

Udredning om sammensætning af og B-værdi for blandingsfortyndere

DECEMBER 1999

Udarbejdet af
Arne Oxbøl
Karsten Boholt
dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ
December 1999

1 Forord

På foranledning af Miljøstyrelsen og Lak- og Farveindustrien har dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ udført et udredningsprojekt om blandingsfortyndere. Projektets formål har været at skabe en opdateret viden om sammensætningen af blandingsfortyndere og dermed et opdateret grundlag for fastsættelse af B-værdier for en eller flere grupper af blandingsfortyndere i den reviderede luftvejledning.

Projektet har været fulgt af en styregruppe bestående af

Poul Bo Larsen, Kontoret for Biocid- og Kemikalievurdering,
Miljøstyrelsen
Erik Thomsen, 9. kontor, Miljøstyrelsen
Kirsten Stær, Akzo Nobel Industrial Coating A/S
Flemming Spove, J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S
Torkild Hoff Andersen, Dansk Industri
Elsa Nielsen, Institut For Fødevarerikkerhed og Toksikologi
Karsten Boholt, dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ
Arne Oxbøl, dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ

Data til projektets gennemførelse er leveret af

Kirsten Stær, Akzo Nobel Industrial Coating A/S
Flemming Spove, J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S
Rikke S. Østergaard, Teknos Schou A/S
Anna Grete Boye, Baden-Jensen

2 Resumé

Blandingsfortyndere betragtes som én gruppe i Luftvejledningens hovedgruppe 2, klasse III, med en B-værdi på $0,3 \text{ mg/m}^3$, der er fastsat på basis af blandingsfortynderes lugt.

Der er i perioden fra værdien blev fastsat i 1978 og siden stadfæstet i Luftvejledningen i 1990 sket en udvikling i såvel sammensætning af blandingsfortyndere som vurderingen af stoffers B-værdier. Der er derfor behov for at opdatere grundlaget for at håndtere blandingsfortyndere.

Endvidere er der hos industri og myndigheder en usikkerhed om, hvornår opløsningsmidler ud fra den nuværende definition kan betragtes som blandingsfortyndere.

Ved substitution af stoffer i blandingsfortyndere af hensyn til arbejdsmiljøet har dette i flere tilfælde medført skærpede krav i forbindelse med afksthøjde, idet nogle af de stoffer, der substitueres med, har en lav lugtrelateret B-værdi.

Sammensætningen af 68 blandingsfortyndere er blevet undersøgt. På baggrund af blandingerens dimensionerende stof og deres beregnede, teoretiske lugttærskelværdi er det vurderet, om blandingsfortyndere fortsat kan betragtes som én gruppe med fælles B-værdi.

Undersøgelsen viser, at det eksisterende grundlag ikke berettiger en fælles B-værdi. Det dimensionerende stofs B-værdi korrigeret for stoffets indhold varierer fra $0,038 \text{ mg/m}^3$ til $0,439 \text{ mg/m}^3$ med kun to værdier over $0,3 \text{ mg/m}^3$. Tilsvarende er 93% af de beregnede, teoretiske lugttærskelværdier mindre end $0,1 \text{ mg/m}^3$.

De dimensionerende stoffer har i 68% af tilfældene en lugtrelateret B-værdi. Fire komponenter – methoxypropylacetat, n-butylacetat, let aromatisk solventnaphtha og xylen – er dimensionerende stof i 85% af blandingerne.

Blandingerne indeholder i gennemsnit 2% klasse I-, 63% klasse II- og 35% klasse III-stoffer.

De kendte lugttærskelværdier, der ligger til grund for beregningerne i undersøgelsen, er bestemt med betydelig usikkerhed, og der er ingen sikker viden om, hvordan stofferne påvirker hinanden. dk-TEKNIK anbefaler derfor, at der skaffes bedre oplysninger om blandingsfortynderes lugttærskelværdier således, at den reelle lugt kan vurderes. På det grundlag kan der tages stilling til, om der kan fastsættes en fælles B-værdi.

3 Indledning

3.1 Formål

Definitioner

Hvilken B-værdi?

I Miljøstyrelsens vejledning nr. 6/1990 /1/ - i det følgende kaldt Luftvejledningen - er anført begreberne cellulosefortyndere og blandingsfortyndere, men udviklingen er løbet fra disse, idet der er kommet nye stoffer til. Udviklingen har derfor skabt behov for afklaring hos både regulerende myndigheder (amter og kommuner) og virksomheder om, hvordan fortynderne skal håndteres i relation til det eksterne miljø. Således er den væsentligste usikkerhed hvilken B-værdi, der skal anvendes.

Dansk Industri har bedt om at få en nærmere afklaring af begreberne, så beskrivelsen i luftvejledningen evt. kan tydeliggøres på dette område.

Projektet har derfor til formål, at

- belyse hvilke cellulose- og blandingsfortyndere, der bruges i størst mængde
- beskrive sammensætning af disse cellulose- og blandingsfortyndere
- redefinere begrebet cellulose- og blandingsfortyndere
- skabe et opdateret grundlag for fastsættelse af B-værdier for disse fortyndere

4 Baggrund

Luftvejledning

Cellulosefortyndere og blandingsfortyndere findes i Luftvejledningen i hovedgruppe 2, organiske stoffer /1, p. 31/. Cellulosefortyndere beskrives som almindeligvis bestående af

- 40-50% ægte opløsningsmidler (acetone, ethylacetat, methylethylketon, ethylglycol og lignende)
- 10-20% latente opløsningsmidler (alkoholer)
- 30-50% fortyndingsmidler (toluen, xylen, benzin og lignende)

Sammen med højere aromatiske kulbrinter udgør ovennævnte forbindelser også indholdet i de almindeligst anvendte blandingsfortyndere. Det er ikke i vejledningen defineret, hvad der forstås ved højere aromatiske kulbrinter, og forskellen på begreberne er derfor ikke klar. I Farve- og Lakbranchen er man imidlertid helt enige om, at højere aromater er C₉-aromater og højere, og denne fortolkning anvendes her.

Både cellulosefortyndere og blandingsfortyndere er placeret i klasse III med B-værdien 0,3 mg/m³. Det betyder ifølge /1/, at

- massestrømsgrænsen er 6250 g/h
- emissionsgrænsen er 300 mg/m³(n,t)
- immissionskoncentrationsbidraget for summen af stoffer i fortynderne bestemt ved OML-spredningsmeteorologiske beregninger må ikke overskride 0,3 mg/m³

Grundlag fra 1978

Det arbejde, der ligger til grund for ovennævnte, er beskrevet i Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 2/1978, /2/. I 1990 blev værdierne stadfæstet og indført i 3. udkast til /1/ efter diskussion om bl.a. de økonomiske konsekvenser heraf. Der er siden sket en yderligere udvikling i sammensætningerne af opløsningsmiddelblandinger, og B-værdier er blevet revurderet for flere stoffer, ligesom nye er kommet til og nu er omfattet af Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 15/1996, /3/.

Blandt andet disse to forhold er årsagen til, at såvel myndigheder som virksomheder er usikre. Således kan det forventes, at ikke alle nye opløsningsmiddelblandinger passer ind i ovennævnte definition.

Såvel cellulosefortyndere og blandingsfortyndere er ikke blot produkter som sådan, men omfatter også opløsningsmiddelblandinger i farve- og lakprodukter. I det følgende omtales kun **blandingsfortyndere**, hvorved forstås alle opløsningsmiddelblandinger der indgår i farve- og lakprodukter eller i forbindelse med deres anvendelse.

4.1 Fastsættelse af hidtidig B-værdi

Den hidtidigt anvendte B-værdi på $0,3 \text{ mg/m}^3$ er fastlagt i /2, p. 7/. Det refereres, at der i VDI (Verein Deutscher Ingenieure) 2306 af marts 1966 er opstillet konkrete immissionsgrænser for et antal organiske opløsningsmidler i form af MIK_D -værdier (maksimal immissionskoncentrationsbidrag over 30 minutter).

Med talværdier herfra "ville man som immissionskoncentrationsbidrag for cellulosefortyndere og blandingsfortyndere få en værdi på 20 mg/m^3 midlet over 30 minutter. Bidraget fra den enkelte virksomhed burde dog ikke sættes højere end 10 mg/m^3 ."

Det fremgår ikke helt klart, hvordan denne vurdering er sket, men udgangspunktet er tre MIK_D -værdier, hvoraf det laveste (for toluen og xylen) er 20 mg/m^3 . Det må formodes, at man har vurderet sammensætningen for en typisk cellulosefortynder til at rumme overvejende stoffer med denne lave MIK_D .

B-værdi fastsat efter lugt

Uanset ovenstående valgte man imidlertid at se på lugtgrænsen, der "for nogle opløsningsmidler er lavere end MIK_D -værdien. For fortyndere, der indeholder sådanne opløsningsmidler, bør man derfor anvende lugtgrænsen som immissionskoncentrationsbidrag." Det nævnes videre, at lugtgrænsen for cellulose- og blandingsfortyndere er omkring $0,3 \text{ mg/m}^3$. Denne værdi blev valgt som maksimalt immissionskoncentrationsbidrag for den enkelte virksomhed.

MIK_D -værdien vurderes begrebsmæssigt at være sammenlignelig med B-værdien for det dimensionerende stof i en blandingen, omend størrelsen er en anden. Der er derfor i /2/ foretaget et valg mellem B-værdien for det dimensionerende stof og lugtgrænsen. Da de nævnte, dimensionerende værdier er langt fra de nuværende B-værdier, vil et tilsvarende valg i dag kunne forventes at blive et andet.

Det anføres i /2, p. 9/, at "ved at anvende lugtgrænsen som anført ... til beregning af afkasthøjdenvil myndighederne kunne undgå at indhente mere detaljerede oplysninger om den kemiske sammensætning af de anvendte fortyndere. Herved vil sagsbehandlingstiden kunne nedbringes".

Produktsammensætninger justeres jævnlige

Farve- og Lakbranchen har oplyst, at produkternes sammensætning jævnlige justeres af flere årsager, og at det vil kræve et stort arbejde at vedligeholde oplysningerne i samme takt. Det er endvidere u hensigtsmæssigt, hvis f.eks. et autolakereri kan risikere at skulle lave ekstra emissionsbegrænsning, når opløsningsmiddelblandingen i en lak ændres. Der er derfor et stort ønske om at have et sæt generelle værdier at arbejde inden for.

De omtalte ændringer kan variere fra småjusteringer af indholdet af ét eller flere stoffer til substitution af ét stof med et andet suppleret med nødvendige småjusteringer af øvrige stoffer.

Industriens incitament til at lave ændringer er ofte ønsker om at lave mere arbejdsmiljøvenlige blandinger (lavere MAL-kodeværdi). Som eksempel er nævnt udskiftning af xylen (B-værdi = $0,1 \text{ mg/m}^3$) med det mere arbejdsmiljøvenlige methoxypropylacetat (B-værdi = $0,01 \text{ mg/m}^3$). En sådan udskiftning vil betyde, at spredningsfaktoren ændrer sig med en faktor 10. Betydningen heraf for skorstenshøjden på en virksomhed vil variere, men kan illustreres som følger.

Eksempel på konsekvens af substitution

En virksomhed emitterer 6.250 g/h svarende til 1.740 mg/s. Hvis det antages, at 25% heraf er xylen, emitteres 430 mg/s xylen, og spredningsfaktoren bliver da $4.300 \text{ m}^3/\text{s}$. Substitueres xylen nu med methoxypropylacetat bliver spredningsfaktoren $43.000 \text{ m}^3/\text{s}$.

Ved at betragte nomogrammet /1, p. 46/ (og bilag 1) for kolde afkast kan man se, at en sådan ændring vil betyde ændringer i skorstenshøjder fra 12-18 meter til 46 meter og opefter.

Man kan således risikere, at substitution af hensyn til arbejdsmiljøet medfører skærpede krav i forbindelse med afksthøjde for lugtrelaterede stoffer, idet der ved emission og beregning af skorstenshøjde skal tages hensyn til lugt – et hensyn der ikke indgår i forbindelse med arbejdsmiljøet.

5 Dataindsamling

Data for største produkter

For at få et billede af almindeligt anvendte blandingsfortynderes sammensætning og de indgående stoffers B-værdier har fire leverandører leveret data for de i Danmark mest solgte produkter i deres sortiment. Da der er tale om fire store leverandører, vurderes materialet at være repræsentativt for øvrige blandingsfortyndere. De her behandlede blandinger vurderes at have en andel på ca. 75% af markedet.

5.1 Dataform

Data er leveret i form af recepter med angivelse af som minimum navne og procentvis sammensætning af opløsningsmidler. For en dels vedkommende er ligeledes CAS-nummeret angivet, og da det er en éntydig definition af stofferne, er det valgt som indgangsparameter til øvrige data.

CAS-numre

Hvor navne i recepter ikke umiddelbart har kunnet relateres til et CAS-nummer, er leverandøren blevet bedt om at finde nummeret hos sin egen leverandør. Derved har vi sikret os, at de beskrevne blandingsfortyndere er veldefinerede.

Alle data er anonymiserede som f.eks. blanding 1 fra leverandør A.

5.2 B-værdier og lugttærskelværdier

Miljøstyrelsens B-værdiliste /3/ har dannet grundlag for fremskaffelse af de fleste B-værdier og klasseinddelingen. Listen er blevet indlæst i et Excel regneark og i et vist omfang justeret, hvad angår navne på stoffer. Hvor der har manglet B-værdier i /3/, er disse skønnet i samarbejde med Miljøstyrelsen blandt andet ud fra kendskabet til B-værdier for lignende stoffer. Disse værdier er tilføjet i regnearket.

Lugttærskelværdier er hovedsageligt hentet fra AEA Technology, Odour measurement and control – An update, 1994 /4/, der omfatter en gennemgang af lugttærskelværdier i litteraturen. Data er rapporteret med angivelse af deres kvalitet (pålidelighed), se herom i bilag 2.

Nogle lugttærskelværdier er skønnet ud fra kendskab til lugttærskelværdier for lignende stoffer, og få lugttærskelværdier er målt hos dk-TEKNIK med anvendelse af et lugtpanel.

Alle lugttærskelværdier er indsat i et regneark (bilag 3).

6 Bearbejdning af data

6.1 Opstilling af data og beregninger.

De data vi har modtaget fra leverandørerne, opstilles i regneark på følgende måde:

1. Ét regneark for hver fortynderblanding
2. Et samleark for alle fortynderblandingerne

Eksempler på disse to regneark ses i bilag 4 og 5.

Foruden disse regneark anvendes ovennævnte ark indeholdende Miljøstyrelsens B-værdiliste.

6.1.1 Regneark for hver fortynderblanding

I første række skrives den anonymiserede betegnelse for fortynderblandingen.

I kolonnen **CAS-nr.** indtastes stoffernes CAS-numre. Ved hjælp af en regnearksfunktion overføres stoffernes **Navne, Klasse, B-værdi** (og om denne er **Lugtrelateret**) fra Miljøstyrelsens B-værdiliste og lugttærsklen fra arket med **Lugttærskelværdier** og skrives i de respektive kolonner.

I kolonnen **Recept** indtastes den receptsammensætning, som leverandøren har oplyst.

*Beregning af
"spredningsfaktor"*

Der beregnes en relativ "**Spredningsfaktor**" for hvert stof som stoffets relative andel af opløsningsmidler divideret med dens B-værdi. Det er ikke en korrekt spredningsfaktor som beskrevet i /1, p. 42/, idet en kildestyrke ikke indgår. Det antages imidlertid, at alle stoffer i blandingen fordampes ved brugen og derfor emitterer i samme forhold som de findes i blandingen. Derfor er det relative forhold mellem "spredningsfaktorerne" korrekt.

Stoffet, der har den største "spredningsfaktor", benævnes dimensionerende stof. "Spredningsfaktoren" for denne anføres i rækken **Største "spredningsfaktor"**, CAS-nummeret i rækken **Dimensionerende stof** og B-værdien i rækken **B-værdi for dimensionerende stof**.

*Teoretisk beregnet
lugttærskelværdi*

Der beregnes en **Teoretisk lugttærskelværdi** med anvendelse af nedenstående formel.

$$\text{Teoretisk lugttærskelværdi} = \frac{G}{\frac{G_1}{B_1} + \frac{G_2}{B_2} + \dots + \frac{G_n}{B_n}} \text{ i mg/m}^3,$$

G er den samlede kildestyrke

$G_1, G_2 \dots G_n$ er kildestyrkerne for stof 1, 2 og n i mg/s
 $B_1, B_2 \dots B_n$ er lugttærskelværdierne for stofferne 1, 2 og n i mg/m³.

Denne beregning foretages ud fra den antagelse, at alle stoffers lugtbidrag kan adderes. Dette er således en regneteknisk metode, idet det ikke er dokumenteret, at forskellige stoffers lugtbidrag kan adderes.

Hvor der indgår vand i blandingerne, er den beregnede, teoretiske lugttærskelværdi beregnet for de organiske opløsningsmidler alene. Det er valgt således, da en emissionsmåling oftest foretages for indhold af organiske stoffer – enten som kulrørsmåling af enkeltstoffer eller som bestemmelse af Totalt Organisk Carbon.

6.1.2 Samleark for fortynderblandingerne

I samlearket listes alle de anvendte stoffer - sorteret efter klasse (I, II eller III) og inden for hver klasse efter stigende B-værdi – med alle relevante oplysninger, f.eks. **Navn**, **CAS-nr.** og procentvist indhold i hver enkelt blanding (kolonnerne **A-1**, **A-2** etc.).

I rækker under listen anføres den største "spredningsfaktor", det dimensionerende stof (navn, CAS-nummer og B-værdi) og beregnet, teoretiske lugttærskelværdi.

I kolonnen **Dimensionerende stof (antal gange)** angives, hvor mange gange et stof har udgjort det dimensionerende stof i en fortynderblanding, og det udtrykkes procentvist i forhold til antal betragtede fortynderblandinger i kolonnen **Dimensionerende stof (%)**.

6.2 Anvendelse af værdier i OML-beregninger

Der er flere muligheder for at vælge en "B-værdi" til sammenligning med resultatet af OML-spredningsmeteorologiske beregninger. Valget har betydning for hvilken emission, der skal måles på.

OML-beregninger

Hvis den hidtidige B-værdi anvendes, skal den relateres til total-emissionen af fortynder, d.v.s. samtlige stoffer. Dette gælder også, hvis den beregnede, teoretiske lugttærskelværdi anvendes. Hvis dimensionerende stofs B-værdi anvendes, skal den relateres til emissionen af dimensionerende stof.

Alternativt kan det dimensionerende stofs B-værdi anvendes og relateres til totalemissionen af opløsningsmidler. Under antagelsen at alle stofferne fordamper, kan indholdet af dimensionerende stof beregnes ved at multiplicere den totale emission med stoffets relative andel af blandingsfortynderen. Det udtrykkes som

$B\text{-værdi}_{\text{dimen.}} \text{ relateres til } Emission_{\text{total}} * \text{ relativ andel}_{\text{dimen.}}$

eller

$B\text{-værdi}_{\text{dimen.}} / \text{relativ andel}_{\text{dimen.}} \text{ relateres til } Emission_{\text{total}}$

Udgør et dimensionerende stof således 40% af blandingsfortynderen, skal dets B-værdi divideres med 0,4. Denne beregning er foretaget for alle blandinger i samlearket og anføres som korrigeret B-værdi.

7 Resultater

Der er indkommet data for 68 blandinger.

7.1 Grafisk afbildning af resultaterne

For at få det bedste overblik er de beregnede værdier afbildet på et kurveark (bilag 6). Arket viser for hver blanding B-værdien for dimensionerende stof, B-værdien for dimensionerende stof korrigeret for dets relative indhold og beregnet, teoretisk lugttærskelværdi. Da opfattelsen af lugt har været bestemmende for den nuværende B-værdi, har vi fundet det relevant at sortere resultaterne efter, om dimensionerende stof har en lugtrelateret B-værdi. Inden for hver af de to grupper er blandingerne ordnet efter stigende beregnet, teoretisk lugttærskelværdi.

Ét punkt er udelukket fra kurven, idet B-værdien for det dimensionerende stof er 1,0. Dette skyldes hensynet til kurvens udseende, som bliver noget sammenpresset for de resterende punkters vedkommende, hvis et punkt med abscisse 1,0 skal have plads. Derved sløres eventuelle tendenser i kurven.

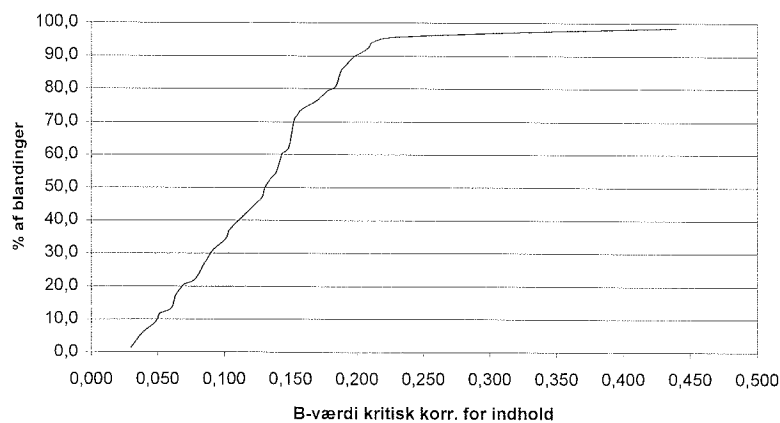
7.1.1 Tolkning af kurverne

B-værdier $\leq 0,1 \text{ mg/m}^3$

Alle B-værdier for det dimensionerende stof (undtagen ovennævnte ene værdi) er lavere end eller lig med $0,1 \text{ mg/m}^3$.

Kurven for B-værdi for dimensionerende stof korrigeret for dennes relative andel i blandingsfortynderen ligger i intervallet $0,038 \text{ mg/m}^3$ til $0,439 \text{ mg/m}^3$ med kun to værdier $>0,3 \text{ mg/m}^3$. Nedenstående figur illustrerer blandingerne procentvise fordeling på B-værdier korrigeret for indhold.

Figur 1 Kumuleret antal blandinger som funktion af B-værdi.



Værdierne kan opfattes som en anden måde at udtrykke blandingsens samlede B-værdi på, idet overholdelse af denne

værdi ved OML-beregninger på totalemissionen af opløsningsmidler vil sikre overholdelse af B-værdien for det dimensionerende stof.

*Lave beregnede, teoretiske
lugttærskelværdier*

Kurven for beregnede, teoretiske lugttærskelværdier ligger generelt meget lavt. Således er 63 værdier $\leq 0,1 \text{ mg/m}^3$. 46 af de 67 betragtede dimensionerende stoffer er lugtrelaterede.

Forløbet af disse to kurver kan begge sammenlignes med den pt. anvendte B-værdi på $0,3 \text{ mg/m}^3$. Begge sæt værdier kan anvendes som immissionsgrænse i en OML-beregning, og vil betyde en skærpelse af vilkårene.

B-værdierne for dimensionerende stoffer i sig selv kan kun anvendes, hvis der måles for indholdet af stoffet og foretages OML-beregninger for netop dette stof.

Hverken lugttærskelværdien eller B-værdi korrigeret for indhold vurderes at være optimal til fastsættelse af en generel B-værdi for blandingsfortyndere.

7.2 Skematisk oversigt over væsentligste resultater

Det er en lille gruppe af stoffer, der udgør de dimensionerende stoffer i de betragtede blandinger.

Tabel 1 Oversigt over dimensionerende stoffer

Navn	CAS-nummer	Klasse	B-værdi		Antal	%
Isopropanol	67-63-0	III	1	L	1	1,6
1-Methoxy-2-propanol	107-98-2	II	0,03	Æ	1	1,6
Solventnaphtha, middeltung alifati.	64742-88-7	II	0,1	F	1	1,6
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	112-34-5	III	0,02	Æ	2	3,2
2-Butoxyethanol	111-76-2	II	0,04	Æ	2	3,2
2-Propylenglycol-1-ethyletheracetat	54839-24-6	II	0,01	Æ	2	3,2
Methoxypropylacetat	108-65-6	I	0,01	Æ	9	14,3
n-Butylacetat	123-86-4	II	0,1	Æ	12	19,0
Solventnaphtha, let aromatisk	64742-95-6	II	0,03	F	13	20,6
Xylen	1330-20-7	II	0,1	F	20	31,7

Det ses af tabel 1, at i 85% af tilfældene er methoxypropylacetat, n-butylacetat, let aromatisk solventnaphtha eller xylen det dimensionerende stof.

Blandt de undersøgte stoffer er der flere, der er almindeligt anvendte. De ni mest anvendte er vist i tabel 2.

Tabel 2 Oversigt over mest anvendte stoffer

CAS-nr.	Navn	I antal blandinger
1330-20-7	Xylen	57
123-86-4	n-Butylacetat	42
71-36-3	n-Butanol	35
64742-95-6	Solventnaphtha (råolie), let aromatisk	30
107-98-2	1-Methoxy-2-propanol	25
108-65-6	Methoxypropylacetat	20
67-63-0	Isopropanol	17
78-83-1	Isobutanol	16
64-17-5	Ethanol	14

Blandingerne indeholder i gennemsnit ca. 2% klasse I-, 63% klasse II- og 35% klasse III-stoffer.

7.3 Inddeling af stofferne i grupper

Det er forsøgt at gruppere blandingerne efter forskellige kriterier, men der har ikke tegnet sig et éntydigt billede. Således kan blandingerne efter dk-TEKNIKs opfattelse ikke naturligt inddeles i et antal klasser. Blandt de mulige, undersøgte inddelingskriterier er blandingerens indhold af klasse II- h.h.v. klasse III-stoffer.

En anden overvejelse har været at gruppere blandingerne efter indhold af aromater, men da kun få af de indgående stoffer indeholder aromater, er denne gruppering opgivet.

I et blokdiagram i bilag 7 er de gennemsnitlige beregnede, teoretiske lugttærskelværdier og B-værdier for dimensionerende stof korrigeret for indhold vist for blandinger, der indeholder ét af følgende fire stoffer: methoxypropylacetat, n-butylacetat, let aromatisk solventnaphtha eller xylen. Desuden er tilsvarende værdier vist for blandinger, der indeholder enten butoxyethanol og butoxyethoxyethanol som dimensionerende stof, og for øvrige blandinger.

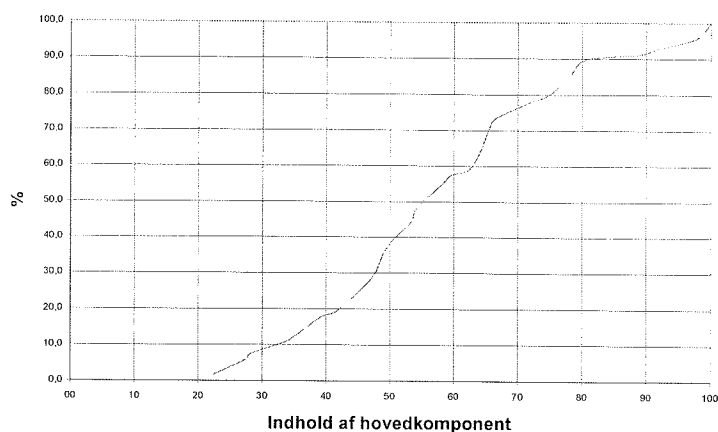
Diagrammet viser forskelle imellem grupperne, men det er tvivlsomt, om der er nogen værdi heri. En gruppeinddeling ud fra dimensionerende stof i en blanding er ikke éntydig ved vurderingen af blandingsfortyndere, idet man for at finde det dimensionerende stof skal foretage en beregning på recepten.

7.4 Definition af blandingsfortyndere

Den hidtidige definition af blandingsfortyndere er ikke tidssvarende, og der er behov for at lave en ny. Der er som tidligere nævnt ikke en naturlig inddeling af de undersøgte blandinger i grupper, men hvis der fremover skal være en fælles B-værdi for blandinger, der kan repræsenteres ved de undersøgte, skal fællestræk for disse danne grundlag for definitionen.

De undersøgte blandinger indeholder fra ét (tre ”blandinger”) til 12 stoffer. Hovedkomponenten udgør fra 22% til 100% på vægtbasis af de samlede organiske opløsningsmidler. I figur 2 illustreres blandingerne procentvis fordeling på indhold af hovedkomponent.

Figur 2 Kumuleret antal blandinger som funktion af indhold af hovedkomponent.



Det ses heraf, at i 90% af blandingerne udgør hovedkomponenten 80% på vægtbasis eller mindre af de samlede, organiske opløsningsmidler. I alle tilfælde udgør hovedkomponenten mere end 20% på vægtbasis af de samlede organiske opløsningsmidler.

Det ses af tabellerne 1 og 2, at såvel de dimensionerende som de mest anvendte stoffer alle findes i gruppen af kulbrinter, alkoholer, ethere og estere.

På denne baggrund foreslår dk-TEKNIK, at blandingsfortyndere defineres som **”blandinger af to eller flere organiske opløsningsmidler, der i det væsentlige er udvalgt fra gruppen af kulbrinter, alkoholer, ethere og estere, hvor hovedkomponenten ikke udgør mere end 80% på vægtbasis af de samlede organiske opløsningsmidler”**.

Denne definition udelukker fem af de undersøgte blandinger fra at kunne kaldes blandingsfortyndere, nemlig tre med kun ét stof og to, hvor hovedkomponenten udgør mere end 80% på vægtbasis af de samlede organiske opløsningsmidler.

8 Vurdering og konklusion

Af det forangående fremgår, at der ikke i det eksisterende materiale findes et grundlag for at fastsætte en generel B-værdi. En klasseinddeling er heller ikke nærliggende, da der ikke er et naturligt kriterium. Desuden risikerer et produkt at skulle over i en anden klasse, hvis mængdemæssigt væsentlige stoffer substitueres med andre med markant forskellige egenskaber. I det tilfælde er der en risiko for, at yderligere emissionsbegrænsning er nødvendig, eller at der vil opstå gener i omgivelserne.

De foreliggende resultater giver intet grundlag for at bibeholde den hidtidige B-værdi på $0,3 \text{ mg/m}^3$. Hvis en B-værdi skal estimeres som enten en beregnet, teoretisk lugttærskelværdi eller på grundlag af det dimensionerende stofs B-værdi korrigeret for indhold, opnås i langt de fleste tilfælde en lavere værdi end $0,3 \text{ mg/m}^3$.

Ved fastsættelse af den hidtidige B-værdi for blandingsfortyndere vurderede man, at det især var lugt, som var den kritiske effekt, og at lugttærsklen dengang blev vurderet at ligge på $0,3 \text{ mg/m}^3$. At lugt ofte er den kritiske effekt, er i god overensstemmelse med resultatet af denne undersøgelse, hvor 68% af de dimensionerende stoffers B-værdier er lugtrelaterede.

Der er imidlertid stor variation i de beregnede, teoretiske lugttærskelværdier for de undersøgte blandinger. Hvis værdierne er korrekte, vil et skift fra f.eks. xylen til det stærkt lugtende methoxypropylacetat ved beregning af skorstenshøjde medføre en betydeligt højere skorsten.

Basis for de beregnede, teoretiske lugttærskelværdier er som tidligere nævnt en række værdier for enkeltstoffer, der er bestemt med varierende præcision. Samtidig er der ingen sikker viden om, hvordan stofferne vil påvirke hinanden i blanding. Konsekvensen er, at vi ikke tør stole på de beregnede, teoretiske lugttærskelværdier.

9 anbefalinger

dk-TEKNIK foreslår, at der tilvejebringes større viden om relevante blandingsfortynderes lugt. Det kan gøres ved at udføre bestemmelse af lugttærskelværdi ved hjælp af et olfaktometer på et udvalgt antal blandinger repræsenterende såvel lave som høje beregnede, teoretiske lugttærskelværdier. Det vil også være relevant at undersøge effekten af en substitution som beskrevet i ovenstående eksempel.

Denne analyse vil give et bedre grundlag for at afgøre, om der kan fastsættes en generel B-værdi (eller evt. flere).

Alternativt kan man vælge at gå bort fra samlebegrebet "blandingsfortynder" og anvende B-værdien for det dimensionerende stof. Det kan være enten i form af selve værdien, som virksomhederne skal sikre overholdelse af gennem analyse for stoffet. Det kan også være i form af værdien korrigeret for indhold. Overholdelsen kan herefter sikres gennem analyse for totalindhold af organiske opløsningsmidler i emissionen.

dk-TEKNIK foreslår, at blandingsfortynder defineres som **"blandinger af to eller flere organiske opløsningsmidler der i det væsentlige er udvalgt fra gruppen af kulbrinter, alkoholer, ethere og estere, hvor hovedkomponenten ikke udgør mere end 80% på vægtbasis af de samlede, organiske opløsningsmidler"**.

10 Litteratur

Reference	Titel
/1/	Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 6, 1990 – Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
/2/	Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 2, 1978 – Begrænsning af luftforurening fra virksomheder, der emitterer cellulosefortyndere og andre blandingsfortyndere til luften.
/3/	Orientering fra Miljøstyrelsen, nr. 15, 1996 – B-værdier.
/4/	M. Woodfield, D. Hall: Odour measurement and control – An update, 1994, AEA Technology, National Environmental Technology Centre

11 Bilag

- 1 Nomogram til beregning af skorstenshøjder.
(kopi af p. 46 i Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 6, 1990)
- 2 Lugttærskelværdiers pålidelighed
(kopi af p. B2 i Odour measurement and control – An update)
- 3 Lugttærskelværdier (regneark fra undersøgelsen)
- 4 Eksempel på udfyldelse af regneark for én fortynderblanding
- 5 Samleregneark for alle fortynderblandinger
- 6 Kurve over beregnede, teoretiske lugttærskelværdier, B-værdi for dimensionerende stof og B-værdi for dimensionerende stof korrigeret for indhold for 67 fortynderblandinger
- 7 Blokdiagram til illustration af udvalgte dimensionerende stoffers effekt på beregnede, teoretiske lugttærskelværdier og B-værdi for dimensionerende stof korrigeret for indhold

Kolde afkast:

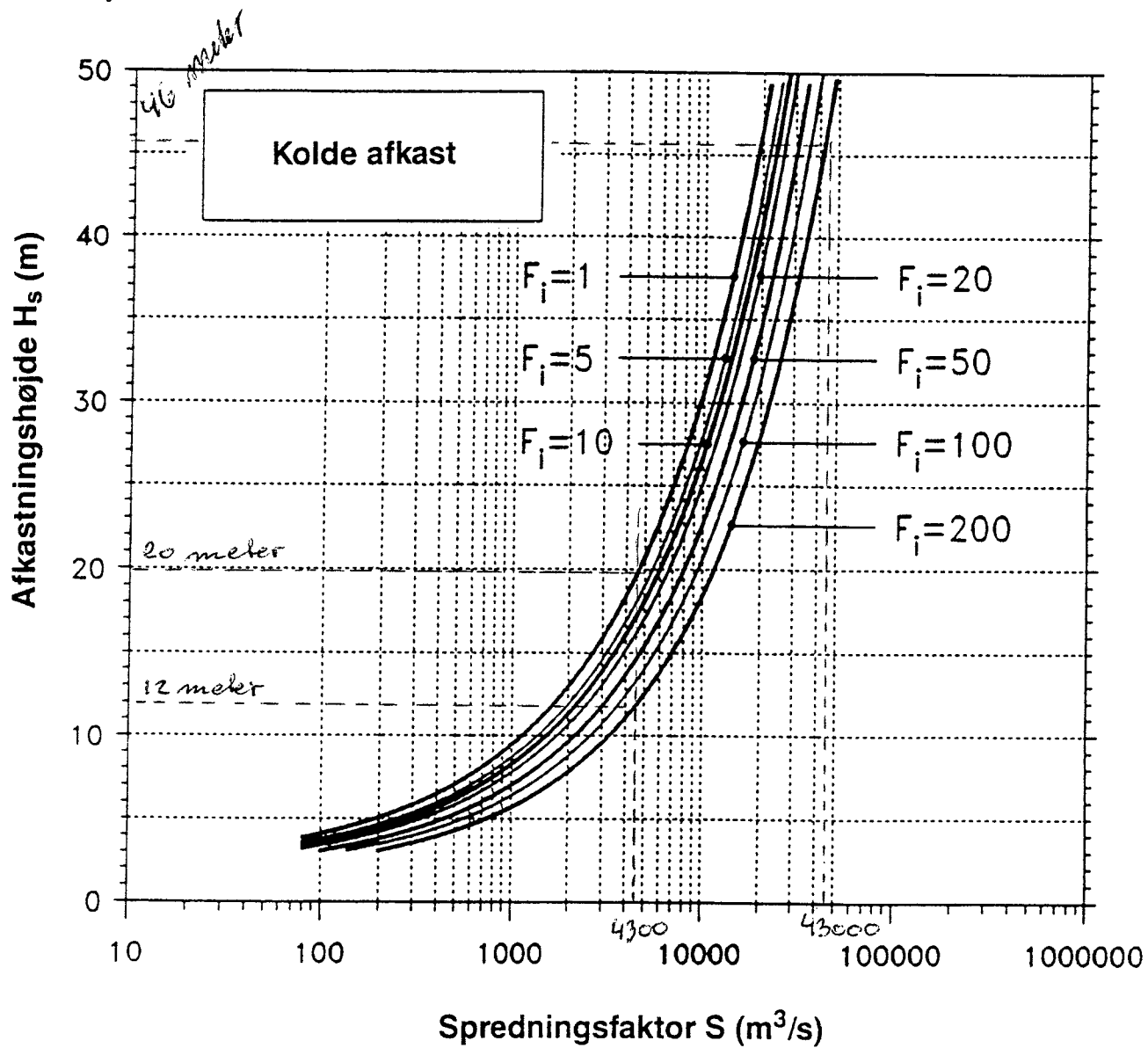


Fig. 5

ODOUR THRESHOLD DATA

Odour Threshold Data : Categories of Data Quality		
Table Number	Category Number	Method of Data Determination
Table 1	1	Warren Spring Laboratory's dynamic dilution olfactometer has been used and the value has been derived from a large data set (greater than 200 data points).
	2	Warren Spring Laboratory's dynamic dilution olfactometer has been used and the value has been derived from a small data set (less than 30 data points).
	3	A recognised dynamic dilution olfactometry technique has been used. The size of the data set from which the value was derived is unknown.
Table 2	4	An unknown type of dynamic dilution olfactometer has been used. The size of the data set from which the value was derived is also unknown.
	5	The data have been determined by another method.
	6	No method accompanied the published data.

Lugttærskler

	(mg/m ³)		
2-Butoxyethanol	0,0051	111-76-2	AEA 2
Methoxypropylacetat	0,0075	108-65-6	AEA 3
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	0,0092	112-34-5	AEA 3
1-Methoxy-2-propanol	0,0122	107-98-2	AEA 3
Isobutanol	0,036	78-83-1	AEA 6
3-Methoxy-n-butylacetat	0,044	4435-53-4	AEA 3
2-Butoxyethylacetat	0,045	112-07-2	AEA 3
Phenol	0,046	108-95-2	AEA 5
n-Butylacetat	0,047	123-86-4	AEA 3
Xylen	0,078	1330-20-7	AEA 2
Cyclohexanon	0,083	108-94-1	AEA 3
n-Butanol	0,09	71-36-3	AEA 1
2-Propylenglycol-1-ethyletheracetat	0,1	54839-24-6	dk-TEKNIK
1,6-Hexamethylendiisocyanat	0,1	822-06-0	dk-TEKNIK
Naphtha (råolie), hydrogenbehandlet let	0,2	64742-49-0	Ref. Lab. Rapport
Solventnaphtha (råolie), tung aromatisk.	0,2	64742-94-5	Ref. Lab. Rapport
Solventnaphtha (råolie), let aromatisk	0,2	64742-95-6	Ref. Lab. Rapport
Ethanol	0,28	64-17-5	AEA 2
Ethylbenzen	0,3	100-41-4	dk-TEKNIK
Formaldehyd	0,49	50-00-0	AEA 5
Methylisobutylketon	0,54	108-10-1	AEA 3
Toluen	0,644	108-88-3	AEA 2
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	0,95	111-90-0	AEA 6
Naphtha (råolie), tung alkylat	1	64741-65-7	Ref. Lab rapport
Naphtha (råolie), hydrogenbehandlet tung	1	64742-48-9	Ref. Lab rapport
n-propanol	2	71-23-8	AEA 5
Ethylacetat	2,41	141-78-6	AEA 2
sec-Butanol	3,3	78-92-2	AEA 3
Isopropanol	3,8	67-63-0	AEA 6
Methanol	4	67-56-1	AEA 5
Acetone	13,9	67-64-1	AEA 2
Benzylalkohol	0,1	100-51-6	Skønnet
1-methyl-4-(1-methylvinyl)cyclohexen	0,1	138-86-3	Skønnet
1-(2-Methoxy-1-methylethoxy)-2-propanol	0,1	34590-94-8	Skønnet
2-Propylenglycol-1-n-buthylether	0,1	5131-66-8	Skønnet
Naphtha (råolie), hydroafsvovlet tung	0,1	64742-82-1	Skønnet
Solventnaphtha (råolie), middeltung aliphatisk	0,1	64742-88-7	Skønnet
Solventnaphtha (råolie), let aliphatisk	0,1	64742-89-8	Skønnet
Hydroxyeddikesyre- n-butylester	0,1	7397-62-8	Skønnet
Ethyl-3-ethoxypropionat	0,1	763-69-9	Skønnet
2-Butoxy-1-methylethylacetat	0,1	85409-76-3	Skønnet
N-Methyl-2-pyrrolidon	0,1	872-50-4	Skønnet
Methylbenzylalkohol	0,1	98-85-1	Skønnet
Mineralsk terpentin (kogeinterval 149-204o)	0,2	8052-41-3	Ref. Lab. Rapport
Ethoxypropylacetat	0,0075	98516-30-4	Skønnet
Vand	1000	Vand	Skønnet

Samleark for alle fortynderblandinger

Antal fortynderblandinger i undersøgelsen		68			
Navn	CAS-nr.	Klasse	B-værdi (mg/m ³)	Lugt	
				Relateret	Tærskel
Methoxypropylacetat	108-65-6	I	0,01	JA	0,0075
Ethoxypropylacetat	98516-30-4	I	0,01	JA	0,0075
Phenol	108-95-2	I	0,02		0,046
2-Propylenglycol-1-ethyletheracetat	54839-24-6	II	0,01	JA	0,1
1-Methoxy-2-propanol	107-98-2	II	0,03	JA	0,0122
2-Butoxyethanol	111-76-2	II	0,04	JA	0,0051
Solventnaphta (råolie), tung aromatisk.	64742-94-5	II	0,05		0,2
Benzylalkohol	100-51-6	II	0,1		0,1
Cyclohexanon	108-94-1	II	0,1		0,083
2-Butoxyethylacetat	112-07-2	II	0,1	JA	0,045
n-Butylacetat	123-86-4	II	0,1	JA	0,047
Xylen	1330-20-7	II	0,1		0,078
Ethyl-3-ethoxypropionat	763-69-9	II	0,1		0,1
2-Butoxy-1-methylethylacetat	85409-76-3	II	0,1		0,1
Methylisobutylketon	108-10-1	II	0,2		0,54
1-methyl-4-(1-methylvinyl)cyclohexen	138-86-3	II	0,05		0,1
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	112-34-5	III	0,02	JA	0,0092
Solventnaphta (råolie), let aromatisk	64742-95-6	III	0,03	JA	0,2
3-Methoxy-n-butylacetat	4435-53-4	III	0,2		0,044
Naphta (råolie), hydroafsvovlet tung	64742-82-1	III	0,2		0,1
Solventnaphta (råolie), middeltung alifatisk	64742-88-7	III	0,2		0,1
n-Butanol	71-36-3	III	0,2		0,09
N-Methyl-2-pyrrolidon	872-50-4	III	0,3		0,1
Methylbenzylalkohol	98-85-1	III	0,3		0,1
Toluen	108-88-3	III	0,4		0,644
2-Propylenglycol-1-n-buthylether	5131-66-8	III	0,4		0,1
Isobutanol	78-83-1	III	0,4		0,036
Ethylbenzen	100-41-4	III	0,5		0,3
sec-Butanol	78-92-2	III	0,7		3,3
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	111-90-0	III	1		0,95
Ethylacetat	141-78-6	III	1	JA	2,41
1-(2-Methoxy-1-methylethoxy)-2-propanol	34590-94-8	III	1		0,1
Naphta (råolie), tung alkylat	64741-65-7	III	1		1
Naphta (råolie), hydrogenbehandlet tung	64742-48-9	III	1		1
Naphta (råolie), hydrogenbehandlet let	64742-49-0	III	1	JA	0,2
Solventnaphta (råolie), let alifatisk	64742-89-8	III	1		0,1
Isopropanol	67-63-0	III	1		3,8
n-propanol	71-23-8	III	1		2
Hydroxyeddikesyre- n-butylester	7397-62-8	III	1		0,1
Ethanol	64-17-5	III	5		0,28
		Største	Mindste	Middel	
B-værdi for dimensionerende stof		1	0,01	0,078676	
Teoretisk lugttærskel		0,891765	0,007533	0,076778	
B-værdi dimensionerende stof korr. for indhold		1,26087	0,03	0,147917	

Ægte/ Latent/ Fortynder	Dimensionerende stof (antal)	(%)	C-10	A-6	B-12	B-10	C-11	B-1	C-16	A-10
Æ	9	13,2	14,5	12,2		8	3,3	4		1,5
Æ										
F										
Æ	2	2,9							1,3	
Æ	1	1,5			9					0,7
Æ	3	4,4					0,5		2,2	
HA										
La										
Æ										
Æ										
Æ	14	20,6	10	40,8		4	6,9	4	1,1	4,9
F	20	29,4	12,2	10	5	4	9,9	19	24,6	0,6
Æ										
Æ										
Æ										
Æ	2	2,9								
HA	15	22,1	15,2		2	22	9,5		1	
Æ										
F										
F	1	1,5								
La								6	1,1	7,3
La										
F										
Æ										
La									2,7	2
F			3,4							
La										
La										
Æ			0,1							
Æ										
F										
F										
F										
F										
La	1	1,5			2				0,2	
La										
Æ										
La					5					
			0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,1	0,1
			0,0232	0,024	0,0277	0,0289	0,035	0,0355	0,0391	0,0423
			0,0382	0,0516	0,06	0,0475	0,0912	0,0825	0,139	0,1247

B-17	A-1	A-16	A-7	A-4	A-11	B-3	B-8	A-9	A-14	A-18	D-1
	(% w/w)										
	0,7	1,7	0,6	3,8						2	
											0,1
4	0,7	5,7	0,7	4,2	3,9	3	3	0,2	6,7		
					5,3			5,2			
		1,1									
2	35,2	21	40,5	11,7		3	3		32,1		17,1
19	0,7	0,6	1			21	22		1,9	30,9	8,6
					1,5			2,6			
											2,9
4	7,6	2,3	7,3	8,6		5	5		1,1	9,8	0,7
					1						
	2,5		2							1	31,1
		1,5		5,8					12,8		
					0,4						
		7,4		7,6					6,7		
											14,6
		14,7		15,3					6,3		
0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,04	0,1	0,1	0,04	0,1	0,1	0,1
0,044	0,0446	0,0447	0,0454	0,0454	0,0087	0,0504	0,051	0,0075	0,0521	0,0547	0,0548
0,1526	0,1347	0,1967	0,1286	0,1097	0,0913	0,1524	0,15	0,0615	0,191	0,1414	0,4392

D-4	A-2	D-9	A-20	C-12	C-5	A-13	D-7	C-7	D-5	D-2	D-3
					2,5		1				
	0,7			2,6		0,5		1,8		1,3	3,5
				9,5							
					0,8						
1,8		7					1,6		4,5	0,7	0,5
49	34,9	27,6	15	5		44,6	12,2		26,5	27	22,1
7,8	2,1	12,2	11	21,3	42,7	2,2	3,1	18,6	11	12,8	3,8
		2,7							2,7		
								2,4			
2,4							0,1				
		8,2		1,6	4,5		17,1	4,4	11,8	13,5	11,3
										0,5	
1,2											
4,9	4,4			1,5				4,3		0,4	0,3
			2								
				0,7							
0,7				1,3		2,7		3,2			
								0,2			
	4					2,3					
2											
							0,3				
						6					
10,3											
	3,6				2,5	7,8					
3,1											
0,1	3,3					5,6					
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,03	0,1	0,03	0,03	0,03
0,0576	0,0595	0,0597	0,0604	0,0615	0,0619	0,0626	0,063	0,0632	0,0634	0,0661	0,0664
0,1698	0,1424	0,2091	0,1867	0,2042	0,1241	0,1482	0,0625	0,1866	0,1436	0,1249	0,1102

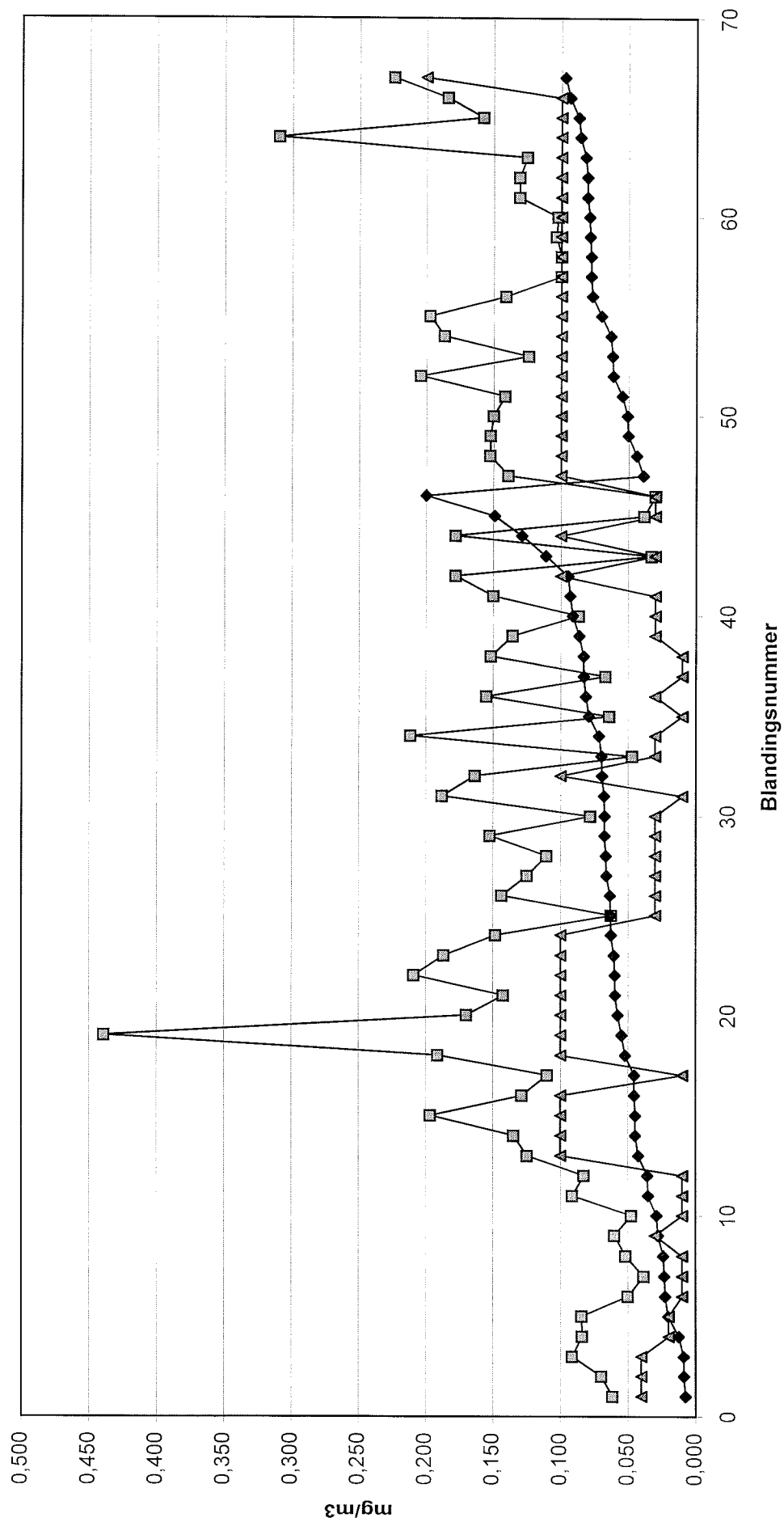
C-14	B-14	A-12	A-15	D-8	C-13	C-17	B-2	B-19	B-4	B-5	D-6
		3,4		0,8 0,7							
1,4	2	0,5				0,8 1,4					
4						3,5					4,3
	8	19,3	47,1	10,9		4,5	2				
23,3	8	2,6	1,8	2,7	29,6	18,8	22	41	60	57	
						1,4					
8,8	15			26,7	1,6	6,2					
						12					
0,4	6	1,1			12,3	7,6	7			2	1,5 1
0,4						0,4					
6,4					1,5	0,5					
		9,1									
											0,7
		18,6	21,6								
		9,3	6,5								
		9,5	2,1								
0,03	0,03	0,01	0,1	0,03	0,1	0,03	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04
0,0674	0,0674	0,0677	0,0692	0,0697	0,0703	0,0716	0,077	0,078	0,078	0,0786	0,0086
0,1524	0,078	0,1879	0,1635	0,047	0,1973	0,2115	0,1409	0,1	0,1	0,1035	0,0698

C-9	B-18	B-9	B-15	C-15	A-8	C-4	C-8	A-3	C-6	C-19	C-3
0,2				0,1				2,9			
9							6,4			3,5	
				1,4	0,3				1,3		
					2,1						
				0,5						6,5	
						0,5					
										0,6	
9,9				0,5			3,3	9,5	4	11	
26,7	42	13	13	18,6		45	27,6	1,1	18,4	9,1	27,4
					3,9						
						2,1					
11,7	1			7,1			5,4			11	
							10,5				14,4
		4	4	0,6		0,3		8,8	4,3	8	
									2,4		
				0,4					0,3		
				0,5					8,9		
				1							
				5,5							
								11			
					0,4						
				0,5				10,7	17,4		1,4
								21	8,5		
0,01	0,1	0,1	0,1	0,03	0,02	0,1	0,01	0,01	0,1	0,03	0,1
0,079	0,0791	0,0805	0,0805	0,0813	0,0124	0,0819	0,0829	0,083	0,0857	0,0864	0,0872
0,0639	0,1024	0,1308	0,1308	0,1551	0,0838	0,1251	0,0667	0,1517	0,3098	0,1355	0,1577

C-18	A-19	B-6	C-2	A-5	B-20	B-7	A-17	C-1	B-13	B-16	B-11
	3,2					1					
3,5											
1,4				0,8							
6,5							1				
0,6											
1	7,3			27,2				20,5			
10,3		50	22,7		4	2			12		
							1,2				
							2,8				
17,2		20	1,3			33			43	100	
	5,5										
			16,3								
					33						
8,3		30									
											6
0,4							6,8				
0,5											
								14,5			
				14,2							
			1,5	6,2							23
								1,5			
				29,2				41,5			7
0,03	0,01	0,03	0,1	0,1	0,2	0,03	0,02	0,1	0,03	0,03	1
0,0912	0,0226	0,0931	0,0935	0,0945	0,097	0,1111	0,0203	0,1288	0,1491	0,2	0,8918
0,0867	0,05	0,15	0,1841	0,1779	0,2242	0,0327	0,0843	0,178	0,0384	0,03	1,2609

Værdier for 67 blandinger, der kan anvendes som B-værdier

—■— B-værdi dimensionerende - korr. —◆— Lugttærskler —▲— B-værdi dimensionerende



Gennemsnit af værdier, der kan anvendes som B-værdi, grupperet efter dimensionerende stof

