar)	°C
Temperatuur in te voeden gas	0 - 20	°C
Zwavel (totaal)	45	mg/m ³ _n
Anorganisch gebonden zwavel (H ₂ S)	5	mg/m ³ _n
Mercaptanen	10	mg/m ³ _n
Odorantgehalte (THT)	>10, norm 18 < 40	mg/m ³ _n
Ammoniak	3	mg/m ³ _n
Chloorhoudende verbindingen	50	mg/m ³ _n
Fluorhoudende verbindingen	25	mg/m ³ _n
Waterstofchloride (HCl)	1	ppm
Waterstofcyanide (HCN)	10	ppm
Koolmonoxide (CO)	1	mol%
Kooldioxide in droge gasnetten (CO ₂)	6	mol%
BTX (benzeen, toluen, xyleen)	500	ppm
Aromatische koolwaterstoffen	1	mol%
Zuurstof in droge gasnetten	0,5 (3)	mol%
Waterstof	12	Vol%/m ³ _n
Methaangetal	>80	-
Stof	Technisch vrij	-
Siloxanen	5	ppm
Ruikbaarheid (geodoriseerd biogas)	Voldoende	-

Ter ondersteuning van deze studie is door de opdrachtgever een rapport beschikbaar gesteld met daarin de resultaten van biogasanalyses bij vergistingprojecten (KIWA, 2008). Kiwa Gas Technology heeft in opdracht van Senter Novem onderzoek gedaan naar de samenstelling van biogas afkomstig uit vijf verschillende vergistingsinstallaties dat werd geïnjecteerd in het landelijk gastransportnet. Bij vier van de vijf locaties betrof het gas afkomstig van vergistingsinstallaties bij agrarische bedrijven en één locatie betrof gas afkomstig van een rioolwaterzuiveringsinstallatie. De analyseresultaten geven een aanvullend beeld van componenten die in biogas kunnen voorkomen (Tabel 2). De resultaten van deze studie worden in de risicoanalyse betrokken zodat deze niet uitsluitend gebaseerd zal zijn op theoretische gassamenstellingen.

Met betrekking tot het gebruik van biogas kan nog worden opgemerkt dat biogas meer kooldioxide bevat dan de maximale concentratie van 6 mol% zoals aangegeven in de Aansluit- en Transportvoorwaarden. Biogas zal dus altijd worden gezuiverd voordat het gas aan het reguliere gasnet wordt geleverd. Tijdens deze zuiveringstap kunnen ook andere verbindingen dan kooldioxide uit het biogas worden verwijderd.

Tabel 2. Componenten in biogas afkomstig van vijf verschillende vergistingsinstallaties (Uit: KIWA, 2008).

Component	Concentratie range	Eenheid
<i>Zwavelverbindingen</i>		
Waterstofsulfide	<0,1 – 615	mg/m ³
Carbonylsulfide	0,2 – 2,4	mg/m ³
Zwavedioxide	n.a.	
Koolstofdisulfide	0,1 – 0,4	mg/m ³
Thioethers	0,1 – 4,4	mg/m ³
Dithioethers	n.a.	
Mercaptanen	0,2 – 7,3	mg/m ³
Disulfiden	n.a.	
Tetrahydrothiofeen	n.a.	
<i>Siliciumverbindingen</i>		
Silanol	<0,1	ppm
Cyclotrisiloxaan	<0,1	ppm
Cyclotetrasiloxaan	<0,1 – 0,2	ppm
Cyclopentasiloxaan	<0,1 – 1,7	ppm
Cyclohexasiloxaan	<0,1	ppm
Cycloheptasiloxaan	<0,1	ppm
Cyclo-octa/nona/deca-siloxaan	n.a.	
<i>Halogeenkoolwaterstoffen</i>		
Chloordifluormethaan	n.a.	
Chloorpentafluormethaan	n.a.	
Monochloormethaan	n.a.	
Dichloormethaan	n.a.	
Trichloormethaan	n.a.	
Dichloorfluormethaan	n.a.	
Trichloorfluormethaan	n.a.	
Dichloortetrafluorethaan	n.a.	
1,1,2 trichloor 1,2,2 trifluorethaan	0 – 0,05	ppm
Chlooretheen	n.a.	
1,1 dichlooretheen	n.a.	
1,2 dichlooretheen trans	n.a.	
1,2 dichlooretheen cis	n.a.	
Trichlooretheen	0 – 0,05	ppm
Tetrachlooretheen	0 – 0,05	ppm

Dichloorbenzenen

n.a.

Ammoniak

Ammoniak

3 – 120

ppm

n.a.: niet aantoonbaar, gehalte beneden de detectiegrens

3. Biogas als brandstof

3.1 Verbranding en verbrandingsproducten

Volgens de definitie is verbranden het geheel van voornamelijk exotherme chemische reacties tussen een brandstof en een oxidator (meestal zuurstof). Volledige verbranding van een stof houdt in dat de stof zich verbindt met zoveel van de oxidator als mogelijk is. Randvoorwaarden voor een volledige verbranding zijn:

- voldoende zuurstof;
- voldoende hoge temperatuur;
- voldoende verblijftijd in de verbrandingszone.

Afhankelijk van het type verbrandingsinstallatie wordt in meer of mindere mate aan de randvoorwaarden voor een volledige verbranding voldaan.

Wanneer koolwaterstofverbindingen ($C_xH_yO_z$) volledig worden verbrand ontstaat er kooldioxide en waterdamp. Naast pure koolwaterstofverbindingen komen in biogas ook halogeën-, stikstof-, zwavel- en siliciumverbindingen voor. Bij volledige verbranding van deze verbindingen ontstaan waterstoffluoride, waterstofchloride, waterstofbromide, stikstof en stikstofoxiden, zwaveldioxide en siliciumoxides. Uitsluitend bij hele hoge zwaveldioxideconcentraties in rookgassen kunnen ook sporen zwaveltrioxide (en zwavelzuur) aanwezig zijn. Hierdoor kan corrosie in de installatie optreden. Siliciumoxides die gevormd worden, kunnen zich in glasvorm afzetten op onderdelen van de installatie waardoor schade kan optreden of bv een verminderde activiteit van een katalysator.

Onvolledige verbranding door onvoldoende zuurstof in de verbrandingszone of delen daarvan uit zich doorgaans in een verhoogde koolmonoxide emissie. Daarnaast kunnen ook andere gedeeltelijk geoxideerde verbindingen ontstaan, zoals aldehydes en carbonylsulfide (in situaties waarin zwavelhoudende gassen worden verstoekt). Een te lage temperatuur in de verbrandingszone of delen daarvan resulteert in een verhoogde emissie van onverbrande koolwaterstoffen. Ditzelfde effect treedt op bij een te korte verblijftijd in de verbrandingszone.

Bij een combinatie van enerzijds een te lage zuurstofconcentratie en anderzijds een te lage temperatuur of een te korte verblijftijd in de verbrandingszone kunnen pyrolyseproducten, zoals etheen ontstaan.

Continue verbrandingsprocessen (ketels/gasturbines)

Voor het continue verbrandingsproces in gasgestookte ketels geldt dat in het algemeen aan alle drie de randvoorwaarden voor volledige verbranding wordt voldaan. Bij gebruik van aardgas ontstaan bij vollast en deellast hoofdzakelijk kooldioxide en waterdamp, de koolmonoxide- en koolwaterstofemissies zijn zeer beperkt. Bij gebruik van biogas kunnen afhankelijk van de samenstelling naast kooldioxide en waterdamp ook waterstoffluoride, waterstofchloride, waterstofbromide, stikstof en stikstofoxiden, zwaveldioxide en siliciumoxides worden gevormd. Op vollast geldt het bovenstaande ook voor gasturbines. Gasturbines met dry-low- NO_x -branders vertonen op deellast regelmatig verhoogde koolwaterstofemissies. Dit wordt veroorzaakt door een te hoge luchtvermaat waardoor de temperatuur en verblijftijd in de verbrandingszone ontoereikend zijn.

Discontinue verbrandingsprocessen (zuigermotoren)

Bij discontinue verbrandingsprocessen zoals in zuigermotoren, die oa. worden toegepast in WKK-installaties, ligt de situatie volledig anders. De piektemperatuur bij zuigermotoren is erg hoog t.o.v. ketels en gasturbines, waardoor de NO_x -emissie relatief hoog is (tot een factor 10). Om te kunnen voldoen aan de NO_x emissie eisen wordt over het algemeen met een ruimere luchtvermaat gewerkt (*lean burn*) waardoor de verbrandingstemperatuur lager is en vorming van NO_x wordt voorkomen. Daarbij is de verblijftijd in de verbrandingszone extreem kort (in de msec range) en zijn er in de nabijheid van de kleppen en zuigerveren koude zones. Dit leidt tot hoge emissies van koolmonoxide en onverbrande koolwaterstoffen waaronder methaan. Als neveneffect van het ontwerp en de afstelling van de motor neemt de emissie van onverbrande brandstof dus toe.

De uitlaatgassen van zuigermotoren moeten daarom voor kooldioxidebemesting altijd eerst gereinigd worden door middel van een deNO_x en een oxydatiekatalysator. Hierbij wordt opgemerkt dat niet alle verbindingen in een oxydatiekatalysator worden ontleedt. Een voorbeeld hiervan is methaan.

3.2 Concentraties in rookgassen

Op basis van de maximaal toegestane concentraties zoals geformuleerd in de Aansluit- en Transportvoorwaarden Gas RNB is voor de verschillende componenten een schatting gemaakt van de concentraties die in rookgassen kunnen voorkomen. Hierbij is uitgegaan van de aanname dat 1 m³ brandstof 10 m³ rookgas geeft. Dit is een *worst case* benadering aangezien voor ketels, zuigermotoren en gasturbines deze verhouding op respectievelijk 1:9, 1:14 en 1:27 ligt.

Bij de berekening van de concentraties voor de verschillende componenten is geen onderscheid gemaakt naar type installatie (ketel versus zuigermotor). De reden hiervoor is dat het aan te leveren gas geschikt moet zijn voor elke installatie. Belangrijker voor de samenstelling van, en de concentraties in de rookgassen is het type verbrandingsproces. Daarvoor zijn drie scenario's doorgerekend, namelijk:

- **volledige verbranding**; de concentratie van de betreffende component die hierbij is gegeven, is de hoogste die kan optreden. Indien er onverbrande emissies of gedeeltelijke oxydatie optreedt, zal de concentratie lager liggen;
- **onverbrande emissie**, aanname hierbij is dat voor 95% verbranding optreedt, zodat maximaal 5% onverbrand wordt geëmitteerd. Dit is de *worst case* situatie die bij gasmotoren is waargenomen voor methaan, waarbij ook geen omzetting op de oxydatiekatalysator (oxykat) optreedt;
- **gedeeltelijke oxydatie**, waarbij slechts 5% van de verbinding gedeeltelijk wordt geoxideerd. Dit is de *worst case* situatie die bij gasmotoren is waargenomen voor methaan, waarbij ook geen omzetting op de oxydatiekatalysator (oxykat) optreedt;

In Tabel 3 staan de berekende maximale concentraties in de rookgassen, waarbij voor situaties waarbij onverbrande emissie of een gedeeltelijke oxidatie optreedt is aangenomen dat er geen omzetting op de oxydatiekatalysator (oxykat) van de rookgasreiniger plaatsvindt.

Tabel 3. Berekende maximale concentraties in rookgassen op basis van de maximaal toegestane concentraties conform de samenstellingseisen in de Aansluit- en Transportvoorwaarden Gas RNB (M=molmassa van betreffende verbinding)

Kwaliteitseisen biogas (Aansluit- en transportvoorwaarden Gas)	Rookgas (droog; 273 K; 101,3 kPa)		
	verbinding (* = conc. op basis van tabel 2)	Maximale concentratie	opmerking
Zwavelverbindingen			
Totaal zwavel 45 mg/Nm ³	SO ₂	9 mg/Nm ³	volledige verbranding
	Carbonylsulfide (COS)	0.4 mg/Nm ³	gedeeltelijke oxydatie (5%)
	S-verbinding	0.007 x M mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
	Koolstofdissulfide (CS ₂) *	0.020 mg/Nm ³	gedeeltelijke oxydatie (5%)
	Thioethers *	0.220 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
Waterstofsulfide 5 mg/Nm ³	Waterstofsulfide	0.025 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
Mercaptanen 10 mg/Nm ³	Mercaptanen	0.05 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
Stikstofverbindingen			
Ammoniak 3 mg/Nm ³	NO _x	2.1 mg/Nm ³	volledige verbranding ammoniak excl. NO _x tgv verbranding brandstof
	Ammoniak	105 mg/Nm ³	incl. 30 g NO _x /GJ tgv verbranding
Waterstofcyanide 10 ppm	Waterstofcyanide	0.1 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
Halogeenverbindingen			
Chloorhoudende verbindingen 50 mg/Nm ³	Waterstofchloride	4.7 mg/Nm ³	volledige verbranding tetrachloorkoolstof
	Cl-verbinding	0.007 x M mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%) (M = molmassa/n; n = mol Cl/mol)
	Trichlooretheen *	0.001 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
	Tetrachlooretheen *	0.001 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
Waterstofchloride 1 ppm	Waterstofchloride	0.2 mg/Nm ³	blijft bij verbranding HCl
Fluorhoudende verbindingen 25 mg/Nm ³	Waterstoffluoride	2.5 mg/Nm ³	F-verbinding = HF (blijft HF bij verbranding)
	F-verbinding	0.007 x M mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%) (M = molmassa/n; n = mol F/mol)
	1,1,2-trichloor, 1,2,2-trifluorethaan *	0.002 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
Koolwaterstoffen			
BTX (benzeen, toluen, xyleen) 500 ppm	Benzeen	9 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
	Toluen	10 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
	Xyleen	12 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
Aromatische koolwaterstoffen 1 mol%	Aromatische koolwaterstoffen	2.2 * M mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%) M = molmassa
Siliciumverbindingen			
Siloxanen 5 ppm	Siliciumdioxide	1.3 mg/Nm ³	volledige verbranding
Overige verbindingen			
Koolmonoxide 1 mol%	Koolmonoxide	63 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)
Kooldioxide in droge gasnetten 6 mol%			
Zuurstof in droge gasnetten 0.5 mol%			
Waterstof 12 mol%	Waterstof	54 mg/Nm ³	onvolledige verbranding (5%)

3.4 Concentraties in kassen

Voor het bepalen van de potentiële risico's van de verschillende componenten voor kasgewassen is naast de fytotoxiciteit van de component zelf ook het concentratieniveau dat in de kas kan worden bereikt van belang. In eerder onderzoek, waarbij gedurende enkele achtereenvolgende dagen on-line concentratiemetingen in verschillende kassen zijn uitgevoerd, is aangetoond dat het gebruik van (gereinigde) rookgassen voor CO₂ dosering uit ketel en/of WKK-installatie kan leiden tot hoge NO_x concentraties in de kas (Dueck, *et al.*, 2008). Concentraties in de kas blijken sterk afhankelijk te zijn van de CO₂ doseringsstrategie, type installatie, de mate van ventilatie en het gebruik van schermen. Deze factoren variëren uiteraard over de seizoenen en per bedrijf.

Doordat de lucht in kassen wordt geventileerd, treedt er een verdunning van de rookgassen op. Het onderzoek van Dueck, *et al.* (2008) biedt aanknopingspunten om op basis van NO_x metingen een schatting te maken van een 'verdunningsfactor', waarmee concentraties in het gereinigde rookgas kunnen worden omgerekend naar concentraties in de kas op plantniveau. NO_x concentraties in het rookgaskanaal direct achter de reiniger ('onverdund') zijn vergeleken met de gelijktijdig voorkomende concentraties in de kas op plantniveau ('verdund'). Hieruit bleek dat in

een periode wanneer weinig wordt geventileerd en veel geschermd (maart) de NO_x concentratie in de kas een factor 100 lager is dan in het rookgaskanaal. Later in het jaar wanneer meer wordt geventileerd lag de 'verdunningsfactor' rond de 1000. Uitgaande van een 'verdunningsfactor' van 100 (*worst case* benadering) zijn de maximaal te verwachten concentraties in rookgassen (uit Tabel 3) omgerekend naar concentraties op plantniveau (Tabel 4).

Tabel 4. Maximale concentraties in de kas (* en M zijn nader uitgewerkt in tabel 3)

Verbinding	Max. concentratie in kas
Zwavelverbindingen	
SO ₂	90 µg/Nm ³
Carbonylsulfide (COS)	4.2 µg/Nm ³
Koolstofdissulfide (CS ₂) *	0.20 µg/Nm ³
Thioethers *	2.2 µg/Nm ³
Waterstofsulfide	0.25 µg/Nm ³
Mercaptanen	0.50 µg/Nm ³
S-verbinding	0.070 x M µg/Nm ³
Stikstofverbindingen	
NO _x	1049 µg/Nm ³
Ammoniak	0.15 µg/Nm ³
Waterstofcyanide	0.60 µg/Nm ³
Chloorverbindingen	
Waterstofchloride	47 µg/Nm ³
Trichlooretheen *	0.015 µg/Nm ³
Tetrachlooretheen *	0.015 µg/Nm ³
Cl-verbinding	0.070 x M µg/Nm ³
Fluorverbindingen	
F-verbinding	0.066 x M µg/Nm ³
Waterstoffluoride	25 µg/Nm ³
1,1,2-trichloor, 1,2,2-trifluorethaan *	0.021 µg/Nm ³
Koolwaterstoffen	
Benzeen	87 µg/Nm ³
Tolueen	103 µg/Nm ³
Xyleen	118 µg/Nm ³
Aromatische koolwaterstoffen	22 x M µg/Nm ³
Siliciumverbindingen	
Siliciumdioxide	13 µg/Nm ³
Overige verbindingen	
Koolmonoxide	625 µg/Nm ³
Waterstof	536 µg/Nm ³

4. Risico-evaluatie Fytotoxiciteit

In dit hoofdstuk wordt op grond van bestaande kennis en inzichten nader ingegaan op de eigenschappen van de verschillende componenten of groepen van componenten met betrekking tot planten. Voor elke component wordt indien mogelijk aangegeven of deze potentieel fytotoxisch (schadelijk voor planten) is en of er een effectgrenswaarde is afgeleid. Een effectgrenswaarde kan worden beschouwd als een blootstellingniveau, gedefinieerd naar concentratie en tijd, waarboven planten wel en waaronder planten geen risico lopen beschadigd te worden.

Om een inschatting te kunnen maken van de relevantie van de verschillende componenten voor de glastuinbouw is op basis van de verhouding tussen de te verwachten concentratie in de kas en de effectgrenswaarde van de betreffende component een risico categorie bepaald. De te verwachten concentraties in de kas zijn gebaseerd op de berekende *worst case* concentraties uit tabel 4 of op werkelijk gemeten concentraties op plantniveau (voor NO_x en etheen). Er zijn drie risicocategorieën gedefinieerd, nl.:

Risico categorie +: er is sprake van een potentieel risico, de verwachte concentratie in de kas bedraagt 50% of meer van de effectgrenswaarde voor een blootstelling van één dag tot enkele dagen.

Risico categorie –: er is geen sprake van een potentieel risico, de verwachte concentratie in de kas bedraagt minder dan 50% van de effectgrenswaarde voor een blootstelling van één dag tot enkele dagen.

Risico categorie ?: risico onbekend, er zijn onvoldoende gegevens bekend om een uitspraak te doen

Deze studie is bedoeld om risico's als gevolg van de transitie naar meer gebruik van biogas in beeld te brengen. In dat licht is het goed op te merken dat in de huidige situatie rookgassen uit aardgas gestookte installaties die worden gebruikt voor CO₂ dosering al een potentieel probleem vormen voor de teelt van kasgewassen. Onder bepaalde omstandigheden leidt dat in de praktijk al tot negatieve effecten op de groei en productie van gewassen. Op grond van concentratiemetingen en type symptomen is het aannemelijk dat NO_x, en mogelijk ook etheen daarbij een rol spelen. Het verdient dus aanbeveling om ook al onder de huidige omstandigheden met name de NO_x emissies uit installaties waarvan de rookgassen worden gebruikt voor CO₂ dosering terug te dringen. De vorming van NO_x en etheen in rookgassen is vooral afhankelijk van de omstandigheden tijdens het verbrandingsproces (hoeveelheid zuurstof, temperatuur en verblijftijd) dan van de aard van de brandstof. In dat kader is eventueel omschakelen van aardgas op biogas of innemen van biogas in het reguliere aardgasnet van minder belang. Het gebruik van biogas levert in die zin geen groter risico op dan bij gebruik van aardgas.

Bij verbranding van koolstof, fossiele brandstoffen of andere brandbare stoffen die koolstofverbindingen bevatten ontstaat bij een te laag zuurstofgehalte koolmonoxide, een kleur- en reukloos gas. Koolmonoxide vormt primair een gezondheidsrisico voor mensen en dieren. Over mogelijke effecten op planten zijn geen onderzoeksgegevens voorhanden, maar op basis van praktijkervaringen is het niet aannemelijk dat CO hierbij een belangrijke rol speelt. Op de eerste generatie verbrandingsinstallaties die voor CO₂ dosering werden gebruikt werd de CO concentratie gemeten ter voorkoming van etheenschade. De rookgasdosering werd uitgeschakeld bij overschrijding van een CO concentratie van 30 ppm. Hierbij werd aangenomen dat er een directe relatie is tussen de vorming van koolmonoxide en etheen. Echter, etheen wordt gevormd als er naast te weinig zuurstof ook sprake is van een te lage temperatuur of te korte verblijftijd. Het ontwerp en de afstelling van met name zuigermotoren leidt tot hoge emissies van koolmonoxide. Bij dit type motoren kunnen combinaties van factoren optreden waardoor er in de praktijk wel enig verband zal zijn tussen de emissies van koolmonoxide en etheen bij dergelijke installaties. Bij de huidige generatie WKK-installaties wordt ter voorkoming van schade aan de gewassen de NO_x en etheen concentraties in de rookgassen van de motor en direct na de reiniger gemeten.

Uit de literatuur is één studie bekend waarin is aangetoond dat biogas uit vergisting van runder- en varkensmest fosfine (PH₃) kan bevatten (Glindemann & Bergmann, 1995). Fosfine, ook bekend als fosforwaterstof of waterstoffosfide is een fosforverbinding en een zeer giftig gas dat voor ongediertebestrijding wordt gebruikt. Het gas is geur- en kleurloos, brandbaar, en al in vrij lage concentraties dodelijk. Fosfine vormt met name een risico voor mens en dier. Vanwege de giftigheid van fosfine is bij het KIWA onderzoek naar de samenstelling van biogas uit

verschillende vergistingsinstallaties expliciet gekeken of het biogas fosfine bevatte (KIWA, 2008). Dit bleek niet het geval te zijn, in geen van de geanalyseerde gasmonsters is fosfine aangetroffen.

4.1 Zwavelverbindingen

4.1.1 Zwaveldioxide (SO₂)

Planten kunnen SO₂ via de huidmondjes opnemen vanuit de lucht. Omgevingscondities die van invloed zijn op de openingstoestand van de huidmondjes zijn dan ook bepalend voor de reactie van planten. Hoge concentraties gedurende korte tijd kunnen leiden tot acute symptomen zoals bladverbranding. Langdurende blootstellingen aan relatief lage concentraties kunnen een verminderde groei en opbrengst tot gevolg hebben zonder dat daarbij zichtbare effecten optreden behalve enige mate van chlorose (geelverkleuring). Zwaveldioxide kan ook leiden tot verhoogde gevoeligheid van planten voor abiotische (droogte, vorst) en biotische (ziekte en plagen) stress. Verder kunnen er interacties met andere luchtverontreinigingscomponenten zoals ozon en NO_x optreden waarbij het gezamenlijke effect over het algemeen sterker is dan van de componenten afzonderlijk.

Effectieve blootstellingsniveaus voor SO₂ zijn vooral afgeleid voor landbouwgewassen en enkele boomsoorten uit de gematigde klimaatzones. Planten werden aan SO₂ blootgesteld in zogenoemde Open-Top-Chambers, een experimentele proefopzet onder semi-natuurlijke buitenomstandigheden. Ook is gebruik gemaakt van verschillen in effecten aan planten in gefiltreerde en ongefiltreerde lucht of onderzoek letterlijk uitgevoerd 'onder de rook' van industriële bronnen.

Op grond van de beschikbare onderzoeksgegevens heeft de WHO effectgrenswaarden voor SO₂ vastgesteld van 30 µg m⁻³ als jaargemiddelde en 100 µg m⁻³ als 24-uursgemiddelde (WHO, 2001). Op grond van de zelfde onderzoekgegevens komt de UNECE tot enigszins scherper gestelde effectgrenswaarden (Ashmore & Wilson, 1994). De UNECE heeft uitsluitend voor langdurende blootstellingen een effectgrenswaarde vastgesteld. In lijn met de WHO wordt een jaargemiddelde SO₂ concentratie van 30 µg m⁻³ voor de bescherming van landbouwgewassen en 20 µg m⁻³ voor de bescherming van bossen en natuurlijke vegetaties aangehouden. Echter, deze wordt toegepast als wintergemiddelde (Oktober tot en met Maart), wat een verlaging van de effectgrenswaarden betekent ten opzichte van de door de WHO afgeleide effectgrenswaarden (Tabel 5).

Tabel 5. Effectgrenswaarden ter voorkoming van negatieve effecten op planten als gevolg van blootstelling aan SO₂ volgend WHO (WHO, 2001) en UNECE (Ashmore & Wilson, 1994).

Blootstellingsduur	Effectgrenswaarde (µg m ⁻³)	
	WHO	UNECE
Kortdurend (24-uurs gemiddelde)	100	
Langdurend (jaargemiddelde)	30	
Wintergemiddelde (oktober-maart)		
- landbouwgewassen		30
- bossen, natuurlijke vegetaties		20

Relevantie SO₂ voor de Glastuinbouw

Biogas mag een maximale hoeveelheid zwavelverbindingen bevatten. In situaties waarbij sprake is van een volledige verbranding wordt voornamelijk SO₂ gevormd. Dergelijke situaties doen zich met name voor bij verbranding van biogas in ketels en gasturbines. Dit type installaties zijn niet voorzien van een rookgasreiniger, indien de rookgassen

worden gebruikt voor CO₂ dosering komt het gevormde SO₂ in de kas terecht. In een *worst-case* benadering kan in de kas op plantniveau een maximale concentratie worden bereikt van circa 90 µg m⁻³.

Fytotoxiciteit: potentieel fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): bekend (voor planten in het algemeen)

Risico categorie: +

4.1.2 Waterstofsulfide (H₂S)

Vanwege de veel meer dan lokale verspreiding is er in de literatuur aan de fytotoxiciteit van SO₂ veel meer aandacht besteed dan aan H₂S. Chemisch zijn er verwantschappen tussen beide zwavelverbindingen. Uit onderzoek blijkt dat de assimilatie van door het blad opgenomen zwavelverbindingen slecht is gereguleerd en dat het er weinig toe doet of de zwavel aangeboden wordt in gereduceerde dan wel geoxideerde vorm. Op grond van deze conclusie kan vermoed worden dat de depositionsnelheid meer bepalend is voor de toxiciteit dan wijze van assimilatie. Voor SO₂ is deze wel redelijk goed bekend nl. 0,6-1,2 cm sec⁻¹, maar voor H₂S niet. Op grond van begassingsexperimenten waarin naar bladbeschadiging en groeireductie is gekeken, werd geconcludeerd dat H₂S ongeveer twee maal zo toxisch is als SO₂. Als beide componenten worden vergeleken op basis van hun S-gehalte is hun toxiciteit echter ongeveer gelijk. Dit ondersteunt de aanname dat zowel het werkingsmechanisme als de depositie-snelheid voor beide componenten ongeveer gelijk zijn. De effectgrenswaarde voor beide componenten hangt sterk van de plantensoort en van omgevingsomstandigheden (Uit: Tonneijck & Van Dijk, 1993)

Meest recente informatie betreft een studie naar de potentiële effecten op planten van luchtverontreinigingscomponenten die vrij kunnen komen bij het zuiveren van afvalwater. Op basis van de beschikbare informatie zijn voor waterstofsulfide effectgrenswaarden afgeleid voor verschillende beschermingsniveaus (Van Dijk & Van der Eerden, 1993). De afgeleide effectgrenswaarden (Tabel 6) liggen ruim boven achtergrondconcentratie van minder dan 0.07 µg m⁻³. Overschrijding van effectgrenswaarden betekent ook overschrijding van de H₂S geurdrempel van 0,7 µg m⁻³ (Uit: Tonneijck & Van Dijk, 1993).

Tabel 6. Concentratierange voor effectgrenswaarden voor effecten van H₂S op planten voor verschillende beschermingsniveaus (Uit: Van Dijk & Van der Eerden, 1993).

Beschermingsniveau	Effectgrenswaarde (µg m ⁻³)
1 dag	250 – 1348
1 maand	56 – 181
1 jaar	14 – 125

Relevantie H₂S voor de Glastuinbouw

Biogas mag een maximale hoeveelheid waterstofsulfide bevatten. Alleen in situaties waarbij sprake is van onverbrande emissie zal waterstofsulfide in de rookgassen terecht komen. Dergelijke situaties kunnen zich met name voordoen in zuigermotoren. In een *worst-case* benadering kan in de kas op plantniveau een maximale H₂S concentratie worden bereikt van circa 0,25 µg m⁻³.

Fytotoxiciteit: potentieel fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): bekend (voor planten in het algemeen)

Risico categorie: -

4.1.3 Sulfideverbindingen

Sulfiden waaronder carbonylsulfide en koolstofdifosfide zijn aangetoond in biogas afkomstig van verschillende vergistingsinstallaties. Voor deze groep van componenten is geen informatie gevonden over mogelijke effecten op

planten. Alleen voor koolstofdissulfide (CS₂) is in het IUCLID Chemical Data Sheet een verwijzing gevonden naar een remmend effect op de kieming van maïs en tarwe na een blootstelling aan 250 mg l⁻¹ gedurende een dag. Uit de gegevens is echter niet op te maken of het om een blootstelling via de lucht gaat (IUCLID Chemical Data Sheet, 2000a). Deze informatie is verder buiten beschouwing gelaten.

Relevantie Sulfiden voor de Glastuinbouw

Biogas mag een maximale hoeveelheid zwavelverbindingen bevatten. In situaties waarbij sprake is van een gedeeltelijke oxidatie kunnen (di)sulfiden worden gevormd. Dergelijke situaties kunnen zich met name voordoen in zuigermotoren. In een *worst-case* benadering kan in de kas op plantniveau een maximale carbonylsulfide (COS) en koolstofdissulfide (CS₂) concentratie worden bereikt van respectievelijk circa 4,2 en 0,2 µg m⁻³.

Fytotoxiciteit: niet bekend

Effectgrenswaarde(n): niet beschikbaar

Risico categorie: ?

4.1.4 Mercaptanen

Mercaptanen zijn aangetoond in biogas afkomstig van verschillende vergistingsinstallaties. Voor deze groep van componenten is geen informatie gevonden over mogelijke effecten op planten.

Relevantie Mercaptanen voor de Glastuinbouw

Biogas mag een maximale hoeveelheid mercaptanen bevatten. Alleen in situaties waarbij sprake is van onverbrande emissie kunnen mercaptanen in de rookgassen terecht komen. Dergelijke situaties doen zich met name voor bij zuigermotoren. In een *worst case* benadering kan in de kas op plantniveau een maximale concentratie aan mercaptanen worden bereikt van circa 0,5 µg m⁻³.

Fytotoxiciteit: niet bekend

Effectgrenswaarde(n): niet beschikbaar

Risico categorie: ?

4.1.5 Etherverbindingen

Thioether is aangetoond in biogas afkomstig van verschillende vergistingsinstallaties. Componenten als dithioether en tetrahydrothiofeen bleken niet aantoonbaar. Voor deze groep van componenten is geen informatie gevonden over mogelijke effecten op planten.

Relevantie Etherverbindingen voor de Glastuinbouw

Alleen in situaties waarbij sprake is van onverbrande emissie kunnen zwavelverbindingen zoals thioethers uit het biogas in rookgassen terecht komen. Dergelijke situaties doen zich met name voor bij zuigermotoren. In een *worst case* benadering kan op plantniveau een maximale concentratie aan etherverbindingen worden bereikt van circa 2,2 µg m⁻³.

Fytotoxiciteit: niet bekend

Effectgrenswaarde(n): niet beschikbaar

Risico categorie: ?

4.2 Stikstofverbindingen

4.2.1 Stikstofdioxiden (NO_x)

Planten kunnen NO_x via de huidmondjes opnemen vanuit de lucht. Omgevingscondities die van invloed zijn op de openingstoestand van de huidmondjes zijn dan ook bepalend voor de reactie van planten. Er zijn ook indicaties dat de opname van NO en NO₂ ook via de cuticula plaats kan vinden (Wellburn, 1990). Uit de door de plant opgenomen NO en NO₂ (NO_x) ontstaan nitraat en nitriet die vervolgens enzymatisch worden omgezet in aminozuren en proteïnen. De gevoeligheid van een plant voor NO_x wordt bepaald door de effectiviteit van deze omzettingen (detoxificatie). Als NO of NO₂ onvoldoende snel worden omgezet kan dat leiden tot schade aan de plant. De omzetting van nitriet tot aminozuren is gekoppeld aan de lichtreactie van de fotosynthese. Dit zou verklaren waarom NO_x schadelijker is in het donker (minder detoxificatie) dan in het licht. De assimilatie van lage concentraties van NO₂ in inbouw in aminozuren (Morgan *et al.*, 1992) laten zien dat stikstof uit de lucht een bijdrage kan leveren aan de stikstof budget in de plant. Met andere woorden, lage NO_x concentraties kunnen een stimulerende werking hebben op planten, echter toenemende concentraties worden snel toxisch en kunnen tot o.a. groeiremming leiden (Uit: Dieleman *et al.*, 2007).

Door de WHO is voorgesteld uitsluitend effectgrenswaarden af te leiden voor NO_x (Tabel 7), in plaats van afzonderlijke effectgrenswaarden voor NO en voor NO₂. Interacties met andere luchtverontreinigingscomponenten zoals ozon en SO₂ zijn meegenomen bij de vaststelling van de effectgrenswaarden voor NO_x. Er is wel onderscheid gemaakt tussen kort- en langdurende blootstellingperioden. (WHO, 2001). Voor de korte termijn is de effectgrenswaarde gebaseerd op een 24-uurs gemiddelde. Bij een 24-uurs gemiddelde kan worden aangenomen dat het betrekking heeft op zowel piek concentraties voor een aantal uren als voor luchtverontreinigingsepisoden gedurende een aantal dagen. Daarnaast heeft een 24-uurs gemiddelde betrekking op zowel blootstellingen overdag als 's nachts. De effectgrenswaarde voor een korte-termijn blootstelling aan NO_x is vast gesteld op 40 ppb, als 24-uurs gemiddelde. Om schade aan planten te voorkomen als gevolg van een langdurende blootstelling aan NO en NO₂, zou een effectgrenswaarde onder de 12 ppb moeten liggen. Experimentele gegevens laten echter zien dat een meerderheid van de plantensoorten niet negatief wordt beïnvloed door NO_x bij een concentratie van 16 ppb. De effectgrenswaarde voor een lange-termijn blootstelling aan NO_x is daarom vastgesteld op 16 ppb, als jaargemiddelde.

Tabel 7. Effectgrenswaarden ter voorkoming van negatieve effecten op planten als gevolg van blootstelling aan NO_x (NO + NO₂, uitgedrukt als NO₂ in ppb; Uit: WHO, 2001).

Blootstellingsduur	Effectgrenswaarde (ppb)
Kortdurend (24-uurs gemiddelde)	40
Langdurend (jaargemiddelde)	16

Relevantie NO_x voor de Glastuinbouw

NO_x bestaat uit een mengsel van stikstofmonoxide (NO) en stikstofdioxide (NO₂) dat oa. ontstaat bij volledige verbranding van gas in ketels en gasturbines, de rookgassen worden over het algemeen zonder verdere reiniging gebruikt voor CO₂ dosering. In zuigermotoren wordt door de hogere verbrandingstemperatuur meer NO_x gevormd, die vervolgens eerst grotendeels uit de rookgasstroom moeten worden verwijderd voordat deze voor CO₂ dosering kunnen worden gebruikt. In het merendeel van de huidige generatie reinigers wordt door ureuminjectie en Selectieve Catalytische Reductie de NO_x concentratie gereduceerd.

In tuinbouwkassen zijn de rookgassen die in de kas worden gevoerd voor het doseren van CO₂ de belangrijkste bron van stikstofdioxiden (Van Dijk *et al.*, 2003). NO_x concentraties die op plantniveau voorkomen kunnen worden afgeleid uit eerder onderzoek, waarbij gedurende enkele achtereenvolgende dagen on-line concentratiemetingen in verschillende kassen zijn uitgevoerd. Hierbij werd aangetoond dat het gebruik van (gereinigde) rookgassen voor CO₂ dosering uit ketel en/of WKK-installatie kan leiden tot hoge NO_x concentraties in de kas. In perioden met weinig ventilatie en regelmatig gebruik van schermen varieerden de NO_x concentraties op plantniveau van circa 40 tot 300

ppb. De effectgrenswaarde van 40 ppb als 24-uursgemiddelde werd gedurende meerdere achtereenvolgende dagen tot enkele weken overschreden (Dueck, *et al.*, 2008).

Zoals aan het begin van dit hoofdstuk al is opgemerkt leidt het gebruik van gereinigde rookgassen uit aardgas gestookte WKK-installaties in de huidige praktijk onder bepaalde omstandigheden al tot negatieve effecten op de groei en productie van kasgewassen. De vorming van NO_x in rookgassen is vooral afhankelijk van de omstandigheden tijdens het verbrandingsproces en niet zozeer van het type brandstof. Bij gebruik van meer biogas is de toename van stikstofverbindingen nihil en levert in die zin dan ook geen groter risico op dan aardgas.

Fytotoxiciteit: potentieel fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): bekend (voor planten in het algemeen)

Risico categorie: +

4.2.2 Ammoniak

Het effect dat NH_3 kan hebben op planten is van een aantal stappen afhankelijk: de opname, de assimilatie ofwel omzetting van NH_3 en de eventuele gevolgen voor het metabolisme van de plant als gevolg van deze omzetting. Ammoniak komt hoofdzakelijk in het blad via de huidmondjes en lost relatief gemakkelijk op in de waterfilm van de mesophyll cellen en vormt daar NH_4^+ dat enzymatisch wordt omgezet in organische stikstofhoudende componenten zoals proteïnen en aminozuren. De mate van omzetting is afhankelijk van zowel plant- als omgevingsfactoren. De hoogste omzetting wordt bereikt in fysiologisch actief plantenweefsel. Dit is afhankelijk van het ontwikkelingsstadium van de plant en wordt beïnvloed door o.a. de instraling, de temperatuur en de watervoorziening. Of NH_3 schadelijk is voor een plant is dus voornamelijk afhankelijk van de omzettingcapaciteit van de plant. Als de omzettingcapaciteit onvoldoende is om de opgenomen NH_3 om te zetten kunnen (zichtbare) effecten optreden.

Het proces van ammoniakschade aan planten kan onderverdeeld worden in vier categorieën van afnemende plantschade:

- Etsing van het bladoppervlak (acuut) wordt aangemerkt als een pH-effect dat alleen optreedt bij relatief hoge concentraties als gevolg van incidenten ($>3000 \mu\text{g m}^{-3}$ gedurende 1 uur).
- Ammoniumtoxiciteit (acuut) ontstaat door te hoge NH_4^+ concentraties in het celvocht als gevolg van een te lage omzettingcapaciteit. De fotosynthese en processen die via membranen verlopen worden geremd. Effectieve concentraties liggen tussen 100 en 2000 $\mu\text{g m}^{-3}$ als jaargemiddelde.
- De omzetting van NH_3 leidt tot een sterke stijging van het gehalte aan organisch gebonden stikstof in het blad (chronisch). Een overmaat aan stikstof in de plant leidt niet tot meer droge stof productie maar tot een verhoogde gevoeligheid voor abiotische (droogte, vorst) en biotische (ziekte en plagen) stress. De productie van blad neemt relatief toe terwijl die van vruchten en wortels afneemt. De auteurs geven aan dat het niveau waarboven stikstofovermaat optreedt verschilt per plantensoort maar ligt in de range van 1,8 en 3% N in het blad.
- Een geringe bijdrage aan de N-voorziening van de plant (chronisch) heeft over het algemeen een positief effect op de groei van de plant en leidt bij agrarische (kas)gewassen zelden tot negatieve effecten. Bij natuurlijke vegetaties kan een verandering in de soortensamenstelling optreden.

Met betrekking tot NH_3 -effecten zijn de direct aan 'overbemesting' gekoppelde fenomenen belangrijk. Uit experimenten waarbij planten werden blootgesteld aan stallucht bleek dat in eerste instantie de groei toenam en pas later negatieve effecten van de additionele stikstofvoorziening werden geconstateerd. Deze effecten hadden vooral met een verstoring van de nutriëntenbalans te maken, de normale verhouding tussen ionen was verstoord door de sterke toename van het stikstofgehalte. Naast bladbeschadiging zijn ook andere effectparameters bestudeerd. Er zijn een groot aantal fysiologische responsen, ook bij lage NH_3 -concentraties aangetoond, maar de achterliggende biochemische mechanismen zijn vaak niet geheel duidelijk (Uit: Visser & Van der Eerden, 1996).

Relevantie Ammoniak voor de Glastuinbouw

Biogas mag een maximale hoeveelheid ammoniak bevatten. Alleen in situaties waarbij sprake is van onverbrande emissie zal ammoniak in de rookgassen terecht komen. Zonder rookgasreiniging kan in een *worst case* benadering op plantniveau een maximale ammoniakconcentratie worden bereikt van circa $0,15 \mu\text{g m}^{-3}$. Dergelijke situaties kunnen zich met name voordoen bij zuigermotoren. Dit type motoren zijn voorzien van een rookgasreiniger waarin ureum (ammoniak) wordt geïnjecteerd waarmee in de Selectieve Catalytische Reductie katalysator de NO_x wordt gereduceerd tot stikstof en waterdamp. Eventuele doorslag van geïnjecteerd ammoniak wordt afgevangen in een nageschakelde oxidatiekatalysator. Ook ammoniak die als gevolg van onverbrande emissie in de rookgassen aanwezig is zal in de rookgasreiniger reageren en worden afgevangen, het is niet aannemelijk dat er ammoniak in de kas terecht komt.

Fytotoxiciteit: potentieel fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): bekend (voor planten in het algemeen)

Risico categorie: -

4.3 Alifatische koolwaterstoffen

4.3.1 Methaan

In de literatuur is geen informatie gevonden over mogelijke effecten van methaan op planten. Uit metingen in verschillende kassen is gebleken dat de methaan concentratie op plant niveau tijdens het doseren van rookgassen kan variëren van gemiddeld 5 tot 12 mg m^{-3} , afhankelijk van het type, leeftijd, vermogen en de afstelling van de installatie. Er zijn in de betreffende kassen geen aanwijzingen gevonden dat dergelijke concentratieniveaus een risico vormen voor de gewassen (Dueck *et al.*, 2008).

Relevantie Methaan voor de Glastuinbouw

Aardgasgestookte zuigermotoren hebben als nadeel dat een deel van de brandstof nl. methaan onverbrand met de rookgassen naar de lucht wordt geëmitteerd ('methaanslip'). Aardgas bestaat voor meer dan 83% uit methaan. Methaan is een sterk broeikasgas en als zodanig belastend voor het milieu. Het GLK certificatieschema, dat tuinders stimuleert milieu bewuste investering te doen, stelt eisen met betrekking tot de emissie van methaan uit WKK-installaties. De huidige generatie rookgasreinigers heeft geen invloed op de methaanconcentratie. De mate van methaanslip is vooral afhankelijk van het type en vermogen van de motor en niet zozeer van het type brandstof.

Fytotoxiciteit: niet fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): niet beschikbaar

Risico categorie: -

4.3.2 Aldehyden

Effecten van aldehyden in het algemeen en formaldehyde (methanal) in het bijzonder op planten zijn al lang bekend. Al in 1953 is bij verschillende plantensoorten bladbeschadiging aangetoond na blootstelling aan $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ formaldehyde gedurende enkele uren. Bij lagere concentraties van $200\text{-}500 \mu\text{g m}^{-3}$ werden na een blootstelling van enkele dagen dezelfde effecten waargenomen. Als effectgrenswaarde werd $50 \mu\text{g m}^{-3}$ voorgesteld. Deze is later naar beneden bijgesteld naar aanleiding van nieuw onderzoek. Begassingsonderzoek liet zien dat bij verschillende plantensoorten groeireducties van ca. 65% konden optreden na blootstelling aan $310\text{-}660 \mu\text{g m}^{-3}$ formaldehyde gedurende 14 dagen. De effectgrenswaarde werd destijds vastgesteld op $20 \mu\text{g m}^{-3}$ als jaargemiddelde. Op celniveau kan blootstelling aan formaldehyde oa. leiden tot chromosomale afwijkingen in pollencellen In de literatuur wordt verder melding gemaakt van effecten van gasvormig formaldehyde zoals groeiremming, zichtbare bladbeschadiging, remming van de fotosynthese bij verschillende plantensoorten. Van aldehyden in de buitenlucht is aangetoond dat deze zichtbare bladbeschadiging kunnen veroorzaken bij petunia's na een blootstelling van twee dagen (Uit: Van Dijk, 1992). Formaldehyde komt echter ook van nature voor in weefsels van planten. Planten zijn

dan ook in staat om door middel van biochemische processen de formaldehyde concentratie in de plant te reguleren (Cape, 2003).

Relevantie Aldehyden voor de Glastuinbouw

Gedeeltelijk geoxideerde verbindingen zoals (form)aldehyden kunnen ontstaan bij onvolledige verbranding door onvoldoende zuurstof. Dit treedt vooral op in zuigermotoren. In een *worst-case* benadering kan op plantniveau een maximale formaldehydeconcentratie worden bereikt van $5 \mu\text{g m}^{-3}$.

Fytotoxiciteit: potentieel fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): beschikbaar (alleen als jaargemiddelde)

Risico categorie: -

4.4 Onverzadigde koolwaterstoffen

4.4.1 Etheen

De biologische activiteit van etheen was rond 1900 al bekend door waarnemingen van beschadiging aan planten als gevolg van blootstellingen aan deze component in de omgevingslucht. Ook was bekend dat etheen toegepast kon worden om de groei en ontwikkeling van gewassen te manipuleren, dat planten zelf etheen produceren en dat het een endogene groeiregulator is. Etheen in de omgevingslucht is dus zowel van antropogene als van biogene oorsprong.

Hoewel etheen continu in kleine hoeveelheden wordt gevormd door alle plantorganen en weefsels, blijven de belangrijkste effecten ervan vooral beperkt tot de eindfase van de ontwikkeling zoals het afrijpen van fruit, veroudering en bladval. Daarnaast kan weefselbeschadiging aanleiding geven tot een versnelde productie van etheen (stress etheen) door planten. Etheen kan daarom beschouwd worden als een voor planten 'ongewone' luchtverontreinigingscomponent aangezien het een endogene groeiregulator is en in versterkte mate door planten wordt gevormd onder invloed van een groot scala van stress-factoren inclusief blootstellingen aan etheen zelf.

Met betrekking tot etheen is een groot aantal negatieve effecten beschreven voor verschillende plantensoorten na zowel kort- als langdurende blootstellingen aan verschillende concentraties. De reacties van planten op blootstellingen aan etheen blijken zeer divers te zijn. Effecten kunnen hierbij variëren van het afsterven van plantendelen tot zeer subtiele veranderingen op fysiologisch en biochemisch niveau en betreffen onder meer veranderingen van de fotosynthese, epinastie (schuin neerwaarts buigen van de bladsteel, omkeerbaar), afwijkingen en reductie van de groei, bloemafwijkingen, veroudering en bladval. De waargenomen effecten kunnen globaal in drie categorieën worden verdeeld.

- acute effecten zoals beschadiging en afsterven van bladweefsel;
- chronische effecten zoals chlorose zonder het afsterven van cellen en
- reductie en afwijkingen van de groei als tekenen van veranderingen van het normale groeipatroon zonder duidelijke symptomen op de bladeren.

Behalve van de blootstellingsvariabelen zoals concentratie en duur van de blootstelling, zijn de aard en intensiteit van de effecten ook afhankelijk van planteigenschappen en omgevingscondities. Zo zullen die factoren die invloed hebben op de openingstoestand van de huidmondjes, de reactie van planten op etheen mede bepalen omdat deze component door bladeren via de huidmondjes wordt opgenomen (Uit: Dieleman *et al.*, 2007).

Op basis van geselecteerde gegevens zijn door Tonneijck & Van Dijk (2000) effectgrenswaarden voor etheen afgeleid. Op basis van deze informatie is door de auteurs voorgesteld de effectgrenswaarden voor effecten van atmosferisch etheen op planten te hanteren zoals weergegeven in Tabel 8.

Tabel 8. Effectgrenswaarden ter voorkoming van negatieve effecten op planten als gevolg van blootstelling aan etheen (Uit: Tonneijck & Van Dijk, 2000).

Blootstellingsduur	Effectgrenswaarde ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Kortdurend (8 uur)	13
Langdurend (4 weken)	6

Relevantie Etheen voor de Glastuinbouw

Bij volledige verbranding van gas in ketels en/of gasturbines wordt relatief weinig etheen gevormd, de rookgassen kunnen over het algemeen zonder verdere reiniging worden gebruikt voor CO₂ dosering. In zuigermotoren wordt door combinatie van een te lage zuurstofconcentratie en een te lage temperatuur of een te korte verblijftijd in de verbrandingszone etheen gevormd, die vervolgens eerst grotendeels uit de rookgasstroom moet worden verwijderd voordat deze voor CO₂ dosering kan worden gebruikt. In het merendeel van de huidige generatie reinigers wordt etheen in een nageschakelde oxidatiekatalysator (Oxicat) verwijderd. De effectiviteit van de reiniger speelt een belangrijke rol, indien er schommelingen optreden in de mate van reiniging kan dit al snel leiden tot overschrijding van de effectgrenswaarde. Dat in sommige gevallen etheen tot schade aan gewassen kan leiden blijkt uit de specifieke symptomen die daarbij optreden zoals het afvallen van bloemen en/of vruchten vooral bij komkommer, paprika en tomaat.

Recent onderzoek, waarbij gedurende enkele achtereenvolgende dagen on-line concentratiemetingen in verschillende kassen zijn uitgevoerd, heeft aangetoond dat de hoeveelheid etheen die met gereinigde rookgassen in de kas werd gebracht relatief gering was (Dueck, *et al.*, 2008). De concentraties lagen rond het achtergrondniveau ($< 6 \mu\text{g m}^{-3}$) zoals dat in de buitenlucht voorkomt. De effectgrenswaarde voor een blootstelling van 8 uur werd niet overschreden. Voor de bedrijven waar de metingen zijn verricht kan dan ook worden geconcludeerd dat het risico van etheen voor het gewas tijdens de meetperiode te verwaarlozen was.

Hoewel de meest recente meetcampagne geen aanleiding gaf uit te gaan van een direct risico van etheen voor het gewas blijft voorzichtigheid met betrekking tot deze component geboden. Het 'omslagtraject' van wel of geen risico is smal vanwege het geringe verschil tussen de achtergrondconcentratie en de effectgrenswaarde. Zoals aan het begin van dit hoofdstuk al is opgemerkt leidt het gebruik van gereinigde rookgassen uit aardgas gestookte WKK-installaties onder bepaalde omstandigheden in de huidige praktijk al tot negatieve effecten op de groei en productie van kasgewassen. De vorming van etheen is vooral afhankelijk van de omstandigheden tijdens het verbrandingsproces en niet zozeer van het type brandstof. Gebruik van meer biogas levert in die zin dan ook geen groter risico op dan aardgas.

Fytotoxiciteit: potentieel fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): bekend (voor planten in het algemeen)

Risico categorie: -

4.5 Aromatische koolwaterstoffen

4.5.1 Benzeen, toluen en xyleen

Belangrijke componenten uit de groep van aromatische koolwaterstoffen zijn benzeen, toluen en xyleen. Planten kunnen aromatische koolwaterstoffen opnemen en vervolgens na opname afbreken. Er vindt dus geen accumulatie plaats. Al in 1939 en 1951 is aangetoond dat benzeen, toluen en xyleen bij zeer hoge concentraties gedurende korte tijd zichtbare bladbeschadiging op enkele gewassen kunnen veroorzaken (acute effecten). De toxiciteit nam hierbij toe met het aantal methyl-groepen (fytotoxiciteit van xyleen>tolueen>benzeen). Ook op naaldbomen zijn effecten aangetoond. Na blootstelling aan waarschijnlijk zeer hoge concentraties werd een aantasting van de

waslaag op de naalden waargenomen. Opmerkelijk hierbij was dat toluen in tegenstelling tot benzeen en xyleen geen effect veroorzaakte. Uit experimenten met takken van acht boomsoorten (loof- en naaldbomen) is een effectgrenswaarde voor benzeen geformuleerd van $100 \mu\text{g m}^{-3}$ voor een blootstellingsduur van 5 minuten. Als criterium werd 10% remming van de fotosynthese gehanteerd. Onderzoek met klaver, radijs, tuinkers, boon en tabak leverde na een blootstelling van 14 dagen aan 60 mg m^{-3} toluen en 160 mg m^{-3} xyleen geen aanwijzingen op dat deze stoffen toxisch zouden zijn voor planten (Uit: Tonneijck & Van Dijk, 1993).

Relevantie Benzeen, Toluene en Xyleen voor de Glastuinbouw

Biogas mag een maximale hoeveelheid benzeen, toluen en xyleen bevatten. Alleen in situaties waarbij sprake is van onverbrande emissie kunnen deze componenten uit het biogas in rookgassen terecht komen. Dergelijke situaties doen zich met name voor bij zuigermotoren.

Voor het veroorzaken van acute beschadiging bij planten waren in het algemeen zeer hoge concentraties nodig. Indien de resultaten van het Russisch onderzoek juist en bruikbaar zijn, vormt benzeen hierop een uitzondering. De effecten van benzeen werden waargenomen bij loof- en naaldbomen, de relevantie daarvan voor de tuinbouw zal beperkt zijn. Echter, het effect betrof remming van de fotosynthese, een proces dat ook van groot belang is voor de groei en ontwikkeling van kasgewassen. In een *worst-case* benadering kan in een kas op plantniveau een benzeenconcentratie worden bereikt van circa $87 \mu\text{g m}^{-3}$.

Door het ontbreken van informatie over blootstelling-effectrelaties is het niet mogelijk effectgrenswaarden voor toluen en xyleen af te leiden. Op basis van de beschikbare informatie is het niet aannemelijk dat deze componenten fytotoxisch zijn, mocht dat wel zo zijn dan liggen effectieve blootstellingsniveaus voor toluen boven 60 mg m^{-3} en voor xyleen boven 160 mg m^{-3} met een blootstellingstijd van meer dan 14 dagen. In een *worst-case* benadering kan op plantniveau voor toluen en xyleen een concentratie worden bereikt van respectievelijk 103 en $118 \mu\text{g m}^{-3}$.

Fytotoxiciteit Benzeen: potentieel fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): bekend (uitsluitend voor fotosyntheseremming bij loof- en naaldbomen)

Risico categorie: +

Fytotoxiciteit Toluene en Xyleen: niet fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): niet bekend, maar geen effectieve blootstellingsniveaus bekend lager dan 60 mg m^{-3}

Risico categorie: -

4.6 Gehalogeneerde koolwaterstoffen

4.6.1 Methaanverbindingen

Gehalogeneerde methaanverbindingen zijn niet als zodanig aangetoond in biogas afkomstig van vergistingsinstallaties. Voor de volledigheid is wel gezocht naar informatie over deze componenten in relatie tot mogelijke effecten op planten. Van de gechloreerde methaanverbindingen is dichloormethaan in een onderzoek van Van Haut *et al.* (1979) betrokken. Vijf verschillende gewassen vertoonden geen waarneembare effecten na een blootstelling van 14 dagen aan 100 mg m^{-3} . Dit onderzoek wordt aangehaald in het IUCLID Chemical Data Sheet op grond waarvan de conclusie wordt getrokken dat de praktische waarde van het onderzoek beperkt is vanwege de onrealistisch hoge concentraties die zijn toegepast (IUCLID Chemical Data Sheet, 2000b).

Relevantie gehalogeneerde methaanverbindingen voor de Glastuinbouw

Gehalogeneerde methaanverbindingen zijn niet aangetoond in biogas afkomstig van vergistingsinstallaties. Effectieve blootstellingsniveaus voor dichloormethaan en chloordifluormethaan zijn niet aangetoond, ook niet bij zeer hoge concentraties. De relevantie van deze componenten bij toepassing van biogas is daarmee nihil.

Fytotoxiciteit: niet fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): niet bekend

Risico categorie: -

4.6.2 Ethaanverbindingen

Dichloortetrafluorethaan is niet aangetoond in biogas afkomstig van vergistingsinstallaties. Wel aantoonbaar was 1,1,2-trichloor-1,2,2-trifluorethaan. Voor beide componenten is geen informatie gevonden over mogelijke effecten op planten. In de literatuur is alleen informatie gevonden over effecten van trichloorethaan op planten. Thompson en Carmichael (1989) hebben een '*No Observed Effect Concentration*' bepaald voor *Sorghum bicolor* en koolzaad van respectievelijk 19.000 en 6.900 mg m⁻³ voor blootstellingen van 14 dagen.

Relevantie gehalogeneerde ethaanverbindingen voor de Glastuinbouw

Gehalogeneerde ethaanverbindingen kunnen voorkomen in biogas afkomstig van vergistingsinstallaties. Alleen in situaties waarbij sprake is van onverbrande emissie kunnen deze componenten uit het biogas in rookgassen terecht komen. Dergelijke situaties doen zich met name voor bij zuigermotoren.

Fytotoxiciteit: niet bekend

Effectgrenswaarde(n): niet bekend

Risico categorie: ?

4.6.3 Gechloreerde etheenverbindingen

Effecten van gechloreerde etheenverbindingen zijn in het veld aangetoond. Trichlooretheen en tetrachlooretheen veroorzaakten zichtbare beschadiging aan naalden van *Picea omorica* waarbij deze verkleurden van groen naar bruin. Hierbij werd een duidelijk verband aangetoond tussen de aanwezigheid van de koolwaterstoffen en het zonlicht; de onderzijde van de naalden en naalden die zich in de schaduw bevonden, verkleurden niet. Begassing met 0,014 mg m⁻³ tetrachlooretheen en 0,011 mg m⁻³ trichlooretheen resulteerden binnen vijf uur in gelijksoortige effecten aan de naalden van *Picea abies* indien gelijktijdig ultraviolette straling aanwezig was. De bladpigmenten chlorofyl a en β -caroteen waren het meest gevoelig voor afbraak terwijl tetrachlooretheen effectiever leek te zijn dan trichlooretheen. Een blootstelling van 14 dagen aan 100 mg m⁻³ trichlooretheen had geen effect op het vers- en drooggewicht van vijf gewassen. Het feit dat in dit experiment geen effecten werden waargenomen, kan samenhangen met de afwezigheid van ultraviolette straling. Uit een aantal, soms onvolledig beschreven onderzoeken blijkt dat gechloreerde koolwaterstoffen de ontwikkeling van cotylen, de kieming van pollenkorrels en de celdeling negatief kunnen beïnvloeden.

Trichlooretheen en tetrachlooretheen zouden vanwege de relatief hoge concentraties ervan in de atmosfeer, lange levensduur en intensieve toepassing representatief zijn voor de groep van gechloreerde onverzadigde koolwaterstoffen. Beide componenten zijn tevens zeer toxisch voor planten onder voorwaarde dat gelijktijdig ultraviolette straling zoals van de zon aanwezig is. Experimentele gegevens waarbij niet aan deze voorwaarde is voldaan, zijn dan ook zonder meer niet relevant voor het vaststellen van de fytotoxiciteit van deze gechloreerde etheenverbindingen. Ook andere gechloreerde koolwaterstoffen kunnen geactiveerd worden door ultraviolette straling waarbij onder andere radicalen kunnen worden gevormd. De invloed van ultraviolette straling op de effecten van deze andere gechloreerde verbindingen op planten is nog niet duidelijk. De concentraties van tetrachlooretheen en trichlooretheen als gevolg waarvan negatieve effecten op planten zijn aangetoond na blootstellingen van vijf uur, zijn op zich al lager dan de MTRs die voorlopig voor het compartiment lucht zijn berekend met betrekking tot de gezondheid van de mens (Uit: Tonneijck & Van Dijk, 1993).

Naast veldwaarnemingen zijn ook acute en chronische effecten van tetrachlooretheen (PER) op planten aangetoond in een begassingsexperiment in de periode 1999-2000 (Franzaring *et al.*, 2000). Twaalf verschillende plantensoorten werden gedurende zes maanden blootgesteld aan gemiddelde PER concentraties variërend van 7 tot 2104 $\mu\text{g m}^{-3}$ in zogenoemde Open Top Chambers (semi-buitenomstandigheden). Bij de hoogste concentraties werden zichtbare effecten op bladeren en naalden geconstateerd bij boon (*Phaseolus vulgaris*), spar (*Picea abies*), den (*Pinus sylvestris*) en klaver (*Trifolium repens*).

Voor vier plantensoorten was het mogelijk 'No-Observed Effect Concentration' (NOEC) af te leiden, nl. een NOEC van 46 $\mu\text{g m}^{-3}$ voor boon, 319 $\mu\text{g m}^{-3}$ voor den, 387 $\mu\text{g m}^{-3}$ voor spar en een NOEC van 1034 $\mu\text{g m}^{-3}$ voor klaver. De overige soorten vertoonden geen effecten of uitsluitend bij hoge concentraties. In het EU Risk Assessment Report wordt de conclusie getrokken dat tetrachlooretheen (PER) een risico vormt voor planten bij relatief lage concentraties (RAR, 2005)

Relevantie gechloreerde etheenverbindingen voor de Glastuinbouw

Gechloreerde etheenverbindingen kunnen voorkomen in biogas afkomstig van vergistingsinstallaties. Alleen in situaties waarbij sprake is van onverbrande emissie kunnen deze componenten uit het biogas in rookgassen terecht komen. Dergelijke situaties doen zich met name voor bij zuigermotoren. In een *worst case* benadering kan in een kas op plantniveau een concentratie aan tri- en tetrachlooretheen worden bereikt van respectievelijk 0,015 en 0,015 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Voor beide componenten zijn er aanwijzingen dat ze zeer toxisch zijn voor planten onder voorwaarde dat gelijktijdig ultraviolette straling aanwezig is. Onder natuurlijke omstandigheden worden planten blootgesteld aan UV-A (320-400 nm), UV-B (280-320 nm) en UV-C (<280 nm). UV-C bereikt het aardoppervlak niet, het wordt volledig geabsorbeerd door de ozonlaag in de stratosfeer. Kasgewassen worden alleen blootgesteld aan een deel van de UV-A straling omdat standaard glas alleen golflengtes vanaf ca. 350 tot 3000 nm goed doorlaat (Hemming *et al.*, 2004).

Fytotoxiciteit: potentieel fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): bekend (als 'No-Observed Effect Concentration' voor enkele plantensoorten)

Risico categorie: -

4.6.4 Gechloreerde benzeenverbindingen

Uit de literatuur blijkt dat het onderzoek naar de effecten op planten zich uitsluitend heeft beperkt tot hexachlorobenzeen (HCB) en pentachlorophenol (PCP). Planten kunnen HCB zowel via de wortels als via de bovengrondse plantedelen opnemen. Na opname vindt geen translocatie plaats, concentraties in naalden van spar namen wel toe met de leeftijd. Accumulatie van HCB is eveneens aangetoond in bladeren van azalea na blootstelling aan dampen ervan. Ook naalden van verschillende boomsoorten onder buitenlucht omstandigheden kunnen deze component accumuleren. Hexachlorobenzeen kan na opname vanuit de bodem groeiremming veroorzaken. Directe effecten van HCB of andere chlorobenzenen in de vorm van luchtverontreiniging zijn niet bekend. Onderzoek waarbij verschillende plantensoorten werden besproeid met een oplossing van PCP, heeft aangetoond dat deze component de fotosynthese remde en veranderingen van de onderlinge concurrentieverhoudingen kan veroorzaken. De dominantie van engels raaigras ten opzichte van witte klaver en zenegroen nam toe met toenemende PCP concentratie. De aanwezigheid van PCP is aangetoond in naalden van verschillende coniferen.

Hexachlorobenzeen wordt aangemerkt als de belangrijkste component uit de groep van gechloreerde benzeenverbindingen omdat het sterk accumuleert in biologische systemen en omdat de toxiciteit van gechloreerde benzeenverbindingen toeneemt met de mate van chlorering. Hoewel accumulatie in bovengrondse plantedelen is aangetoond, zijn negatieve effecten van HCB in de vorm van luchtverontreiniging niet bekend. Ditzelfde geldt voor PCP. Pentachlorophenol accumuleert bovendien minder sterk in planten dan HCB aangezien de eerstgenoemde verbinding door bepaalde metabolische processen in planten wordt omgezet (Uit: Tonneijck & Van Dijk, 1993).

Relevantie gechloreerde benzeenverbindingen voor de Glastuinbouw

Gechloreerde benzeenverbindingen zijn niet aangetoond in biogas afkomstig van vergistingsinstallaties. Directe effecten van HCB of andere chlorobenzenen in de vorm van luchtverontreiniging zijn niet bekend. De relevantie van deze componenten bij toepassing van biogas is daarmee nihil.

Fytotoxiciteit: niet bekend

Effectgrenswaarde(n): niet bekend

Risico categorie: ?

4.7 Siliciumverbindingen

In biogas afkomstig van verschillende vergistingsinstallaties zijn de siliciumverbindingen cyclotetrasiloxaan en cyclopentasiloxaan aangetoond. De gehalten van silanol, cyclotrisiloxaan, cyclohexasiloxaan, cycloheptasiloxaan en cyclo-octa/nona/deca-siloxaan lagen beneden de detectiegrens. Voor deze groep van componenten is geen informatie gevonden over mogelijke effecten op planten.

Relevantie Siloxanen voor de Glastuinbouw

Biogas mag een maximale hoeveelheid siloxanen bevatten. In situaties waarbij sprake is van een volledige verbranding wordt voornamelijk Siliciumdioxide gevormd. Dergelijke situaties doen zich met name voor bij verbranding van biogas in ketels en gasturbines. Dit type installaties zijn niet voorzien van een rookgasreiniger, indien de rookgassen worden gebruikt voor CO₂ dosering komt het gevormde Siliciumdioxide in de kas terecht. Siliciumoxides kunnen zich in glasvorm afzetten op onderdelen van de installatie waardoor schade kan optreden of een verminderde activiteit van een katalysator tot gevolg hebben. In een *worst case* benadering kan in een kas op plantniveau een concentratie worden bereikt van circa 13 µg m⁻³.

Fytotoxiciteit: niet bekend

Effectgrenswaarde(n): niet bekend

Risico categorie: ?

4.8 Overige componenten

4.8.1 Waterstoffluoride

Gasvormig waterstoffluoride (HF) is een van de meest toxische componenten voor planten (Weinstein *et al.*, 1998). De extreme toxiciteit is voornamelijk het gevolg van een hoge oplosbaarheid in combinatie met een sterk remmend effect op bepaalde enzymatische processen. Opname van gasvormig fluoride door planten vindt hoofdzakelijk plaats via de huidmondjes. Eenmaal in de plant lost het fluoride vrij gemakkelijk op in het celvocht en wordt van daaruit voornamelijk naar de bladranden en bladpunten getransporteerd waar het accumuleert. Monocotyle gewassen (tulp, gladiol, fresia etc.) zijn extreem gevoelig voor fluoriden en kunnen al beschadigd worden bij overschrijding van de effectgrenswaarde van 0,1 µg m⁻³ voor één dag (Van der Eerden & Van Dijk, 1993). Bij middelmatig gevoelige plantensoorten is 1-3 µg m⁻³ gedurende enkele dagen voldoende om schade te veroorzaken (EPA, 1978).

Relevantie Waterstoffluoride voor de Glastuinbouw

Biogas mag een maximale hoeveelheid fluorhoudende verbindingen bevatten. In situaties waarbij sprake is van een volledige verbranding wordt voornamelijk waterstoffluoride gevormd. Dergelijke situaties doen zich met name voor bij verbranding van biogas in ketels en gasturbines. In een *worst-case* benadering kan in een kas op plantniveau een concentratie worden bereikt van circa 25 µg m⁻³.

Fytotoxiciteit: potentieel fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): bekend

Risico categorie: +

4.8.2 Waterstofchloride

Effecten van gasvormig waterstofchloride op planten zijn al sinds de zeventiger jaren bekend. Vaak betrof het incidentele lozingen en/of lekkages uit opslagtanks. Plantensoorten in de directe omgeving werden daarbij gedurende een korte tijd blootgesteld aan relatief hoge concentraties. Dergelijke blootstellingen resulteerden vaak acute symptomen zoals bladverbranding. Bij dergelijke incidenten was het over het algemeen niet bekend aan welke concentraties de planten zijn blootgesteld.

In onderzoek van Endress & Taylor (1981) werden Afrikaantjes (*Tagetes erecta*) en spinazie (cv. Bloomsdale) planten gedurende 20 minuten blootgesteld aan respectievelijk 27,3 en 30,4 mg m⁻³ gasvormig HCl. Dit resulteerde in zichtbare maar ook fysiologische afwijkingen van de bladparenchym cellen. In vergelijkbaar onderzoek van Swiecki *et al.* (1982) werden primaire bladeren van boon (*Phaseolus vulgaris*) gedurende 20 minuten blootgesteld aan 14,5-19 mg m⁻³ gasvormig HCl wat resulteerde in acute symptomen, de bladeren vertoonden een necrotische aantasting (bladverbranding). Acute, zichtbare symptomen treden over het algemeen op na een kortdurende blootstelling aan hoge concentraties nodig. Informatie over chronische blootstelling aan lage concentraties is niet gevonden.

Relevantie Waterstofchloride voor de Glastuinbouw

Biogas mag een maximale hoeveelheid waterstofchloride bevatten. Alleen in situaties waarbij sprake is van onverbrande emissie (zoals in zuigermotoren) kunnen deze componenten uit het biogas in rookgassen terecht komen. In een *worst case* benadering kan op plantniveau een maximale waterstofchloride concentratie worden bereikt van 2,56 µg m⁻³.

Fytotoxiciteit: potentieel fytotoxisch

Effectgrenswaarde(n): niet bekend, uitsluitend enkele acute blootstellingsniveaus

Risico categorie: ?

4.8.3 Waterstofcyanide

Voor waterstofcyanide (HCN) is geen informatie gevonden over mogelijke effecten op planten.

Relevantie Waterstofcyanide voor de Glastuinbouw

Biogas mag een maximale hoeveelheid waterstofcyanide bevatten. Alleen in situaties waarbij sprake is van onverbrande emissie (zoals in zuigermotoren) kan deze component uit het biogas in rookgassen terecht komen. In een *worst-case* benadering kan op plantniveau een waterstofchloride concentratie worden bereikt van 0,60 µg m⁻³.

Fytotoxiciteit: niet bekend

Effectgrenswaarde(n): niet bekend

Risico categorie: ?

5. Evaluatie

In het kader van de transitie Groen Gas is het streven om op grote schaal biogas uit oa. vergistingsinstallaties in te zetten vervanger van fossiel aardgas. Het ambitieniveau ligt op 8-12% aardgasvervanging in 2020 oplopend tot 50% in 2050. Met betrekking tot de potentiële afzetmarkt van biogas wordt de Nederlandse Glastuinbouwsector als een belangrijke speler gezien. In deze sector worden momenteel voornamelijk aardgasgestookte installaties gebruikt. Op grote schaal geproduceerd biogas zou direct of na toevoeging aan het bestaande aardgasnet als brandstof kunnen dienen voor de WKK-installaties en verwarmingsketels in glastuinbouw.

Specifiek aandachtspunt daarbij is dat in de glastuinbouw rookgassen van WKK installaties en ketels gebruikt worden voor het doseren van CO₂. Extra CO₂ leidt tot een hogere productie en/of betere kwaliteit. In dat licht is het van belang na te gaan welke risico's het (deels) vervangen van aardgas door biogas met zich meebrengt voor de kasgewassen. Voor deze studie is op basis van samenstellingseisen in de Aansluit- en Transportvoorwaarden Gas RNB en de resultaten van biogasanalyses bij verschillende vergistingprojecten nagegaan welke componenten in het gas kunnen voorkomen en of deze potentieel toxisch zijn voor planten. Vervolgens is een schatting gemaakt van de te verwachte maximale concentraties in een kas op plantniveau. Op basis van de verhouding tussen de toxiciteit van de betreffende component en de te verwachte concentratie in de kas is bepaald of deze een potentieel risico vormt voor kasgewassen. Dit kan als een *worst case* situatie worden beschouwd omdat biogas in de praktijk altijd gemengd zal zijn met aardgas. Bij de berekening van concentraties is geen onderscheid gemaakt naar type installatie (ketel versus zuigermotor) omdat het gas geschikt moet zijn voor elke installatie.

Een verhoogd risico wil overigens niet zeggen dat er per definitie negatieve effecten aan het gewas zullen optreden. Dit hangt namelijk niet alleen af van het concentratieniveau en de blootstellingsduur maar ook van factoren als de gevoeligheid van de plantensoort, de klimaatsomstandigheden in de kas en eventuele andere stresfactoren (andere luchtverontreinigingscomponenten, ziekten en plagen).

Indien de glastuinbouwsector met de huidige stand der techniek zou overstappen op grootschalig gebruik van biogas zouden, in een *worst case* situatie de volgende componenten, in volgorde van belangrijkheid een potentieel risico vormen voor de kasgewassen.

1. Waterstoffluoride (HF)

Met name waterstoffluoride vormt potentieel het grootste risico omdat het één van de meest toxische componenten voor planten is. Bij gebruik van (bio)gas dat conform de Aansluit- en Transportvoorwaarden Gas RNB de maximaal toegestane hoeveelheid fluorhoudende verbindingen bevat, kan de concentratie in de kas oplopen tot circa een factor tien hoger dan de effectgrenswaarde.

2. Zwaveldioxide (SO₂)

Zwaveldioxide vormt op dit moment geen probleem omdat voornamelijk fossiel aardgas als brandstof wordt gebruikt dat relatief weinig zwavelverbindingen bevat. Bij gebruik van (bio)gas dat conform de Aansluit- en Transportvoorwaarden Gas RNB de maximaal toegestane hoeveelheid zwavelverbindingen bevat kan de zwaveldioxide concentratie in de kas toenemen tot een niveau vergelijkbaar met dat van de effectgrenswaarde.

3. Stikstofoxiden (NO_x)

Uit eerdere studies is al gebleken dat rookgassen die in de kas worden gevoerd voor het doseren van CO₂ de belangrijkste bron van stikstofoxiden zijn. Het gebruik van gereinigde rookgassen uit aardgas gestookte WKK-installaties leidt in de huidige praktijk onder bepaalde omstandigheden al tot negatieve effecten op de groei en productie van kasgewassen. De vorming van stikstofoxiden is vooral afhankelijk van de omstandigheden tijdens het verbrandingsproces en niet zozeer van het type brandstof. In dat licht levert het omschakelen van aardgas op biogas of inmengen van biogas in het reguliere aardgasnet geen groter risico op dan nu al het geval is bij gebruik van alleen aardgas.

4. Benzeen (C₆H₆)

Bij gebruik van (bio)gas dat conform de Aansluit- en Transportvoorwaarden Gas RNB de maximaal toegestane hoeveelheid benzeen bevat is het de verwachting dat de benzeen concentratie in de kas een niveau kan bereiken

vergelijkbaar met dat van de effectgrenswaarde. In die zin vormt benzeen een potentieel risico voor kasgewassen, echter de wetenschappelijke basis met betrekking tot de effectgrenswaarde is uitermate smal.

Voor de componenten waterstofsulfide, ammoniak, methaan, etheen, toluen, xyleen, tri- en tetrachlooretheen en (form)aldehyde blijkt dat deze componenten op basis van de huidige inzichten geen potentieel risico vormen voor kasgewassen bij omschakeling van aardgas naar biogas. Van de overige stoffen is onvoldoende informatie beschikbaar om een uitspraak te doen over mogelijke risico's. Een samenvatting van de belangrijkste bevindingen met betrekking tot het potentiële risico van verschillende componenten is weergegeven in Tabel 9.

Tabel 9. Samenvatting van enkele aspecten met betrekking tot het potentiële risico van verschillende componenten voor de Nederlandse Glastuinbouw bij transitie naar meer gebruik van biogas.

Component	Fytotoxiciteit (ja, nee of onbekend)	Risico categorie* (+, - of ?)	Opmerking(en)
<i>Zwavelverbindingen</i>			
Zwavedioxide (SO ₂)	Ja	+	
Waterstofsulfide (H ₂ S)	Ja	-	
Sulfiden	Onbekend	?	
Mercaptanen	Onbekend	?	
Etherverbindingen	Onbekend	?	
<i>Stikstofverbindingen</i>			
Stikstofoxiden (NO _x)	Ja	+	Geen relatie met gebruik biogas
Ammoniak (NH ₃)	Ja	-	
<i>Alifatische KWS</i>			
Methaanverbindingen	Nee	-	Geen relatie met gebruik biogas
Ethaanverbindingen	Onbekend	?	
<i>Onverzadigde KWS</i>			
Etheen (C ₂ H ₄)	Ja	-	Geen relatie met gebruik biogas; smal 'omslagtraject' tussen wel of geen risico
Trichlooretheen (C ₂ HCl ₃)	Ja	-	Mogelijk minder relevant voor kasgewassen door ontbreken van UV straling
Tetrachlooretheen (C ₂ Cl ₄)	Ja	-	Mogelijk minder relevant voor kasgewassen door ontbreken van UV straling
<i>Aromatische KWS</i>			
Benzeen	Ja	+	Enige onzekerheid over het niveau van de effectgrenswaarde
Tolueen	Nee	-	
Xyleen	Nee	-	
Gechloroerde benzeen verbindingen	Onbekend	?	Niet in biogas aanwezig
<i>Silicium verbindingen</i>			
Siliciumdioxide	Onbekend	?	
<i>Overige componenten</i>			
Waterstoffluoride (HF)	Ja	+	Ruime overschrijding effectgrens- waarde
Waterstofchloride (HCl)	Ja	?	
Waterstofcyanide (HCN)	Onbekend	?	

* Zie hoofdstuk 4 voor definitie van de verschillende risico-categorieën.

Toelichting op de risico-evaluatie

Uitgangspunt voor deze studie zijn de samenstellingseisen in de Aansluit- en Transportvoorwaarden Gas RNB. Deze lijst geeft voor een aantal componenten de maximaal toegestane concentraties is gas, het betreft dus een *worst case* situatie. Biogas uit vergistingsinstallaties zal in de meeste gevallen niet direct aan glastuinbouwbedrijven worden geleverd maar na opwaardering worden gemengd met aardgas en via het bestaande distributienetwerk worden verspreid. In de praktijk zullen de concentraties in het aangeboden gas in de meeste gevallen dus lager zijn dan de maximaal toegestane concentraties. Ook in de berekening van de concentratieniveaus op plantniveau zitten enkele aannames die betrekking hebben op een *worst case* situatie.

De uit de literatuur overgenomen effectgrenswaarden zijn afgeleid uit gegevens van begassingsexperimenten onder laboratoriumcondities aan veel verschillende plantensoorten. Onderstaand worden enkele punten aangehaald met betrekking tot de relevantie van de effectgrenswaarden voor planten in het algemeen en kasgewassen in het bijzonder:

- De experimentele gegevens die ten grondslag liggen aan de effectgrenswaarden hebben betrekking op verschillende effectparameters zoals reductie van groei en opbrengst, remming van de fotosynthese, remming enzymatische processen, verwelking, chlorose en afwijkende groei. Effecten op deze algemene fysiologische en biochemische processen zijn bij veel verschillende plantensoorten vastgesteld. Het is dus aannemelijk dat deze algemene grenswaarden ook voldoende bescherming bieden voor kasgewassen;
- De effectgrenswaarden zijn afgeleid uit gegevens van begassingsexperimenten onder laboratorium- of kascondities. In deze omstandigheden zijn planten over het algemeen gevoeliger voor luchtverontreinigingscomponenten dan in de veldsituatie. De effectgrenswaarden zijn dan ook meer relevant voor kasgewassen dan voor planten in een veldsituatie.
- In de meeste experimenten was sprake van continue blootstelling terwijl blootstelling aan rookgassen in kassen als gevolg van CO₂ dosering een discontinu karakter heeft. Het is aannemelijk dat planten minder sterk reageren op een dergelijke discontinue blootstelling dan op een continue o.a. als gevolg van het optreden van herstelmechanismen (Tonnejck *et al.*, 2000; Van Raay, 1980).
- De literatuur gegevens waarna in deze studie wordt verwezen zijn voor sommige componenten 15 jaar of ouder. Het review artikel van Cape (2003) laat echter zien dat er in de tussenliggende tijd geen nieuwe relevantie informatie is bijgekomen.

6. Conclusies

Energetisch gezien zou op grote schaal geproduceerd biogas direct of na toevoeging aan het bestaande aardgasnet als brandstof kunnen dienen voor de WKK-installaties en verwarmingsketels in de Nederlandse glastuinbouw. Indien de met deze installaties geproduceerde rookgassen worden gebruikt voor CO₂ dosering dan vormen de volgende componenten een potentieel risico voor de kasgewassen: *waterstoffluoride, zwaveldioxide, stikstofoxiden* en *benzeen*. De componenten *waterstofsulfide, ammoniak, methaan, etheen, toluen, xyleen, tri- en tetrachlooretheen* en *(form)aldehyde* vormen op basis van de huidige inzichten geen potentieel risico voor kasgewassen. Tenslotte zijn er nog enkele componenten waarvan onvoldoende informatie beschikbaar is om een inschatting van het mogelijke risico te kunnen maken.

Voor deze studie zijn voor de verschillende componenten de maximaal toegestane concentraties zoals die zijn vastgesteld in de Aansluit- en Transportvoorwaarden Gas gehanteerd als toetsingskader voor het bepalen van mogelijke risico's. Voor enkele specifieke componenten die in biogas zijn aangetoond is op basis van de maximaal gemeten concentratie bepaald welke concentratie in de kas maximaal kan voorkomen (koolstofdioxide, thioethers, tri- en tetrachlooretheen en trichloor- en trifluorethaan). De analyses van biogas uit vijf verschillende vergistingsinstallaties, die sterk verschillen in gebruikte biomassa en de nabewerking van het gas, laten zien dat concentraties in biogas zowel hoger als lager kunnen zijn dan maximaal toegestaan. Bij concentraties hoger dan toegestaan zal eerst een (aanvullende) nabewerking moeten plaatsvinden voordat het biogas aan het aardgasnetwerk mag worden toegevoegd.

Momenteel leidt het gebruik van rookgassen uit aardgas gestookte WKK-installaties onder bepaalde omstandigheden al tot overschrijding van effectgrenswaarden voor stikstofoxiden waarbij in sommige gevallen negatieve effecten op de groei en productie van kasgewassen is opgetreden. Onafhankelijk van een eventuele omschakeling naar grootschalig gebruik van biogas dienen de stikstofoxiden emissies verder te worden teruggedrongen om overschrijding van effectgrenswaarden te voorkomen en daarmee de risico's voor kasgewassen binnen aanvaardbare grenzen te houden.

Indien de Nederlandse Glastuinbouwsector op grote schaal biogas gaat gebruiken als brandstof voor WKK-installaties en verwarmingsketels is het van belang dat de kwaliteitseisen voor met name waterstoffluoride en zwaveldioxide en mogelijk ook benzeen naar beneden worden bijgesteld. Hiermee kan worden voorkomen dat deze componenten een potentieel risico vormen voor kasgewassen. Voor deze studie is uitgegaan van 'geen risico' indien de concentratie van de betreffende component in de kas minder dan 50% bedraagt van de effectgrenswaarde. Om dit te bereiken zal de maximaal toegestane concentratie in biogas voor waterstoffluoride met ca. een factor 20 moet worden verlaagd en voor zwaveldioxide en benzeen ca. een factor 2.

Tenslotte worden naar aanleiding van de uitkomsten van deze studie nog enkele aanbevelingen gedaan.

- Componenten waarvan op dit moment niet bekend is of ze fytotoxische eigenschappen hebben en/of waarvoor geen effectgrenswaarden zijn afgeleid zijn dienen nader onderzocht te worden op eventuele risico's voor kasgewassen voordat wordt overgeschakeld op grootschalige toepassing van biogas in de glastuinbouw;
- Gezien de fytotoxiciteit en de mate van overschrijding is het aan te bevelen biogas standaard te controleren op de aanwezige hoeveelheid waterstoffluoride. De maximaal toegestane concentratie ligt in de orde van 1-2 mg Nm⁻³ (factor 20 lager dan de huidige kwaliteitseis);
- Meer inzicht in algemeen geldende 'verdunningsfactoren' van rookgassen in kaslucht zou een betere inschatting mogelijk maken van te verwachten concentratieniveaus op plantniveau. Een oriënterende studie naar de perspectieven van een modelmatige benadering zou hieraan kunnen bijdragen;
- In de glastuinbouw is de ontwikkeling gaande van de semi-gesloten kas. Naast energiebesparing zal een meer gesloten kas ook invloed hebben op de luchtkwaliteit in de kas. Daarnaast is er een tendens naar telen bij hogere CO₂ concentraties wat mogelijk is geworden door toepassing van rookgassen uit WKK-installaties. In het licht van deze ontwikkelingen verdient het aanbeveling bij de verdere ontwikkeling van de semi-gesloten kas rekening te

houden met de risico's die samenhangen met het doseren van rookgassen. Een hoger risico door meer gesloten kassen en hogere CO₂ niveaus speelt overigens ook bij het gebruik van aardgas gestookte installaties.

- Risico's voor het gewas zijn, naast de gevoeligheid van het gewas zelf ook afhankelijk van het seizoen en de teeltstrategie. Als gevolg hiervan zijn er geen algemene richtlijnen te geven of in bepaalde situatie problemen zullen optreden. Het stellen van generieke emissie-eisen aan WKK/reiniger installaties alleen is daarom onvoldoende om problemen met de luchtkwaliteit te beheersen. Om de risico's te beheersen is meer inzicht nodig in de samenhang tussen gevoeligheid van verschillende gewassen, teeltstrategie en kasluchtkwaliteit;
- Tuinders hebben in principe verschillende mogelijkheden om in te grijpen indien er sprake is van een verhoogd risico voor het gewas. Hierbij kan gedacht worden aan meer ventileren, minder schermen, aanpassen van de doseringsstrategie of overstappen op OCAP of zuiver CO₂ in perioden met weinig ventilatie. Echter, in de praktijk wordt de luchtkwaliteit in kassen op plantniveau niet standaard gecontroleerd. Er is dus geen *real time* informatie beschikbaar op basis waarvan de tuinder kan bijsturen of ingrijpen. Een monitoringsysteem voor continue bewaking van de belangrijkste componenten zoals waterstoffluoride, zwaveldioxide, stikstofoxiden, etheen en benzeen zou die informatie kunnen leveren. Het monitoringsysteem geeft de tuinder meer inzicht in de dynamiek van gasvormige componenten in de kas die potentieel schadelijk zijn voor het gewas en kan hier de teeltstrategie op aanpassen. Daarnaast is het niet uitgesloten dat een betere beheersing van de luchtkwaliteit in de kas leidt tot optimalisatie van CO₂ dosering en een verbetering van de gewasgroei.

Referenties

- Ashmore, M.R. & Wilson, R.B., 1994. Critical levels in Europe. London, Department of the Environment.
- Anonymus, 2006. <http://www.npi.gov.au/database/> Dept. of the Environment, Water, Heritage and the Arts. Australian Government.
- Cape, J.N., 2003 Effects of airborne volatile organic compounds on plants. *Environmental Pollution* 122(1): 145-157.
- Dieleman, Anja, Jeroen Zwinkels, Arie de Gelder, Ingrid Kuiper, Feije de Zwart, Chris van Dijk & Tom Dueck, 2007. CO2 bij parika: meerwaarde en beperkingen. Wageningen UR Glastuinbouw, Nota 494. 80 pp.
- Dueck, Th., C.J. van Dijk, F. Kemkes & T. van der Zalm, 2008. Emissies uit WKK installaties in de glastuinbouw. Wageningen UR, Nota 505, 46 pp.
- Eerden, L.J.M. van der & C.J. van Dijk, 1993. Effecten van atmosferische fluoriden op planten - Evaluatie van de wetenschappelijke basis voor normstelling. CABO rapport 185, CABO-DLO, Wageningen.
- Endress, A.G., O.C. Taylor, 1981. Gaseous HCl effects on marigold and spinach leaf cell ultrastructures. *Phyton*, Argentina. 40(2): 127-145.
- EPA, 1978. Fluorides. In: Diagnosing Vegetation Injury caused by air pollution. US Environmental Protection Agency, EPA-450/3-78-005 (Chapter 5). 25 pp.
- Franzaring, J., L.J. van der Eerden, C.J. van Dijk, J.P.F.G. Helsper. P.J.J. Pikaar, E.H. Nijhuis & A.E.G. Tonneijck, 2000. Assessing the chronic effects of atmospheric tetrachloroethylene (PER) on plants. *Plant Research International Note* 48, Wageningen. 90 pp.
- Glindemann, D. & A. Bergmann, 1995. Spontaneous emission of phosphane from animal slurry treatment processing. *Zentralbl. Hyg. Umweltmed.* 198(1): 49-56.
- Hemming, S., D. Waaijenberg, G. Bot, P. Sonneveld, F. de Zwart, Th.A. Dueck, C.J. van Dijk. A. Dieleman, N. Marissen, E. van Rijssel & B. Houter, 2004. Optimaal gebruik van natuurlijk licht in de glastuinbouw. *Agrotechnology and Food Innovations Report* 100. Wageningen. 155 pp.
- IUCLID Chemical Data Sheet, 2000a. Carbon Disulphide (CAS 75-15-0). <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/IUCLID-DataSheets/75150.pdf>
- IUCLID Chemical Data Sheet, 2000b. Dichloromethane (CAS 75-09-2). <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/IUCLID-DataSheets/75092.pdf>
- KIWA, 2008. Analyse van biogassen uit vergistingsinstallaties. KIWA Gas Technology Report GT-080142, Apeldoorn.
- NMa, 2006. Aansluit- en Transportvoorwaarden Gas RNB - RNB. Nma, Directie Toezicht Energie. Besluitnr. 101929-50 van 21 november 2006.
- RAR, 2005. European Union Risk Assessment Report Tetrachloroethylene CAS No: 127-18-4. http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/DRAFT/R053_0604_env_hh.pdf
- RAR, 2006. European Union Risk Assessment Report CHLORODIFLUOROMETHANE CAS No: 75-45-6. http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/DRAFT/R053_0604_env_hh.pdf
- Swiecki, T.J., A.G. Endress & O.C. Taylor, 1982. Histological effects of aqueous acids and gaseous hydrogen chloride on bean leaves. *American Journal of Botany*, 69(1): 141-149.
- Tonneijck, A.E.G. & C.J. van Dijk, 1993. Verkennend onderzoek naar de effecten van niet-verzurende luchtverontreiniging op planten. CABO-DLO rapport 188, CABO-DLO, Wageningen, 42 pp
- Tonneijck, A.E.G. & C.J. van Dijk, 2000. Effecten van etheen op planten rond lokale bronnen. Een risico-evaluatie. *Plant Research International Nota* 42, Wageningen, 22 pp.
- Van Dijk, C.J., 1992. Literatuuronderzoek naar de fytotoxische eigenschappen van een aantal vluchtige organische verbindingen. IPO-DLO rapport 92-03, IPO-DLO, Wageningen. 8 pp.
- Van Dijk, C.J. & L.J.M. van der Eerden, 1993. Risico's voor schade aan planten door emissies uit waterzuiveringsinstallaties. CABO verslag ?
- Van Dijk, C.J., J.P. van der Knaap, T.J. Dijkstra, J.J. Hanemaaijer & A.E.G. Tonneijck, 2003. Rookgasschade in beeld? Risico's van NOx en etheen bij CO2 dosering uit WKK-installaties. *Plant Research International/DLV-Facet Nota* 255, Wageningen. 28 pp.

- Van Haut, H., Prinz, B. & Höckel, F.E. (1979). Ermittlung der relativen Phytotoxizität von Luftverunreinigungen im LIS-Kurzzeitstest an verschiedenen organischen Komponenten und Ammoniak. Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 49. Essen, Bundesrepublik Deutschland, pp. 29-65.
- Visser, P.H.B. de & L.J.M. van der Eerden, 1996. Effecten van ammoniak op planten in de directe omgeving van stallen. Update van een risicoschatting. AB-DLO Rapport 72, Wageningen. 62 pp.
- Wempe, J. & M. Dumont, 2007. Vol gas vooruit! De rol van groen gas in de Nederlandse energiehuishouding. Platform Nieuw Gas, Energietransitie.
- Weinstein, L.H., A.W. Davison & U. Arndt, 1998. Fluoride. In: Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation. A Pictorial Atlas (second edition). Ed.: R.B. Flagler. Air & Waste Management Association, Pittsburgh, Pennsylvania (Chapter 4). 27 pp.
- WHO, 2001. Air Quality Guidelines for Europe 2000, second edition. World Health Organization, Regional Publications, European Series No. 91. Regional Office for Europe, Copenhagen.