

# Beskrivelse af mineralske olier – indhold og anvendelser

Arne Oxbøl  
Lars K. Gram

Marts 2007

## 1. Indholdsfortegnelse

1.	Indholdsfortegnelse .....	2
2.	Indledning .....	2
3.	Projektets formål .....	2
4.	Baggrund .....	3
4.1.	Udenlandske grænseværdier .....	4
4.2.	Forholdet mellem emissionsgrænseværdier og B-værdier .....	5
4.3.	Virksomme filtre .....	5
5.	Anvendelse af olier .....	6
5.1.	Årligt anvendte mængder .....	6
5.2.	Oliernes indhold .....	7
5.3.	Oliernes indhold af PAH .....	7
6.	Konklusion .....	8
7.	Referencer .....	8

## 2. Indledning

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium har igangsat et projekt til beskrivelse af indholdet af sundhedsskadelige stoffer i mineralolier, der anvendes i industrien. Formålet med projektet er at understøtte arbejdet med fastlæggelse af en emissionsgrænseværdi for aerosoler og dampe fra disse olier.

Miljøstyrelsen har via Referencelaboratoriets svartjeneste udmeldt, at eksisterende anlæg, der benytter mineralolier ved metalbearbejdning, skal kontrolleres efter aerosoldelen i emissionen, bl.a. fordi mange eksisterende anlæg ikke kan overholde grænseværdien på trods af installerede partikelfiltre, hvis den gasformige del inddrages. Viden om indholdet og dannelsen af sundhedsskadelige stoffer i olierne kan styrke vurderingen af grænseværdien.

Undersøgelsen sigter derfor på at skabe lidt mere viden om de olier, der anvendes på en sådan måde, at olietåger (aerosoler) kan dannes. Det ønskes bl.a. belyst, om PAH'er er væsentlige komponenter i mineralisk olie, som anvendes i metalforarbejdende virksomheder, herunder autoværksteder.

## 3. Projektets formål

Undersøgelsens resultater skal efterfølgende indgå i en diskussion om den eksisterende grænseværdi på  $1 \text{ mg/m}^3(\text{n,t})$  og fremtidige målemetoder. I en tidligere redegørelse, der er udarbejdet for Miljøstyrelsen [1], blev det gennem målinger tydeliggjort, at selv virksomheder, der har installeret virksomme filtre, ikke kan overholde grænseværdien, hvis denne omfatter indholdet af gasformige komponenter. Rapportens konklusion gav ikke anledning til at ændre Miljøstyrelsens foreløbige afgørelse om kontrol af kun aerosoldelen, men rapporten gav ikke éntydig viden om, hvorvidt de gasformige komponenter kan bidrage til sundhedsskadelige virkninger af olieemission.

Miljøstyrelsen ønsker derfor en bredere dokumentation af, hvordan olierne anvendes og af hvilke stoffer, der findes i olierne, og en vurdering af det skønnede indhold af sundhedsskadelige stoffer i aerosol- og gasdelen.

## 4. Baggrund

B-værdivejledningen [2] siger om olietåger fra mineralsk olie bl.a.:

*Miljøstyrelsen har fastsat en ny, administrativ B-værdi for mineralske olier (olietåge og evt. oliedampe) til 0,003 mg/m<sup>3</sup>.*

*Den tidligere B-værdi for mineralsk olietåge var angivet som et interval fra 0,01-0,001 mg/m<sup>3</sup>, hvor anvendelse af konkret værdi afhæng af en vurdering af indhold af kritiske komponenter i olien, bl.a. PAH-forbindelser. Anvendelsen af et sådant interval har i praksis vist sig at være vanskeligt at håndtere, derfor anføres B-værdien nu som én specifik værdi, idet denne værdi også anses for at kunne anvendes for mindre raffinerede olietyper.*

*For olietåge gælder en vejledende emissionsgrænse på 1 mg/m<sup>3</sup> (n) jævnfør Brancheorientering for autoværksteder, Orientering nr. 13, 2000.*

*Ved undervognsbehandling frafiltreres olietåger fra udsugningsluften. Filtrene skal vedligeholdes, så restkoncentrationerne ikke overstiger grænseværdierne i autoværkstedsbekendtgørelsen [12] (1 mg/m<sup>3</sup>, 0°C, 1013 mbar, tør gas).*

Emissionsgrænseværdien er således oprindeligt begrundet i én bestemt branche ud fra konkrete målinger af, hvilken emissionsgrænseværdi det er muligt at overholde. Disse målinger er udført efter ældre metoder, der ikke medtager gasfasen. I henhold til Luftvejledningen [3] burde mineralsk olie-aerosol som hovedgruppe 2, klasse I-stof have en emissionsgrænseværdi på 5 mg/m<sup>3</sup>.

I metodebladet for bestemmelse af mineralsk olie [4] (MEL-14) anføres:

*Mineralsk olie er en multikomponent, der typisk består af flere hundrede alifatiske og aromatiske kulbrinter. Ved atmosfæretryk og stuetemperatur vil den – grundet sit lave damptryk – fortrinsvis forekomme i partikelform (aerosoler). Den gasformige andel afhænger af olietype, temperatur m.m. I indeværende metode bestemmes summen af alle kulbrinter med kogepunkter imellem 250°C (svarende til n-C<sub>14</sub>) og 525°C (svarende til n-C<sub>40</sub>).*

*Dette betyder i praksis, at B-værdi og emissionsgrænse gælder for den samlede mængde af mineralsk olie – herunder et evt. indhold af polyaromatiske kulbrinter – og at disse stoffer rent administrativt er reguleret via den fælles grænseværdi. Den beskrevne målemetode i dette metodeblad omfatter derfor det totale indhold af mineralsk olie og PAH.*

Referencelaboratoriets rapport 32-2005 [1] konkluderer:

*Den nye B-værdi må således forstås som et kompromis, der skal tage hensyn til, at også olier med et indhold af PAH'er reguleres forsvarligt. Emissionsgrænsen må tilsvarende formodes at skulle tage hensyn hertil. PAH'er er meget tungflygtige og findes hovedsageligt som komponent i partikulært materiale, herunder f.eks. olietågeaerosoler. Der er dog erfaring for, at de letteste PAH'er (op til flou-ranthen) også findes på dampfasen [15].*

I praksis har det vist sig, at velfungerende filtre reducerer indholdet af aerosoler til et niveau under emissionsgrænsen, men indholdet af dampe er så højt, at grænsen på 1 mg/m<sup>3</sup> ikke kan overholdes. Hvis det kan påvises, at indholdet af kritiske stoffer er koncentreret i aerosoldelen, er det ikke relevant at lade gasdelen af olie indgå i emissionskoncentrationen og B-værdien. Når vi i teksten skriver aerosoldelen og gasdelen af olierne, skal det forstås på den måde, at aerosoldelen er den del, der opsamles på et filter under måling. En del af dette opsamlede materiale vil under målingen fordampe

og blive opsamlet som en del af gasdelen. Ydermere vil samme proces ske i et almindeligt olietågefilter på virksomheden, hvor en konstant luftstrøm gennem filteret vil få en del af det opsamlede materiale til at fordampe og blive udledt. Der er altså ikke tale om en veldefineret faseadskillelse som ordvalget antyder. For nemheds skyld anvendes dog begreberne "aerosoldelen" og "gasdelen" i rapporten.

Miljøstyrelsen har via Referencelaboratoriets svartjeneste udmeldt følgende [5]:

*Miljøstyrelsen anbefaler, at man undlader at henvise til MEL-14, når man skal måle for olietåger. I henhold til MEL-14 skal der måles for olietåger på partikel- og gasfase. MEN den eksisterende emissionsgrænseværdi for mineralske olietåger (1 mg/m<sup>3</sup>(n)) er relateret til partikelfasen (olieaerosoler). Mange virksomheder har derfor haft problemer med at overholde grænseværdien.*

*Så indtil man har løst problemet med emissionsgrænseværdien, anbefaler Miljøstyrelsen, at man nøjes med at måle olietåger på partikelfasen (aerosoldelen) efter en modificeret MEL-14, hvor dampfasen (det der opsamles på XAD) ikke analyseres og medregnes som olietåge.*

I førnævnte projekt for Miljøstyrelsen [1] blev de beskrevne målinger udført på en metalbearbejdende virksomhed. På virksomheder af denne type, hvor metaller skæres, drejes, bores etc., anvendes typisk kølende og smørende produkter. Disse produkter må formodes at være anderledes end produkter til undervognsbehandling, da formålet med anvendelsen er meget forskelligt.

Nærværende undersøgelse ser på udenlandske reguleringer og anvendelse og mængder af olier.

#### 4.1. Udenlandske grænseværdier

Det har ikke været muligt at finde mange informationer om retningslinier i udlandet for emission af olietåger. Vi har fået oplyst, at der slet ikke findes emissionsgrænseværdier i Tyskland [6], men vi har ikke fået bekræftet denne oplysning.

Der findes til gengæld grænseværdier for arbejdsmiljø, som til en vis grad kan illustrere, at der er forskel på olietåge og -dampe. Disse værdier ses i tabel 1, hvor også de danske grænseværdier i arbejdsmiljø er anført til sammenligning.

**Tabel 1. Grænseværdier for arbejdsmiljø**

Betegnelse	Grænseværdi	Reference	Land
Ölnebel	5 mg/m <sup>3</sup>	BIA [7]	Tyskland
Ölnebel und Öldampf	20 mg/m <sup>3</sup>	BIA [7], [8]	Tyskland
Gasse und dampf	10 mg/m <sup>3</sup>	TRGS 90 [9], BGR 143 [10]	Tyskland
Gasse und dampf	2 mg/m <sup>3</sup>	BGR 143 [10]	Tyskland
Aerosol	0,4-5 mg/m <sup>3</sup>	-	USA
Aerosol	1 mg/m <sup>3</sup>	-	Sverige
Aerosol	1 mg/m <sup>3</sup>	At-vejledning C-01 [11]	Danmark

Baggrunden for de tyske grænseværdier er, at partikler/aerosoler (især med størrelse mellem 0,5 og 5 µm) kan trænge ned i lungerne. Olietåge betragtes altså som partikler/aerosoler[8].

Værdierne fra Tyskland indikerer, at det er rimeligt at have lavere grænseværdier for olietåger end for gasser af samme stoffer.

Den danske arbejdsmiljøgrænseværdi er identisk med emissionsgrænseværdien, og blandt de laveste i de nævnte eksempler. Den danske emissionsgrænseværdi er, som tidligere nævnt, fastsat ud fra konkrete målinger af aerosoldelen, og altså valgt ud fra et BAT-princip.

Forholdet mellem emissionsgrænseværdien og arbejdsmiljøgrænseværdien kan med visse antagelser estimeres ved hjælp af B-værdien. Arbejdsmiljøgrænseværdien er typisk højere end B-værdien for stoffet, idet det antages, at der er forskel på otte timers eksponering af raske personer i arbejde og 24 timers eksponering af alle grupper (raske, syge, svagelige, ældre etc.).

#### 4.2. Forholdet mellem emissionsgrænseværdier og B-værdier

Med udgangspunkt i typiske forhold på mindre metalbearbejdende virksomheder vurderes spredningsforholdene for olietåger i en virksomheds omgivelser ved nedenstående regneeksempel.

##### Regneeksempel til OML-modellen for typiske forhold i en mindre virksomhed:

Skorstenshøjde 7 meter (over terræn)

Diameter 0,4 meter

Bygningshøjde 6 meter

Lufthastighed 11 m/s

Temperatur 20°C

Indsættes emissionsgrænseværdien på 1 mg/m<sup>3</sup> i ovennævnte beregning kan B-værdien på 0,003 overholdes med en faktor 1,5.

Indsættes den højeste måleværdi (aerosoler og gasfase) fra Referencelaboratoriets rapport 32-2005[1] på 30 mg/m<sup>3</sup> i beregningen fås en betydelig overskridelse af B-værdien der kræver en forhøjelse af skorstenen fra 7 meter til 30 meter, som må anses for urealistisk. Der er her tale om et filter, som effektivt fjerner aerosolerne, men som ikke kan overholde emissionsgrænseværdien og kun B-værdien ved en betydelig forhøjelse af skorstenen, når gasdelen medbestemmes.

#### 4.3. Virksomme filtre

I den tidligere redegørelse for Miljøstyrelsen [1] refereres målinger efter virksomme filtre. Målingerne er udført hos Danfoss A/S, som har oplyst følgende om de anvendte filtre [16].

- Ved processer, hvor mineralolien ikke bliver slået til meget fine partikler, anvendes en kombination af en cyklon og et posefilter. Cyklonen udskiller de største partikler, og posefilteret tager resten. Denne type blev anvendt ved ét af målestederne.
- Ved processer, hvor mineralolien bliver slået til meget fine partikler (eksempelvis en spuleproces ved meget højt tryk) anvendes en kombination af lamel/posefilter, ståluldsfilter og Hepa-filter. Kombinationen leveres af det svenske firma Scanfilter som en samlet enhed. Den er relativt dyr, men kræver ikke meget vedligehold. Denne kombination blev anvendt ved tre af målestederne.

Virksomheden har indkøbt nye maskiner til visse processer, og disse er indkøbt med integreret elektrofilter. Teknologien er forbedret de seneste år og prisen blevet mere overkommelig, hvorfor denne mulighed er særdeles interessant. Nye målinger efter elektrofiltrene har vist, at emissionskravet for olietåger målt som aerosoler (1 mg/m<sup>3</sup>) overholdes.

## 5. Anvendelse af olier

### 5.1. Årligt anvendte mængder

Vi har fået oplysninger fra Mineraloliebranchen, som er vist i tabel 2. Tabellen viser opgørelse af salg af fire produkttyper (kolonne 1) fra Mineralolieforeningens medlemmer. De solgte mængder for 2003-2005 er vist i kolonnerne 3 – 5, og estimatet for 2006, som benyttes i beregningerne, er vist i kolonne 6. Et skønnet gennemsnitligt indhold af mineralolie i de enkelte produkttyper er vist i kolonne 2 (i %). Formanden for Mineraloliebranchen har anslået det tilsvarende salg fra virksomheder, der ikke er medlemmer af Mineraloliebranchen. Dette salg er vist i kolonne 7 som procentvis andel af det totale salg. På basis heraf er det totale forbrug af mineralolie estimeret for 2006 (kolonne 8), som illustreret i nedenstående regneeksempel for "Emulgerbare bore- og skærevæsker + vandbaserede syntetiske skærevæsker".

$$\text{Forbrug} = 750 \cdot \frac{40}{100} \cdot \frac{100}{(100 - 50)} = 600$$

Vangeolier anvendes foruden til metalbearbejdning bl.a. til kædesmøring, hvilket formodentlig ikke giver anledning til emission af olietåger. Det er estimeret, at halvdelen af vangeolieforbruget er inden for metalbearbejdning.

**Tabel 2. Oversigt over salg og anvendelse af mineralolie**

Produkttype	Indhold af mineralolie i produkt %	Salg i Mineralolieforeningen (MB) (ton)				Anslået salg uden for MB i forhold til totalt salg (%) <sup>1</sup>	Total forbrug af mineralolie <sup>3</sup> (ton)
		2003	2004	2005	Estimat 2006		
Emulgerbare bore- og skærevæsker + vandbaserede syntetiske skærevæsker	40 <sup>1</sup>	638	740	763	750	50	600
Ikke emulgerbare bore- og skæreolier	100	536	630	556	550	10	600
Vangeolier til metalbearbejdning <sup>2</sup>	100	386	389	419	400	50	800
Rustbeskyttelsesolier	80 <sup>4</sup>	983	974	1017	1000	50	1600
Totalt estimeret forbrug 2006							3600

<sup>1</sup> Vurderet af Søren Junker, formand for Mineraloliebranchen

<sup>2</sup> Søren Junker vurderer, at halvdelen af vangeolierne anvendes til metalbearbejdning

<sup>3</sup> Forbrug i processer, der kan give anledning til emission af olietåger

<sup>4</sup> Eksempliceret ved sikkerhedsdatablad for Pava PV-213 Lys M fra Statoil [14]

Det fremgår af tabel 2, at knap halvdelen af det samlede forbrug indgår i rustbeskyttelsesolier, d.v.s. typisk i rustbeskyttelse af biler – herunder undervognsbehandling, som er nævnt eksplicit i omtalen af overholdelse af emissionsgrænseværdien på autoværksteder [12].

Der er imidlertid ingen væsentlig forskel på mineralolier til brug i metalbearbejdning og til rustbeskyttelsesmidler. Forskellene i produkterne ligger i forskellige additiver, som skal tjene de specifikke formål.

Af hensyn til miljøet som helhed, herunder forurening af jord, er der sket udvikling af produkter, hvor mineralolie er erstattet af lettere bionedbrydelige vegetabiliske olier og syntetiske olier. Sådanne produkter er dyrere end mineralolieprodukter og har ikke opnået dominerende markedsandele. Det skønnes, at de udgør ca. 10% af forbruget af olier i metalbearbejdning [13].

Vegetabiliske olier er (som mineralsk olie) et hovedgruppe 2, klasse I-stof og kan også give anledning til aerosoldannelse. B-værdien for vegetabiliske olieaerosoler er 0,01 mg/m<sup>3</sup> - altså ca. tre gange højere end for mineralske olieaerosoler. Der er ikke fastsat særskilt emissionsgrænseværdi for vegetabiliske olieaerosoler, og i henhold til Luftvejledningens tabel 7 [3] kan den derfor sættes til 5 mg/m<sup>3</sup>.

## 5.2. Oliernes indhold

I en mineralolie, der skal anvendes til f.eks. undervognsbehandling, må indholdet af DMSO-ekstrakt ikke overstige 3%, analyseret efter en metode med betegnelsen IP 346<sup>3,4</sup>. Ved metoden ekstraheres stoffer med tre eller flere konjugerede, aromatiske ringe ved hjælp af DiMethylSulfOxid. Blandt mange stoffer med tre eller flere konjugerede, aromatiske ringe findes bl.a. de 15 PAH'er, der i Danmark indgår i beregning af benz-a-pyren-ækvivalenter.

Fra ét firma er det oplyst, at fire mineralolietyper (ny ubrugt olie) indeholder h.h.v. 0,1%, 0,3%, 0,5% og 0,7% DMSO-ekstraherbart [13].

Fra samme firma oplyses det, at brugt maskinolie (som ikke kan sammenlignes med brugt skæreolie) kan indeholde i størrelsesorden 20 ppm benz-a-pyren og 20 ppm benz-a-anthracen. Dannelse af PAH'er kræver høj temperatur, normalt i en forbrændingsproces. Firmaet oplyser, at det ikke har viden om temperaturen i det punkt, hvor selve bearbejdningen sker, men bearbejdede emner og spåner kan være meget varme [13]. Selve olien bliver ikke meget varm.

Viden om dannelse af PAH'er kræver analyse af prøver af olietåger fra metalbearbejdende virksomhed.

## 5.3. Oliernes indhold af PAH

Indholdet af PAH'er (målt som benz-a-pyren-ækvivalenter) kan kun vanskeligt estimeres, idet der ikke er viden om, hvor stor en del af det DMSO-ekstraherbare, der udgøres af de 15 PAH'er. Der er heller ingen viden om fordelingen af PAH'er. De fleste af de 15 PAH'er har lave toksicitetsfaktorer (benz-a-pyren-ækvivalensfaktorer < 0,05). Kun fire af dem har faktorer fra 0,1 til 1,1. Kun PAH forbindelser med 3-4 ringe vil normalt forekomme på dampform i røggasser, mens de øvrige vil forekomme partikelbundet [17]. For PAH'er med 3-4 ringe varierer benz-a-pyren-ækvivalensfaktorerne mellem 0,0005-0,03.

Hvis det (meget konservativt) antages, at alt DMSO-ekstraherbart er benz-a-pyren, er der i 1 mg olie fra 0,001 mg til 0,007 mg benz-a-pyren. Emissionsgrænseværdien for PAH er 0,005 mg/m<sup>3</sup> beregnet som benz-a-pyren-ækvivalenter [3]. Antages det tilsvarende, at alt DMSO-ekstraherbart er PAH'er med 3-4 ringe, som kan forekomme på dampform, samt med den mest konservative benz-a-pyren-ækvivalensfaktor på 0,03 for disse er der i 30 mg olie (den højest målte koncentration på gasform i tidligere projekt) 0,0009-0,0063 mg benz-a-pyren.

Vi har som nævnt ikke fundet viden om andelen af PAH i DMSO-ekstraherbart, men fra analyser af PAH i forbrændingsrøg har vi erfaring for, at indholdet af benz-a-pyren-ækvivalenter udgør 5-15% af PAH-indholdet. Det svarer til, at der i 1 mg olie maksimalt er 0,001 mg/m<sup>3</sup> benz-a-pyren-ækvivalenter.

Fordelingen kan være anderledes i olier, hvor der ikke har fundet opvarmning endsige forbrænding sted, og man skal også huske på, at PAH kun udgør en del af DMSO-ekstraherbart.

Benz-a-pyren-ækvivalenter må således antages at udgøre en meget lille del af DMSO-ekstraherbart, hvorfor PAH-indholdet vurderes som uproblematisk både i aerosol- og gasdelen.

## 6. Konklusion

Der er ikke viden om indholdet i mineralolie af de 15 PAH'er, der benyttes til beregning af benz-a-pyren-ækvivalenter til dokumentation af overholdelse af emissionsgrænsen for PAH. Men en meget konservativ betragtning viser, at overholdelse af emissionsgrænseværdien på 1 mg/m<sup>3</sup> for olietåge sikrer overholdelse af emissionsgrænseværdien for PAH.

Hvis alt DMSO-ekstraherbart materiale i mineralolie er PAH'er, viser et estimat af benz-a-pyren-ækvivalenter, at mængden af benz-a-pyren-ækvivalenter maksimalt er 0,001 mg/m<sup>3</sup> ved 1 mg/m<sup>3</sup> olieaerosol.

Der er således ingen grund til at fastsætte emissionsgrænseværdien for olietåge ud fra et ønske om dermed at sikre overholdelse af emissionsgrænseværdien for PAH'er.

Referencelaboratoriet anbefaler følgende løsning:

- Emissionsgrænseværdien for olietåger dokumenteres gennem bestemmelse af aerosoldelen
- Emissionsgrænseværdien fastholdes på 1 mg/m<sup>3</sup>
- Der stilles ikke krav til gasser
- B-værdien ændres til kun at omfatte aerosoldelen

Emissionsgrænseværdi og B-værdi kommer på den måde til at hænge tæt sammen med målemetoden, idet emissionen og dermed immissionen baseres på det, der måles og opsamles på filteret, og ikke den reelle emission. Hvis mineralolien indeholder en koncentration af et additiv med en lavere B-værdi end B-værdien for mineralsk olietåger må dette vurderes særskilt, hvis spredningsfaktoren (kildestyrke/B-værdien) er større end spredningsfaktoren for mineralsk olietåge.

## 7. Referencer

- [1] Referencelaboratoriets rapport nr. 32-2005 - Vurdering af emissionsgrænser for mineralsk olie – som aerosoler og på gasform
- [2] Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2002: B-værdi vejledningen
- [3] Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 2, 2001, Luftvejledningen
- [4] Metodeblad nr. MEL-14: Bestemmelse af koncentrationen af mineralsk olie (olietåge og olie-dampe) i strømmende gas, første udgave 2003
- [5] Svar i Referencelaboratoriets Svartjeneste (se [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk))
- [6] Personlig samtale med Ralf Both, Bundesamt, Nordrhein-Westfalen
- [7] Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit



- [8] Handbuch Abfall 1, Beratungsprogramm zur Reststoffvermeidung und verwertung in Baden-Württemberg: Untersuchung von Betrieben der spanenden Metallbearbeitung. Branchengutachten. November 1996
- [9] Die Technischen Regeln für Gefahrstoffe
- [10] Berufsgenossenschaftliche Regeln für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit
- [11] At-vejledning C-01. Grænseværdier for stoffer og materialer April 2005.
- [12] Bekendtgørelse om miljøkrav i forbindelse med etablering og drift af autoværksteder m.v., BEK nr. 922 af 05/12/1997
- [13] Telefonisk samtale med Mogens Olesen, Castrol
- [14] Sikkerhedsdatablad fra Statoil på PAVA PV-213 Lys M
- [15] Kommentar fra Niels Haunsø, Eurofins Danmark
- [16] Telefonsamtale med Henriette Falbe Hansen, Danfoss A/S
- [17] Rapport fra referencelaboratoriet fra 1999: Baggrundsdokument for fastsættelse af emissionsgrænseværdi for PAH i luft.