

Miljøstyrelsen

Bestemmelse af blandingsfortynderes lugttærskelværdier

December 1999

dk-RAPPORT 15.600

AOX/LRI
3. marts 2000

Miljøstyrelsen

Bestemmelse af blandingsfortynderes lugttærskelværdier

December 1999

Vor sagsansvarlig: Arne Oxbøl

dk-RAPPORT 15.600



INDHOLDSFORTEGNELSE

0. RESUME
1. INDLEDNING
2. MÅLINGERNES UDFØRELSE
3. RESULTATER
4. MÅLEUSIKKERHED
5. VURDERING AF RESULTATER
6. ANBEFALING
7. REFERENCER
8. BILAGSOVERSIGT

0. RESUMÉ

dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ har på foranledning af hr. Poul Bo Larsen, Miljøstyrelsen, foretaget lugttærskelbestemmelse på 9 udvalgte blandingsfortyndere. Bestemmelsen er udført ved olfaktometrisk analyse og viser, at blandingsfortynderes lugttærskelværdi generelt er højere, end teoretiske beregninger viser. Således er det geometriske gennemsnit for målte, ukorrigerede værdier 2,9 gange højere end det tilsvarende gennemsnit for beregnede værdier.

Resultaterne viser også, at der er statistisk signifikant forskel på de enkelte blandingsfortynderes lugttærskelværdi.

Det geometriske gennemsnit for målte, ukorrigerede lugttærskelværdier er $0,11 \text{ mg/m}^3$ ($0,038/0,19 \text{ mg/m}^3$). Værdier korrigeret for panelisternes følsomhedsfaktor er $0,18 \text{ mg/m}^3$ ($0,060/0,33 \text{ mg/m}^3$).

Substitution af xylene med methoxypropylacetat har i tre blandinger givet en tydeligt mindre lugttærskelværdi (stærkere lugt).

På grundlag af resultaterne foreslår dk-TEKNIK, at B-værdien for blandingsfortyndere fremover fastsættes til $0,150 \text{ mg/m}^3$.

dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ

Afd. for Luftforurening

Februar 2000



Arne Oxbøl
Sagsansvarlig



Karsten Boholt
Kvalitetssikring



1. INDLEDNING

I forbindelse med Miljøstyrelsens projekt "Udredning vedrørende anvendelse og sammensætning af blandingsfortyndere", der nu er afsluttet, har Miljøstyrelsen ønsket at få udført olfaktometrisk analyse af udvalgte blandingsfortyndere. I udredningsprojektet er blandingerens teoretiske lugttærskelværdier beregnet på baggrund af de indgående opløsningsmidlers lugttærskelværdier. De beregnede lugttærskelværdier er i området 0,008 mg/m³ til 0,20 mg/m³.

Det er endvidere diskuteret, hvilken betydning det har at substituere enkelte opløsningsmidler med andre, f.eks. af hensyn til arbejdsmiljøet. En mulig substitution er af xylen med methoxypropylacetat, der er mere arbejdsmiljøvenligt, men har en væsentligt lavere lugttærskelværdi.

1.1 Formål

Målingerne, der er beskrevet i nærværende rapport, skal danne baggrund for en vurdering af, om de teoretisk beregnede lugttærskelværdier for de undersøgte blandingsfortyndere er i overensstemmelse med reelle, målte værdier.

Det skal endvidere undersøges, hvorvidt en substitution med et stærkere lugtende stof har betydelig effekt på blandingens lugttærskelværdi.

De målte værdier skal danne baggrund for vurdering af, om blandingsfortyndere kan tildeles en fælles B-værdi.

2. MÅLINGERNES UDFØRELSE

For at belyse det første af disse to aspekter er der udvalgt seks blandinger, der repræsenterer hele intervallet af teoretisk beregnede lugttærskelværdier. På bilag 14 ses en kurve over de beregnede lugttærskelværdier for samtlige blandinger (på nær én med en meget høj, beregnet lugttærskelværdi), der er undersøgt i ovennævnte projekt, og de udvalgte seks blandinger er markeret med en cirkel. Blandingerne er valgt dels således, at de repræsenterer såvel lave, middelhøje som høje lugttærskelværdier. Det dimensionerende stof i fem af blandingerne har lugtrelateret B-værdi.

Desuden indeholder de seks blandinger (9% af samtlige undersøgte blandinger) 15 af de indgående stoffer (38% af samtlige stoffer i de undersøgte blandinger). Af disse er de otte dimensionerende stof i 65 af de undersøgte 68 blandinger. Kun to dimensionerende stoffer (2-propylenglycol-1-ethyletheracetat og solventnaphtha, middeltung alifatisk) er ikke repræsenteret.

For at belyse det andet aspekt er der i tre af de udvalgte blandinger foretaget substitution af xylen med methoxypropylacetat.

2.1 Fremstilling af prøver

De 9 blandinger er leveret af Kirsten Stær, Akzo Nobel. I det følgende omtales de med det nummer, de er tildelt i rapporten for udredningsprojektet. Med et "a" efter nummeret beteg-

nes blandinger, hvori der er foretaget substitution. De 9 blandingers sammensætning ses på bilagene 5-12.

For hver blanding fremstilles to luftprøver (til dobbeltbestemmelse) med varierende koncentrationer i lugtposer af Tedlar på følgende måde:

Til en lugtpose doseres med kalibreret 5-liter sprøjte 10 liter nitrogen (99,995% N₂). Hertil doseres 6 µl h.h.v. 10 µl af blandingsfortynderen, efterfulgt af yderligere 5 liter nitrogen. Grunden til at anvende to forskellige koncentrationer er, at resultatet af anden prøve derved ikke er "kendt" for paneloperatøren, og derfor ikke ubevidst kan påvirke resultatet.

Fordampning og opblanding sikres ved at lade posen ligge i et lunt rum i 3 - 4 timer.

Blandingsfortynderens vægtfylde bestemmes, og koncentrationen i poserne beregnes. For hver blanding køres begge koncentrationer samme dag, men prøverne for hver dag analyseres i tilfældig rækkefølge.

Den ene blanding stammer fra en vandbaseret maling, og når emulgatorerne er taget ud, er blandingen af opløsningsmidler og vand ikke homogen. dk-TEKNIK skønnede, at det er umuligt at tage 10 µl ud repræsentativt af en sådan blanding og bad derfor om en prøve af opløsningsmidlerne alene.

Da vand er lugtfrit, og der i en situation med måling af emission af blandingen kun bliver målt for opløsningsmidler, vurderer dk-TEKNIK, at lugttærskelværdien for den organiske del er relevant.

Herefter blev totalkulbrinteindholdet (TOC) i prøverne målt. Denne måling giver en indikation af koncentrationsforholdet mellem to poser med varierende koncentration af samme opløsningsmiddel.

2.2 Målemetoder

Prøverne blev analyseret ved olfaktometri i henhold til Miljøstyrelsens vejledning nr. 4/1985. dk-TEKNIK metode LU-01-01. Referencer: Miljøstyrelsens vejledning nr. 4/1985, og kommende CEN-norm - PrEN CEN/TC264/WG2/N222/e.

Der er anvendt flere lugtpaneller med forskellige følsomhedsfaktorer. Ifølge Miljøstyrelsens vejledning nr. 4/1985 skal resultatet af analyserne korrigeres med følsomhedsfaktoren, hvorimod den kommende CEN-norm foreskriver, at resultatet ikke skal korrigeres. Resultaterne i nærværende rapport præsenteres både som ukorrigerede og korrigerede.

Da der er fejlmuligheder både ved bestemmelse af lugt ved olfaktometri og fremstilling af luftprøver, er der foretaget helt nye analyser inklusive fremstilling af luftprøver, hvor dobbeltbestemmelserne har vist markant forskellige resultater. Det bedste sæt af dobbeltbestemmelser er anvendt i den videre beregning. dk-TEKNIK vurderer, at det er den mest reelle måde at håndtere afvigelser.

TOC måles med en Brüel & Kjær gasmonitor 1302 med photoakustisk infrarød detektor. Resultater opgives i enheden mg C/m³.

3. RESULTATER

Samtlige resultater for de bedste dobbeltbestemmelser er samlet i bilag 1 og resultater af den statistiske beregning på de ukorrigerede værdier i bilag 2. Tilsvarende er resultater for første sæt dobbeltbestemmelser samlet i bilag 3 og resultatet af den statistiske beregning for disse i bilag 4. Tabel 1 summerer resultaterne for bedste sæt dobbeltbestemmelse.

For såvel beregnede, målte ukorrigerede og målte korrigerede lugttærskelværdier er beregnet både det geometriske gennemsnit (udjævner betydningen af enkeltværdier langt fra middel) og det aritmetriske gennemsnit (sum af værdier delt med antal).

Tabel 1 Oversigt over resultater

Blanding	Beregnete lugttærskler (mg/m ³)	Målte lugttærskler				TOC _{lav} / TOC _{høj}
		Ukorrigerede			Korrigerede	
		Middel (mg/m ³)	95% interval (mg/m ³)	Afvigelse fra middel ±(%)	(mg/m ³)	
B9a	0,010	0,038	0,016-0,060	57	0,061	0,69
A8	0,012	0,181	0,159-0,203	12	0,326	0,53
B6a	0,014	0,062	0,040-0,084	35	0,105	0,62
B13a	0,030	0,107	0,085-0,129	20	0,161	0,60
A10	0,042	0,114	0,093-0,136	19	0,206	0,61
A12	0,067	0,119	0,097-0,141	18	0,178	0,61
B9	0,081	0,191	0,169-0,213	11	0,287	0,61
B6	0,093	0,156	0,134-0,178	14	0,234	0,62
B13	0,149	0,137	0,115-0,159	16	0,205	0,62
Middel _{ari}	0,055	0,123			0,196	
Middel _{geo}	0,038	0,111			0,177	

4. MÅLEUSIKKERHED

Bestemmelse af lugt ved olfaktometri skønnes generelt at have en usikkerhed på $\pm 25\%$, og usikkerheden på fremstillingen af luftprøver skønnes til $\pm 10\%$. Den samlede usikkerhed skønnes at være større end $\pm 25\%$. Da vi denne undersøgelse har lavet dobbeltbestemmelse på lugttærskelværdierne er det muligt at beregne forsøgsfejlen på hele analysen inklusive fremstilling af luftprøve.

Beregningen er foretaget ved en énsidig variansanalyse som beskrevet i /1/, side 27ff. 95% konfidensintervallet er beregnet som beskrevet i /1/, side 36. Forsøgsfejlen er udtrykt ved den del af spredningen mellem måleresultaterne, der ikke skyldes forskellen mellem de enkelte blandingsfortyndere.

Resultaterne repræsenteret ved 95% konfidensintervaller og relative afvigelser fra middelværdierne ses i tabel 1.

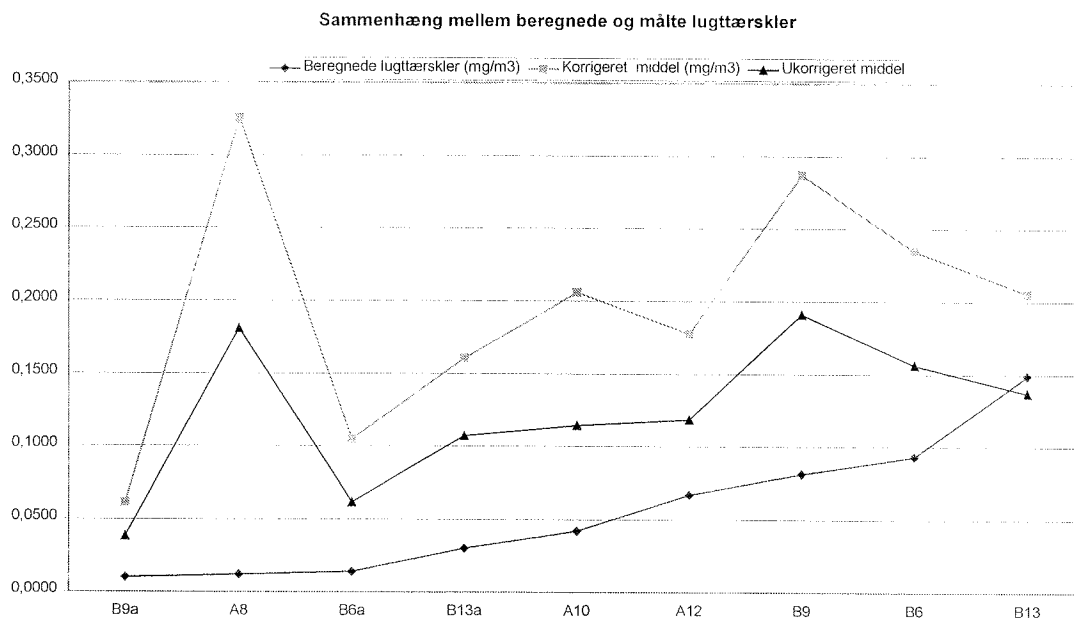
5. VURDERING AF RESULTATER

Resultaterne viser med stor sikkerhed, at der er forskel på de enkelte blandingers lugttærskelværdier. Således viser den statistiske analyse, at der er signifikans på 99% niveau mod den hypotese, at de er ens (bilag 2). En tilsvarende statistisk beregning på første sæt dobbeltbestemmelser viste det samme (bilag 4).

Det er også tydeligt, at de målte værdier generelt er højere end de beregnede, selvom der ikke kan påvises en fuldstændig éntydig sammenhæng. Forholdet mellem geometrisk gennemsnit for målte, ukorrigerede og beregnede værdier er 2,9. 8 af de 9 beregnede værdier er lavere end undergrænsen for den tilsvarende ukorrigerede måleværdis 95% konfidensinterval (tabel 1).

I et enkelt tilfælde (blanding A8) er den målte værdi relativt meget højere end for de andre blandinger.

Sammenhængen illustreres af nedenstående kurve, hvor både beregnede, korrigerede og ukorrigerede værdier er vist.



Resultaterne viser, at en substitution af xylen med methoxypropylacetat, giver en forøget lugt af blandingerne (mindre lugttærskelværdier). For B13 og B13a er der et lille overlap af 95% konfidensintervallerne, mens intervallerne for B6 og B6a h.h.v. for B9 og B9a er tydeligt adskilt. Lugttærskelværdierne er reduceret til h.h.v. 20% (B9), 40% (B6) og 78% (B13).

6. ANBEFALINGER

De målte, ukorrigerede lugttærskelværdier varierer fra 0,038 mg/m³ til 0,19 mg/m³. Det geometriske gennemsnit (udjævner betydningen af enkeltstående værdier langt fra middelværdien) af disse værdier er 0,11 mg/m³. Det tilsvarende gennemsnit af de korrigerede værdier er 0,18 mg/m³.

dk-TEKNIKS analysemetode er parat til at måle efter den kommende CEN-norm, og panelisterne lever op til kravene heri. CEN-normen forventes implementeret inden for det kommende år, og der vil herefter ikke skulle korrigeres for følsomhedsfaktor.

dk-TEKNIK vurderer, at værdier målt efter principperne i CEN-normen er de rigtigste at anvende for fremtidige formål. Usikkerheden ved olfaktometrisk analyse taget i betragtning bør der imidlertid skeles til den korrektion, der foretages i dag. Korrektionen foretages, fordi panelisterne gennem test på standardstoffer har vist sig at have en bedre lugtesans overfor disse stoffer, end det er defineret for gennemsnittet af befolkningen. Derfor vil en gene ikke opleves lige stor for en panelist og en tilfældig borger.

dk-TEKNIK foreslår, at der beregnes en middelværdi mellem ukorrigerede og korrigerede værdier. Det har ikke været muligt for os at bestemme en sammenhæng mellem sammensætning af blandingsfortyndere og deres lugttærskelværdi, og der er derfor ikke skabt basis for at inddele blandingsfortyndere i flere grupper. Derfor foreslår vi at tage udgangspunkt i det geometriske gennemsnit for de undersøgte blandinger og at lade dette gælde for hele gruppen af blandingsfortyndere.

Middelværdien af 0,11 mg/m³ og 0,18 mg/m³ er 0,14 mg/m³, og vi foreslår derfor, at B-værdien fremover sættes til 0,15 mg/m³.

7. REFERENCER

Reference 1: L. Brøndum og J. D. Monrad: Statistisk forsøgsplanlægning I, 2. udgave 1979

8. BILAGSOVERSIGT

- Bilag 1: Resultater fra bedste sæt dobbeltbestemmelser
- Bilag 2: Statistisk beregning af resultater fra bedste sæt dobbeltbestemmelser
- Bilag 3: Resultater fra første sæt dobbeltbestemmelser
- Bilag 4: Statistisk beregning af resultater fra første sæt dobbeltbestemmelser
- Bilag 5: Sammensætning af blanding B9a
- Bilag 6: Sammensætning af blanding A8
- Bilag 7: Sammensætning af blanding B6a
- Bilag 8: Sammensætning af blanding B13a
- Bilag 9: Sammensætning af blanding A10
- Bilag 10: Sammensætning af blanding A12
- Bilag 11: Sammensætning af blanding B9
- Bilag 12: Sammensætning af blanding B6
- Bilag 13: Sammensætning af blanding B13
- Bilag 14: Markering af udvalgte prøver på kurve over beregnede lugttærskelværdier

Oversigt over resultater i bedste bestemmelse

Blandingsnummer	Beregnete lugttærskler	Pose nr. Bedste dbl.best.	Følsomhedsfaktor	Afvejning (mg)	Konc. (mg/m3)	Z - målt fortynd. faktor	Målte lugttærskler				TOC (mg C/m3)	C _{lav} /C _{høj} TOC (%)	afv. lugttærskel (%)
							Ukorrigeret		Korrigeret				
							Målt	Middel	Målt	Middel			
B9a	0,0100	455	1,6	5,5	368	9170	0,040	0,038	0,064	0,061	149	69,3	10,1
B9a	0,0100	454	1,6	9,2	613	16830	0,036	0,058	0,061	0,061	215	69,3	10,1
A8	0,0120	22	1,8	2,8	184	950	0,194	0,181	0,349	0,326	66	53,2	14,9
A8	0,0120	25	1,8	4,6	307	1820	0,168	0,181	0,303	0,326	124	53,2	14,9
B6a	0,0140	478	1,7	5,3	356	5330	0,067	0,062	0,114	0,105	157	61,8	18,1
B6a	0,0140	479	1,7	8,9	593	10490	0,057	0,096	0,105	0,105	254	61,8	18,1
B13a	0,0300	28	1,5	5,4	360	3100	0,116	0,107	0,174	0,161	110	60,1	18,3
B13a	0,0300	27	1,5	9,0	600	6110	0,098	0,107	0,147	0,161	183	60,1	18,3
A10	0,0420	472	1,8	5,2	348	3090	0,113	0,114	0,203	0,206	162	60,9	3,2
A10	0,0420	471	1,8	8,7	580	4990	0,116	0,114	0,209	0,206	266	60,9	3,2
A12	0,0670	463	1,5	4,9	324	3100	0,105	0,119	0,157	0,178	188	61,0	26,9
A12	0,0670	477	1,5	8,1	540	4070	0,133	0,119	0,199	0,178	308	61,0	26,9
B9	0,0810	465	1,5	5,1	340	1950	0,174	0,191	0,262	0,287	142	61,2	19,5
B9	0,0810	464	1,5	8,5	567	2720	0,208	0,191	0,313	0,287	232	61,2	19,5
B6	0,0930	461	1,5	5,1	340	2080	0,163	0,156	0,245	0,234	147	62,3	9,6
B6	0,0930	462	1,5	8,5	567	3800	0,149	0,156	0,224	0,234	236	62,3	9,6
B13	0,149	26	1,5	5,3	352	2530	0,139	0,137	0,209	0,205	118	62,4	3,2
B13	0,149	17	1,5	8,8	587	4350	0,135	0,137	0,202	0,205	189	62,4	3,2

Variansanalyse og beregning af 95% konfidensinterval for bedste sæt
dobbelbestemmelser - ukorrigerede værdier

Variation	SAK	f	s2	F
Opl. Middel	0,041	8	0,005	28,24
Gentagelser	0,002	9	0,000182	
Total	0,04	17		

Signifikans på 99% niveau

$F_{0,95}(8,9)$ 3,23

$F_{0,99}(8,9)$ 5,47

$t_{0,975}(9)$ 2,26

Variation	95% konfidensinterval		Halv inter- valbredde	Usikkerhed +-%
B9a	0,016	0,060	0,022	57
A8	0,159	0,203	0,022	12
B6a	0,040	0,084	0,022	35
B13a	0,085	0,129	0,022	20
A10	0,093	0,136	0,022	19
A12	0,097	0,141	0,022	18
B9	0,169	0,213	0,022	11
B6	0,134	0,178	0,022	14
B13	0,115	0,159	0,022	16
10			0,022	
Gennemsnitsusikkerhed				22

Oversigt over resultater i første bestemmelse

Blandingsnummer	Beregnete lugttærskler	Pose nr. Prøve 1	Følsomhedsfaktor	Afvejning (mg)	Konc. (mg/m ³)	Z - målt fortynd. faktor	Målte lugttærskler				TOC (mg C/m ³)	C _{lav} /C _{høj} TOC (%)	afv. lugttærskel (%)
							Ukorrigeret		Korrigeret				
							Målt	Middel	Målt	Middel			
B9a	0,0100	455	1,6	5,5	368	9170	0,040	0,038	0,064	0,061	149	69,3	10,1
B9a	0,0100	454	1,6	9,2	613	16830	0,036	0,038	0,058	0,061	215	69,3	10,1
A8	0,0120	15	1,5	5,5	368	1310	0,281	0,270	0,421	0,405	138	72,6	8,5
A8	0,0120	16	1,5	9,2	613	2370	0,259	0,270	0,388	0,405	190	72,6	8,5
B6a	0,0140	478	1,7	5,3	356	5330	0,067	0,062	0,114	0,105	157	61,8	18,1
B6a	0,0140	479	1,7	8,9	593	10490	0,057	0,062	0,096	0,105	254	61,8	18,1
B13a	0,0300	459	1,6	5,4	360	6540	0,055	0,070	0,088	0,113	117	65,4	55,5
B13a	0,0300	458	1,6	9,0	600	7010	0,086	0,070	0,137	0,113	179	65,4	55,5
A10	0,0420	472	1,8	5,2	348	3090	0,113	0,114	0,203	0,206	162	60,9	3,2
A10	0,0420	471	1,8	8,7	580	4990	0,116	0,114	0,209	0,206	266	60,9	3,2
A12	0,0670	463	1,5	4,9	324	3100	0,105	0,119	0,157	0,178	188	61,0	26,9
A12	0,0670	477	1,5	8,1	540	4070	0,133	0,119	0,199	0,178	308	61,0	26,9
B9	0,0810	465	1,5	5,1	340	1950	0,174	0,191	0,262	0,287	142	61,2	19,5
B9	0,0810	464	1,5	8,5	567	2720	0,208	0,191	0,313	0,287	232	61,2	19,5
B6	0,0930	473	1,7	5,1	340	3800	0,089	0,125	0,152	0,212	152	60,1	78,4
B6	0,0930	460	1,7	8,5	567	3550	0,160	0,125	0,271	0,212	253	60,1	78,4
B13	0,149	457	1,6	5,3	352	3560	0,099	0,132	0,158	0,211	112	61,9	67,1
B13	0,149	456	1,6	8,8	587	3550	0,165	0,132	0,264	0,211	181	61,9	67,1

Variansanalyse og beregning af 95% konfidensinterval for første sæt
dobbelbestemmelser - ukorrigerede værdier

Variation	SAK	f	s2	F
Opl. Middel	0,080	8	0,010	13,97
Gentagelser	0,006	9	0,000717	
Total	0,09	17		

Signifikans på 99% niveau

 $F_{0,95}(8,9) = 3,23$
 $F_{0,99}(8,9) = 5,47$
 $t_{0,975}(9) = 2,26$

Variation	95% konfidensinterval		Halv inter- valbredde	Usikkerhed +-%
B9a	-0,005	0,081	0,043	113
A8	0,227	0,313	0,043	16
B6a	0,019	0,105	0,043	69
B13a	0,028	0,113	0,043	61
A10	0,072	0,157	0,043	37
A12	0,076	0,162	0,043	36
B9	0,148	0,234	0,043	22
B6	0,082	0,167	0,043	34
B13	0,089	0,175	0,043	32
10			0,043	
	Gennemsnitsusikkerhed			47

Fortynderblanding 12 fra leverandør A						
Årligt forbrug		kg				
Navn	CAS-nr.	Klasse	B-værdi (mg/m ³)	Lugttærskel (mg/m ³)	Recept (% w/w)	Spredningsfaktor (dimensionsløs)
Tørstof						26,6
Xylen	1330-20-7	II	0,1	0,078		2,6
Isopropanol	67-63-0	III	1	3,8		9,3
Ethanol	64-17-5	III	5	0,28		9,5
n-Butylacetat	123-86-4	II	0,1 L	0,047		19,3
Ethylacetat	141-78-6	III	1 L	2,41		9,1
Methoxypropylacetat	108-65-6	I	0,01 L	0,0075		3,4
n-Butanol	71-36-3	III	0,2	0,09		1,1
1-Methoxy-2-propanol	107-98-2	II	0,03 L	0,0122		0,5
Naphtha (råolie), hydrogenbeh	64742-49-0	III	1 L	0,2		18,6
			1	1		0,0
			1	1		0,0
			1	1		0,0
			1	1		0,0
			1	1		0,0
			1	1		0,0
			1	1		0,0
Sum af opløsningsmidler excl. vand						73,4
Sum af opløsningsmidler incl. vand						73,4
Største spredningsfaktor						340,0
Kritisk stof (CAS nr.)					108-65-6	
Kritisk stof (navn)					Methoxypropylacetat	
B-værdi for kritisk stof					0,010	
Resulterende lugttærskel					0,068	
Resulterende B-værdi					0,118	

Lugttærskler - én værdi taget ud

