

Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften

Titel	Syntetiske olier til skære- og smøreolier
Undertitel	Kulbrinteolier og esterolier
Forfatter(e)	Arne Oxbøl
Arbejdet udført, år	2020
Udgivelsesdato	April 2024
Revideret, dato	-

Referencelaboratoriets rapporter og notater er udarbejdet som baggrundsinformation for Miljøstyrelsen eller som fagligt input til en problemstilling inden for Referencelaboratoriets fagområde.

Kun hvis det specifikt fremgår af rapporten, er indholdet udtryk for Miljøstyrelsens holdning.

Miljøstyrelsen beslutter på baggrund af rapportens indhold, om det er påkrævet med ændringer i vejledninger og bekendtgørelser.

Indholdsfortegnelse

1	Indledning og formål	2
2	Hvad er syntetisk olie?	2
2.1	Syntetisk olie på basis af råolie.....	2
2.2	Esterolier	3
3	Grænseværdier	3
4	Fordele ved anvendelse af syntetisk olie	4
5	Anbefalinger	5
6	Referencer	5

1 Indledning og formål

Anvendelsen af syntetisk olie som erstatning for mineralsk olie i bl.a. køle- og smøremidler er stigende. Det er derfor relevant at se på, om de miljømæssige konsekvenser af olietågeudledningen hos bl.a. metalbearbejdende virksomheder ændres ved det ændrede forbrugsmønster.

Der er emissionsgrænseværdi og B-værdi for mineralsk olie, men der er ikke tilsvarende værdier for syntetisk olie. Referencelaboratoriet har i et svar i svartjenesten vurderet, at B-værdien for vegetabilsk olie kan anvendes for syntetisk olie, der ikke indeholder PAH'er. Der er behov for at undersøge, om Referencelaboratoriets svar skal fastholdes ved revision af Luftvejledningen, idet konkret viden om syntetisk olie bør fremskaffes. I referencelaboratoriets database over svartjenesten er følgende tilføjet i svaret: *I forbindelse med revision af Luftvejledningen i 2020 overvejer Miljøstyrelsen om denne vurdering skal fastholdes eller ændres.*

MEL-14 /1/ skal revideres, og der er derfor anledning til at beskrive, hvad syntetiske olier helt præcist dækker over, og om oliernes kemi giver anledning til overvejelser af analysedelen af MEL-14. MEL-14 beskriver bestemmelse af emission af olieaerosoler fra virksomheder.

2 Hvad er syntetisk olie?

2.1 Syntetisk olie på basis af råolie

Der findes principielt to forskellige fremstillingsmetoder for syntetisk olie på basis af råolie /3/.

Den ene fremstillingsform er polymerisering af decen, en kulbrinte med ti kulstofatomer og en dobbeltbinding. Polymeriseringen sker på dobbeltbindingen, der sidder i alfa-position på decenen, og der sættes oftest to, tre eller fire decen-molekyler sammen. Derved opnås en meget ren, ligekædet olie med 20, 30 eller 40 kulstofatomer. Disse produkter er kendt som PAO'er – polyalphaolefiner /3/ og er nok de mest udbredte syntetiske olier /4/.

Den anden fremstillingsform raffinering af råolie til fremstilling af en vokstype efterfulgt af hydrokrakning og endnu en raffinering. Hydrokrakning udføres ved at tilføre hydrogen under højt tryk. Voksen bliver derved knækket til mindre kæder. Denne olietype er mere forgrenet end den polymeriserede decen, som er helt ligekædet, og den kan ikke laves fuldstændig ens fra gang til gang. Den er imidlertid lige så ren som polydecen.

I miljømæssig sammenhæng er begge de to syntetiske olier således meget rene, i praksis indeholder de ikke urenheder og dermed heller ikke PAH'er. Mineralske olier skal leve op til et minimumskrav til indhold af DMSO-ekstraherbart materiale. Ved denne metode bestemmes indholdet af forbindelser med tre eller flere konjugerede aromatiske ringe /5/, herunder de 15 PAH'er, som bestemmes ved emissionsmålinger. Minimumskravet er 3%. Det kan i nogle tilfælde overholdes med god margen /5/. Det er ikke undersøgt, om dette gælder generelt. Syntetiske oliers indhold af DMSO-ekstrakt er i praksis 0% /3/.

De syntetiske olier på råoliebasis er kemisk set omfattet af definitionen på mineralske olier, og da MEL-14 beskriver analyse af kulbrinter med fra 14 til 40 kulstofatomer, giver sammensætningen af de syntetiske olier på råoliebasis ikke anledning til at ændre på analysebeskrivelsen.

Forslag til beskrivelse i B-værdivejledningen af alle olier på råoliebasis.

Olierne benævnes i listen "Råoliebaserede C₁₄-C₄₀-olier" og beskrives i et tekstafsnit således: Mineralske olier omfatter raffineret råolie, raffineret og hydrokrakket råolie og polyolefiner på basis af α -decen. De er karakteriseret ved at have fra 14 til 40 kulstofatomer.

2.2 Esterolier

En anden type syntetiske olier er esterolier, der er forestrede, langkædede fedtsyreblandinger (typisk C₁₄ til C₂₀ f.eks. oliesyre, C_{18:1}). Fedtsyreblandingerne kan stamme fra en vegetabilsk eller en animalsk kilde og kan i princippet være ens uanset oprindelse. Der kan være forskelle, og generelt indeholder animalsk fedtstof flere mættede fedtsyrer (f.eks. stearinsyre C_{18:0}), hvor vegetabilsk fedtstof indeholder flere umættede fedtsyrer (f.eks. oliesyre C_{18:1} med én dobbeltbinding). Forskellene har ikke relation til miljømæssige forhold, men til tekniske forhold.

Esterolier vurderes ud fra et miljømæssigt synspunkt at være ønskværdige i smøre- og skæreolier i forhold til olier på råoliebasis. De har en højere nedbrydelighed ved spild til miljøet, ligesom de har ligheder med de fødevarer, mennesker indtager /3/. Esterolier indeholder en biologisk nedbrydelig esterbinding typisk til en methylgruppe. I de fedtstoffer, som olierne er dannet af, er der tale om esterbindinger til glycerol – fedtstoffer er typisk triglycerider.

Esterolier kan ikke bestemmes efter samme analysemetode som mineralske olier. Hvis de skal bestemmes specifikt, dvs. mængden af kun esterolier, skal der udvikles en analysemetode til formålet. Referencelaboratoriet foreslår imidlertid at lave en konservativ bestemmelse, hvor det antages, at alt opsamlet olie er esterolie. Den konservative bestemmelse omfatter før- og eftervejning af filteret, hvorpå olien er opsamlet. Differensen antages at skyldes esterolie. Dette er en konservativ bestemmelse. Referencelaboratoriet er i gang med en revision af metodebladet, hvor denne analysemetode beskrives.

Forslag til beskrivelse i B-værdivejledningen af alle olier på fedtsyrebasis.

Olierne benævnes i listen "Vegetabilsk og animalske esterolier" og beskrives i et tekstafsnit således: Esterolier er forestrede, langkædede fedtsyreblandinger (typisk C₁₄- til C₂₀-fedtsyrer). Fedtsyreblandingerne kan stamme fra en vegetabilsk eller en animalsk kilde

3 Grænseværdier

I det følgende forudsættes det, at grænseværdier for olieaerosoler udelukkende begrundes i selve oliernes bestanddele. Evt. additiver, som er tilsat til køle- og smøremidler eller andre produkter, der kan give anledning til aerosoler, reguleres for sig selv og er uvedkommende for reguleringen af olieaerosoler.

Et muligt indhold af PAH i traditionel mineralsk olie er den væsentligste årsag til, at B-værdien for mineralsk olietåge blev fastsat til 0,003 mg/m³ oprindeligt gældende for både aerosol- og dampfase. Emissionsgrænseværdien var fastsat til 1 mg/m³.

I et tidligere notat for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium /5/ er der imidlertid redegjort for, at med oliernes meget klare overholdelse af kravet til DMSO-ekstrakt, er der ingen risiko for, at koncentrationer af PAH'er (benz-a-pyrenækvivalenter) er i nærheden af grænseværdierne. Det anføres at "en meget konserva-

tiv betragtning viser, at overholdelse af emissionsgrænseværdien på 1 mg/m³ for olietåge sikrer overholdelse af emissionsgrænseværdien for PAH". Et muligt indhold af PAH er dermed ikke et væsentligt argument for fastsættelse af B-værdien. Deri ligger implicit, at det primært er aerosol -"formen", der er bestemmende for vurderingen af risiko for sundheden. Det førte til en anbefaling om, at begge grænseværdier fastholdes (hhv. 0,003 mg/m³ og 1 mg/m³), men nu kun for aerosoldelen /5/. Grænseværdien afspejler derved vurderingen af det partikulære som den primære risikofaktor, og det er meget lettere for virksomheden at overholde grænseværdien.

Miljøstyrelsen har efterfølgende fastsat, at grænseværdierne kun gælder for aerosoldelen.

Med det partikulære som hovedargument for grænseværdifastsættelsen kan det principielt diskuteres, om grænseværdien for syntetisk, vegetabilsk olietåge skal være lavere end for mineralisk olie, hvilket er tilfældet. Referencelaboratoriet har ikke toksikologisk viden til at afgøre dette, men den biologiske nedbrydelighed, som er nævnt i afsnit 2.2, må anses for at være et væsentligt argument. Det er uden for dette notats problemstilling at gå dybere ind i baggrunden for fastsættelsen af grænseværdier for vegetabilsk olie.

Syntetiske mineralolier indeholder ikke PAH'er, men de er stadig langkædede kulbrinter og adskiller sig principielt ikke kemisk fra traditionel mineralolie. De er dog som nævnt i afsnit 2.1 designet til større ensartethed og ønskede kædelængder. Denne ensartethed og design er ikke argument for at ændre på grænseværdierne.

Ovenstående kan sammenfattes således, at det afgørende for en skelnen mellem mineralske olier og esterolier er, at mineralske olier er baseret på råolie og, at esterolier er baseret på biologisk materiale. Det kan ligeledes uddrages af ovenstående, at der ikke bør skelnes mellem traditionel og syntetisk mineralolie, ligesom der ikke bør skelnes mellem esterolier af vegetabilsk hhv. animalsk oprindelse.

4 Fordele ved anvendelse af syntetisk olie

Formålet med at fremstille og anvende syntetisk olie på råoliebasis er, at oliens egenskaber kan designes til specielle formål og, at olierne generelt bliver mere ensartede og dermed lettere at formulere i de respektive produkter.

Brugerne af produkter med syntetiske olier på råoliebasis vælger disse af produktionsmæssige årsager, fordi produkterne kan gøre noget godt for virksomheden /3/. Produkterne er dyrere end tilsvarende mineralolieprodukter, hvorfor der primært skal opnås en produktfordel ved brugen af dem.

Miljømæssigt er der ingen fordele ved syntetiske olier på råoliebasis, når det drejer sig om nedbrydelighed i natur og mennesker. De består kemisk set af de samme langkædede kulstofforbindelser, som nedbrydes langsomt i biologiske systemer.

Hvis emissionsgrænseværdi og B-værdi er højere end for traditionelle mineralolier, er der teoretisk set en fordel i, at det lettere og dermed billigere at overholde grænseværdierne. Erfaringsmæssigt har de færreste virksomheder problemer med at overholde grænseværdierne efter, at disse er ændret til kun at omfatte aerosoldelen /6/.

Formålet med at fremstille og anvende esterolier på vegetabilsk eller animalsk basis antages primært at være miljømæssigt begrundet. Brugerne ønsker at beskytte miljøet, og samtidig er grænseværdierne højere,

hvilket kan give en fordel i overholdelse af disse. Det antages imidlertid, at systemer til luftrensning ved metalbearbejdende maskiner er uafhængige af anvendelse af esterolier contra olier på råoliebasis, hvorfor denne fordel næppe er afgørende for valget.

5 anbefalinger

Referencelaboratoriet anbefaler,

- at navnet på mineralske olietåger i B-værdilisten præciseres til "Råoliebaserede C₁₄-C₄₀-olier"
- at betegnelsen også omfatter syntetiske olier på råoliebasis
- at såvel emissionsgrænseværdien som B-værdien for mineralske olietåger videreføres til råoliebaserede C₁₄-C₄₀-olier
- at dokumentation for overholdelse for begge typer skal ske for aerosoldelen som beskrevet i MEL-14 /1/.
- at "Vegetabilsk olie" i B-værdilisten beskrives som "Vegetabiliske og animalske esterolier"
- at såvel emissionsgrænseværdien som B-værdien for vegetabilsk olie videreføres til vegetabiliske og animalske esterolier
- at dokumentation for overholdelse for esterolier skal ske for aerosoldelen
- at koncentration af vegetabiliske og animalske esterolier bestemmes ved opsamling på et filter og differensvejning af filteret (samme metode som anvendes til støvmåling).
- at MEL-14 ændres til også at omfatte bestemmelse af esterolier

6 Referencer

- /1/ Miljøstyrelsens metodeblad, MEL-14: Bestemmelse af koncentrationen af mineralsk olie (olieaerosoler) i strømmende gas, 2007
- /2/ <https://www.mobil1.dk/hvad-er-syntetisk-smoeremiddel.aspx?p=2>
- /3/ Mogens Bjeldbak-Olesen, Langholt Handelselskab ApS
- /4/ <https://www.machinerylubrication.com/Read/31106/polyalphaolefin-pao-lubricants>
- /5/ Miljøstyrelsens Referencelaboratoriums Rapport 37: Beskrivelse af mineralske olier – indhold og anvendelser, 2007
- /6/ Miljøstyrelsens Referencelaboratoriums Rapport 32: Vurdering af emissionsgrænser for mineralsk olie – som aerosoler og på gasform, 2005 suppleret med FORCE Technology kunderelaterede erfaringer