

Kontrol af indholdet af benzen og benzo(a)pyren i kul- og olieafledte stoffer

Analytisk-kemisk kontrol af
kemiske stoffer og produkter

Faglig rapport fra DMU, nr. 196

Suresh C. Rastogi
Gitte H. Jensen
Afdeling for Miljøkemi

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
Juli 1997

Datablad

Titel:	Kontrol af indholdet af benzen og benzo(a)pyren i kul- og olieafledte stoffer
Undertitel:	Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter
Forfatter(e): Afdeling(er):	Suresh C. Rastogi og Gitte H. Jensen Afdeling for Miljøkemi
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 196
Udgiver:	Miljø- og Energiministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	Juli 1997
Referee(s): Laboratoriemålinger: Tegninger:	Lars Carlsen & Birthe Børglum Hanne Grøn Veggerby, Gitte H. Jensen Suresh C. Rastogi
ETB:	Suresh C. Rastogi, Birgit Lange
Bedes citeret:	Rastogi, S.C. & Jensen, G.H. (1997): Kontrol af indholdet af benzen og benzo(a)pyren i kul- og olieafledte stoffer. Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter. Danmarks Miljøundersøgelser. - 25 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 196. Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Frie emneord:	Benzen, benzo(a)pyren, kul- og olieafledte stoffer, mineralsk terpentintin, gas kromatografi
ISBN:	87-7772-331-7
ISSN:	0905-815X
Tryk: Sideantal: Oplag:	Risø, Grafisk Service 25 100
Pris:	kr. 40,- (inkl. moms, ekskl. forsendelse)

Købes i boghandelen eller hos:

Danmarks Miljøundersøgelser
Postboks 358
Frederiksborgvej 399
DK-4000 Roskilde
Tlf.: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

Miljøbutikken
Information og Bøger
Læderstræde 1
1201 København K
Tlf.: 33 92 76 92 (info)
Tlf.: 33 37 92 92 (bøger)
Fax: 33 92 76 90

Indhold

Resumé 5

Summary 7

1 Indledning 9

2 Prøver 11

3 Analysemetode 15

3.1 Apparatur 15

3.2 Analyse 15

4 Resultater og Konklusion 17

5 Referencer 23

Danmarks Miljøundersøgelser 24

Resumé

Kul- og olieafledte stoffer (råolie destillater) anvendes i adskillige industri- og forbruger produkter. Disse stoffer kan indeholde spormængder af sundhedsskadelige stoffer, bl.a. benzen og benzo(a)pyren. I nærværende arbejde er 20 prøver af kul- og olieafledte stoffer analyseret ved gas kromatografi for indholdet af benzen og benzo(a)pyren for at kontrollere om Miljø- og Energiministeriets bestemmelser om klassificering og mærkning overholdes. Der blev fundet 1,7 ppm benzen i kun en af de undersøgte prøver, men benzo(a)pyren kunne ikke påvises (detektionsgrænse 1 ppm) i prøverne. Betingelserne for at undlade klassificering som kræftfremkaldende (anmærkning M og P), som angivet i indledningen til Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse af listen over farlige stoffer, må derfor siges at være opfyldt.

Undersøgelsen er udført som bistandsopgave til Miljøstyrelsen.

Summary

Petroleum distillates of varying composition are used in the formulation of various industrial and consumer products. These distillates may contain trace amounts of toxic substances, for example, benzene and benzo(a)pyrene. In the present investigation, 20 samples of petroleum distillates were analysed by gas chromatography for the contents of benzene and benzo(a)pyrene to verify that the products complied with the classification and labelling regulations of Ministry of Environment and Energy.

Only one of the investigated samples was found to contain 1.7 ppm benzene, whereas benzo(a)pyrene could not be detected in any of the samples (detection limit 1 ppm). The investigated samples, therefore, fulfil the criteria for omitting classification as carcinogenic (remark P and M) according to regulations of Ministry of Environment and Energy.

Present work is performed as a technical support to Danish Environmental Protection Agency.

1 Indledning

Forskellige kul- og olieafledte stoffer (råolie destillater), for eksempel, mineralsk terpentiner anvendes som opløsningsmidler i lim, maling, lakker, trykfarver, m.m. Herudover anvendes disse stoffer også til fremstilling af adskillige husholdnings- og industriprodukter. Nogle råolie destillater kan indeholde spor mængder af sundhedskadelige stoffer, bl.a. benzen og benzo(a)pyren. I såfald skal disse klassificeres og mærkes i overensstemmelse med Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse af listen over farlige stoffer (1). Ifølge denne bekendtgørelse kan man undlade at klassificere et stof med anmærkning P, som kræftfremkaldende hvis stoffet har et indhold af benzen på mindre end 0,1 vægtprocent. Tilsvarende kan man, ifølge samme bekendtgørelse, undlade at klassificere et stof med anmærkning M som kræftfremkaldende, såfremt stoffet indeholder mindre end 0,005 vægtprocent benzo(a)pyren.

I nærværende arbejde er 20 kul- og olieafledte stoffer analyseret for indholdet af benzen og benzo(a)pyren for at kontrollere om disse overholder Miljø- og Energiministeriets bestemmelser om klassificering og mærkning.

Arbejdet er udført som bistandsopgave til Miljøstyrelsen.

2 Prøver

Miljøstyrelsens Kemikalie Inspektionen udtog i perioden januar-april 1997, 20 kul- og olieafledte stoffer til kontrol for indholdet af benzen og benzo(a)pyren. Udtræk fra Produktregistret blev anvendt til at udvælge prøverne til kontrol. Prøverne af ovennævnte produkter blev udtaget hos den danske industri samt detailhandel. 18 af de udtagne prøver var beregnet kun til industrielt brug. Identifikationen og DMU-reg nr. af de undersøgte produkter fremgår af tabel 1.

Prøverne 7-0190 og 7-0191 er kemikalier, der kan købes i den danske detailhandel. Produkterne var mærket med faresymbol og risiko- og sikkerhedssætninger. Faresymbol og risiko- og sikkerhedssætninger på disse to fremgår af tabel 2.

Tabel 1: Identifikation af de undersøgte produkter.

DMU-reg. nr.	MSTKI nr.	Produkt betegnelse	Producent/ importør
7-0040	359	Hapazol 220/260	Haltermann
7-0041	360	PKWF 6/9 af neu	Haltermann
7-0042	361	PKWF 6/9	Haltermann
7-0043	362	Hapazol 190/240	Haltermann
7-0044	363	PKWF 4/7 af neu	Haltermann
7-0059	364	Exxsol d 80, Batch nr: 6990	Exxon Chemical
7-0060	365	Exxsol D60, Batch nr: 7373	Exxon Chemical
7-0061	366	Exxsol DSP 100/140, Batch nr: 7262E	Exxon Chemical
7-0062	367	Varsol 40NO, mineralsk terpentin Batch nr: 7253E	Exxon Chemical
7-0063	368	Varsol 60NO, terpentin HF Batch nr: 7085E	Exxon Chemical
7-0064	369	Solvesso 100, Reasol, Batch nr: 7310	Exxon Chemical
7-0065	370	Solvesso 150, Batch nr: 6951	Exxon Chemical
7-0175	401	Special petroleum Batch nr: 0910960F	Dansk Båndstål industri
7-0176	402	Lugtfri terpentin, pr.nr. 33743 Batch nr: 00007219	Dyrup, Søborg
7-0181	407	Shellsol H	Gori, Kolding
7-0182	406	Shellsol D60	Gori, Kolding
7-0183	408	Shellsol A	Gori, Kolding
7-0190	424	Mineralsk terpentin	Roma A/S, Hvidovre
7-0191	414	Mineralsk terpentin	Borup Kemi Borup
7-0467	427	Shellsol TK	Shell Danmark

Tabel 2: Klassificering og mærkning af prøver udtaget i detailhandlen.

DMU-reg. nr.	Faresymbol	Risiko- og sikkerhedssætninger
7-0190	Giftig	<p>Kan fremkalde kræft(R45) Brandfarlig (R10) Farlig ved indtagelse (R22) Farlig: Alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indånding (R48/20) Undgå enhver kontakt-indhent særlig anvisning før brug (S53) Ved ulykkestilfælde eller ved ildebefindende er omgående lægebehandling nødvendig, vis etiketten, hvis det er muligt (S45)</p>
7-0191	Sundheds-skadelig	<p>Brandfarlig Farlig ved indtagelse Farlig: Alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indånding Opbevares utilgængelig for børn Undgå indånding af dampe Undgå kontakt med hud Ved indtagelse undgå at fremprovokere opkastning: Kontakt omgående læge og vis denne beholder eller etiket</p>

3 Analysemetode

3.1 Apparatur

Hewlett Packard (HP) gas chromatograph 5890 med flamme ionisationsdetektor (FID) koblet med autosampler (HP 7673A) og Chemstation (HP Vectra) blev anvendt til analyse af benzen og benzo(a)pyren i de udtagne prøver.

3.2 Analyse

Indholdet af benzen og benzo(a)pyren i ufortyndet prøver blev bestemt ved gas kromatografi (GC).

Benzen blev analyseret under følgende betingelser:

GC-kolonne	: Chrompack, WCOT fused silica, 50 m x 0,32 mm, coating CP-sil 5CB, DF= 1,2 µm.
Ovn temperatur	: 40°C i 1 min, derefter 5°C/min til 250°C, 250°C i 3 min.
GC-bæregas	: He, flow 100 ml/min.
Injektor	: Split/splitless, 250°C, split 1:50
Detektor	: FID, 250°C
Make-up gas	: N ₂ , 32 ml/min.
Injektionsvolumen	: 1 µl

GC betingelserne til benzo(a)pyren analyse var som følgende:

GC-kolonne	: HP-1701, coating 14% CNPRPH ME siloxane, 30 m x 0,25 mm, DF=0,15 µm
Ovn temperatur	: 40° i 1 min, derefter 10°C/min til 310°C, 310°C i 10 min
GC-bæregas	: He, flow 65 ml/min.
Injektor	: Split/splitless, 250°C, split 1:20
Detektor	: FID, 325°C.
Make-up gas	: N ₂ , 32 ml/min.
Injektionsvolumen	: 1 µl

Til validering af analysemetoderne blev der udført 10 gentagne analyser af 0,1 % benzen og 0,1% benzo(a)pyren opløst i ethanol. Herudover blev der analyseret 0,001 % (10 ppm) - 1,000 % (10.000 ppm) af benzen og benzo(a)pyren til at lave kalibreringskurver af disse stoffer.

4 Resultater og Konklusion

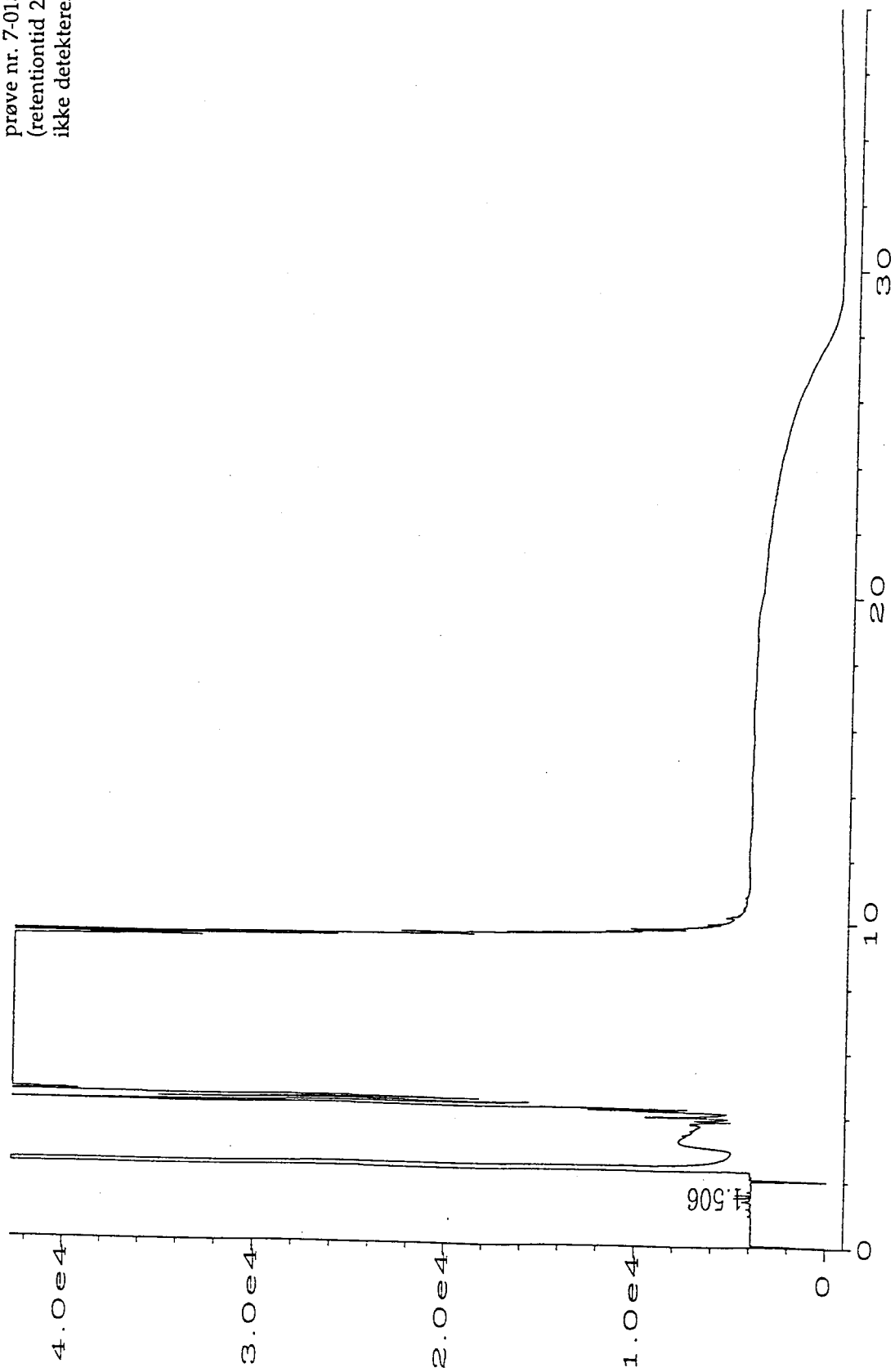
Indholdet af benzen og benzo(a)pyren i kul- og olieafledte stoffer i nærværende undersøgelse er udført med en detektionsgrænse på 1 ppm af disse stoffer. Relativ standard afvigelse (RSD) af GC-retentionstider samt RSD af kvantitativ bestemmelse benzen og benzo(a)pyren ved nærværende undersøgelse er < 5 %. Kalibreringskurver for benzen og benzo(a)pyren bestemmelse er lineære i den undersøgte koncentrationsområde (0,001% - 1,000%).

GC-kromatogrammer af 2 af de undersøgte prøver, ved begge metoder er vist i figurer 1 - 4. GC-retentionstider af benzen og benzo(a)pyren standarder, analyseret under samme betingelser som prøverne, blev anvendt til identifikation af disse stoffer i de undersøgte prøver. GC-analyse viste at prøverne 7-0182 og 7-0191 sandsynligvis indeholdt benzen. Analyse af disse prøver spiket med 9 ppm benzen viste at benzen var kun tilstede i prøve nr. 7-0191 (figur 5). 2 µl af prøve 7-0191 blev analyseret for at kunne kvantificere benzen i prøve nr. 7-0191. Indholdet af benzen i denne prøve bestemt ved ekstern standard metode er 1.7 ppm. Ingen af de undersøgte prøver indeholdt benzo(a)pyren.

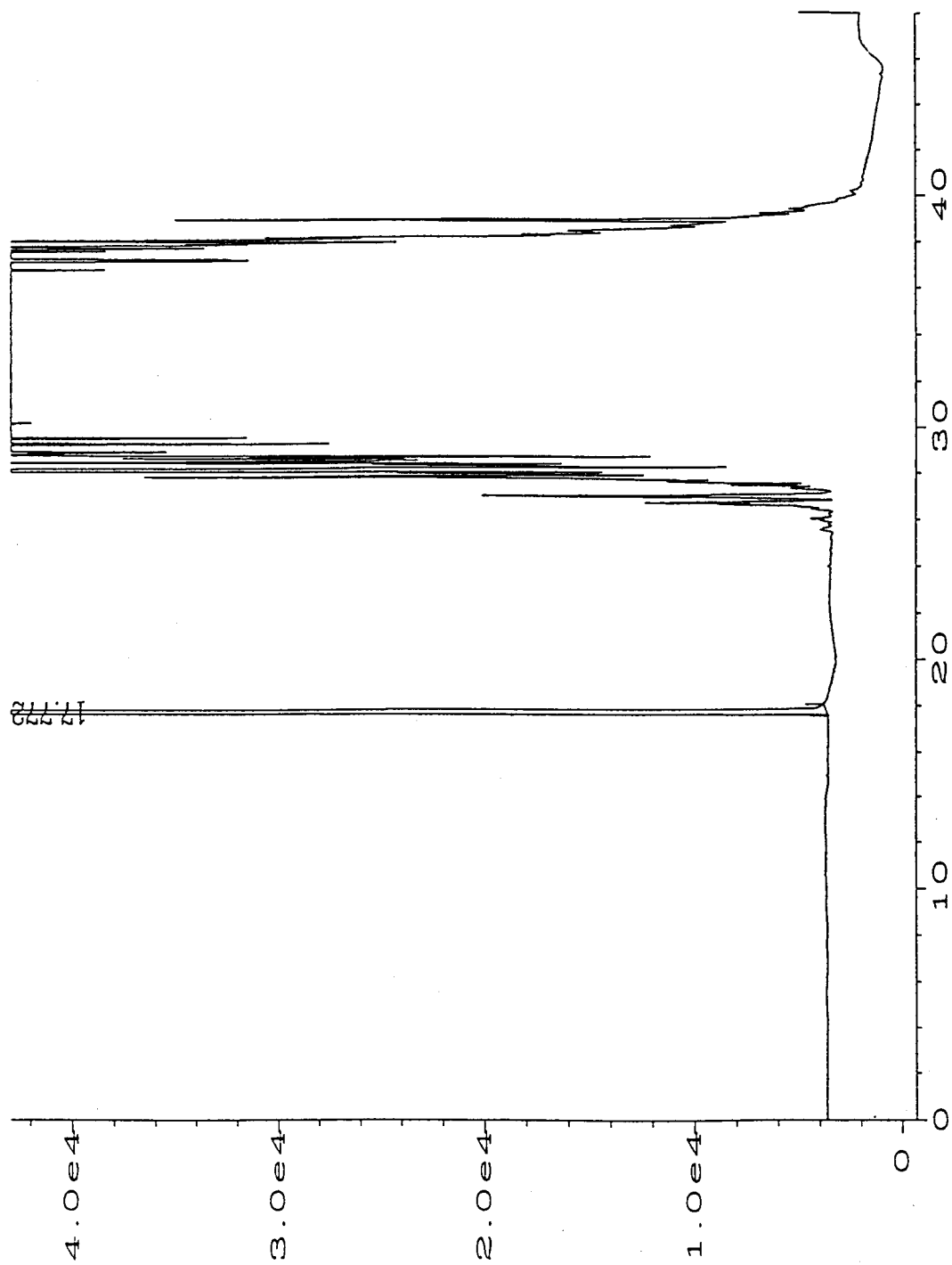
Det kan konkluderes at alle undersøgte prøver opfylder betingelserne for at undlade anmærkningerne P eller M som er angivet i bekendtgørelse af listen over farlige stoffer. Ingen af prøverne skulle derfor klassificeres som kræftfremkaldende.

De to prøver (7-0190 og 7-0191) udtaget i detailhandlen er klassificeret og mærket henholdsvis giftig og sundhedsskadelig. Grunden til klassificering som sundhedsskadelig er stoffernes evne til at fremkalde kemisk betinget lungebetændelse. Producenten til prøve nr. 7-0190 har oplyst Kemikalie Inspektionen at prøven var fejlagtig mærket med faresymbol "giftig" og risikosætningen "R 45". Producenten har efterfølgende tilbagekaldt produkterne med mærkningen "giftig".

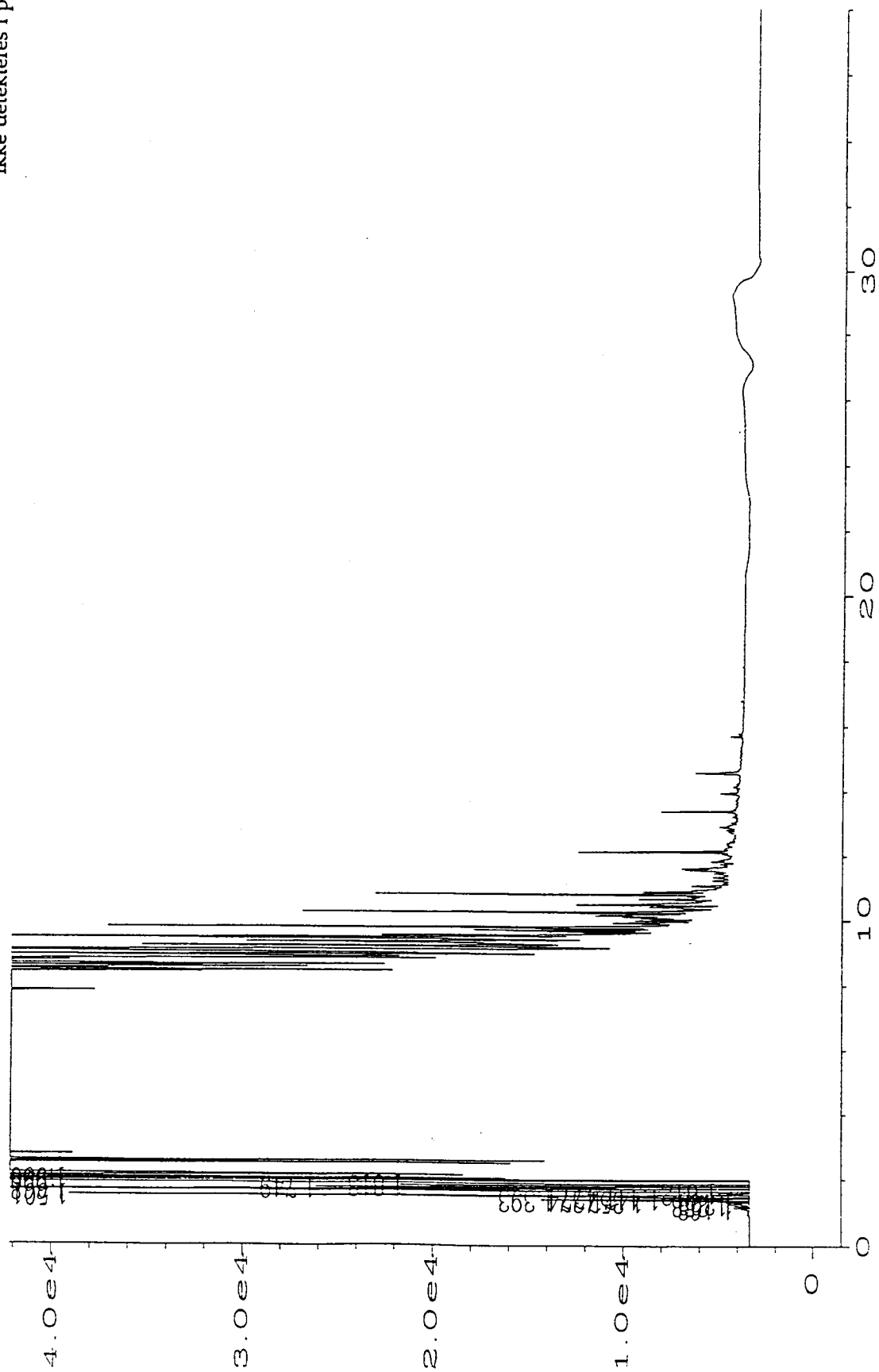
Figur 1: GC-analyse af benzo(a)pyren i
prøve nr. 7-0182. Benzo(a)pyren
(retentiontid 27,291 min) kunne
ikke detekteres i prøven.



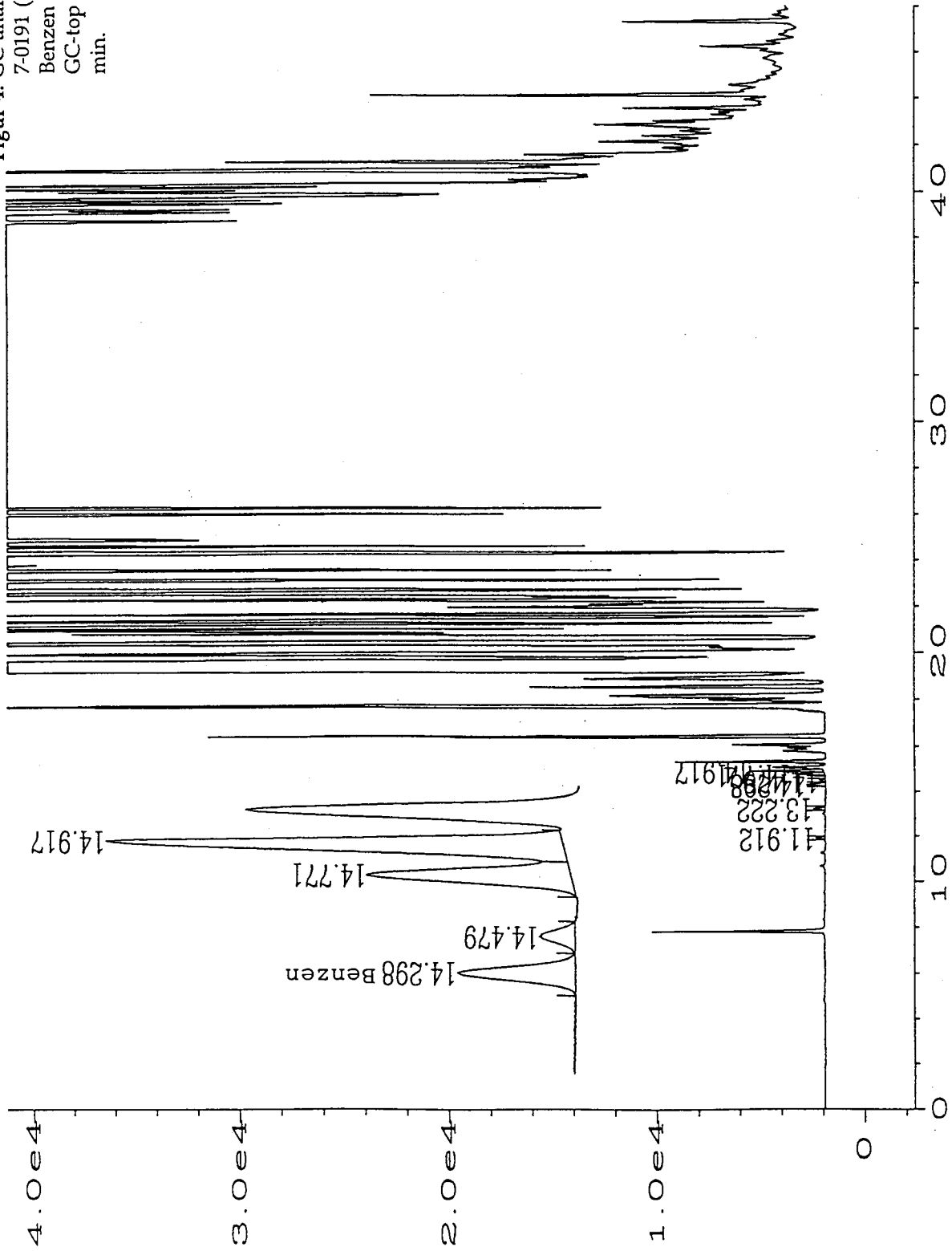
Figur 2: GC-analyse af benzen i prøve nr. 7-0182. Benzen (retentionstid 14,298 min) kunne ikke detekteres i prøven.



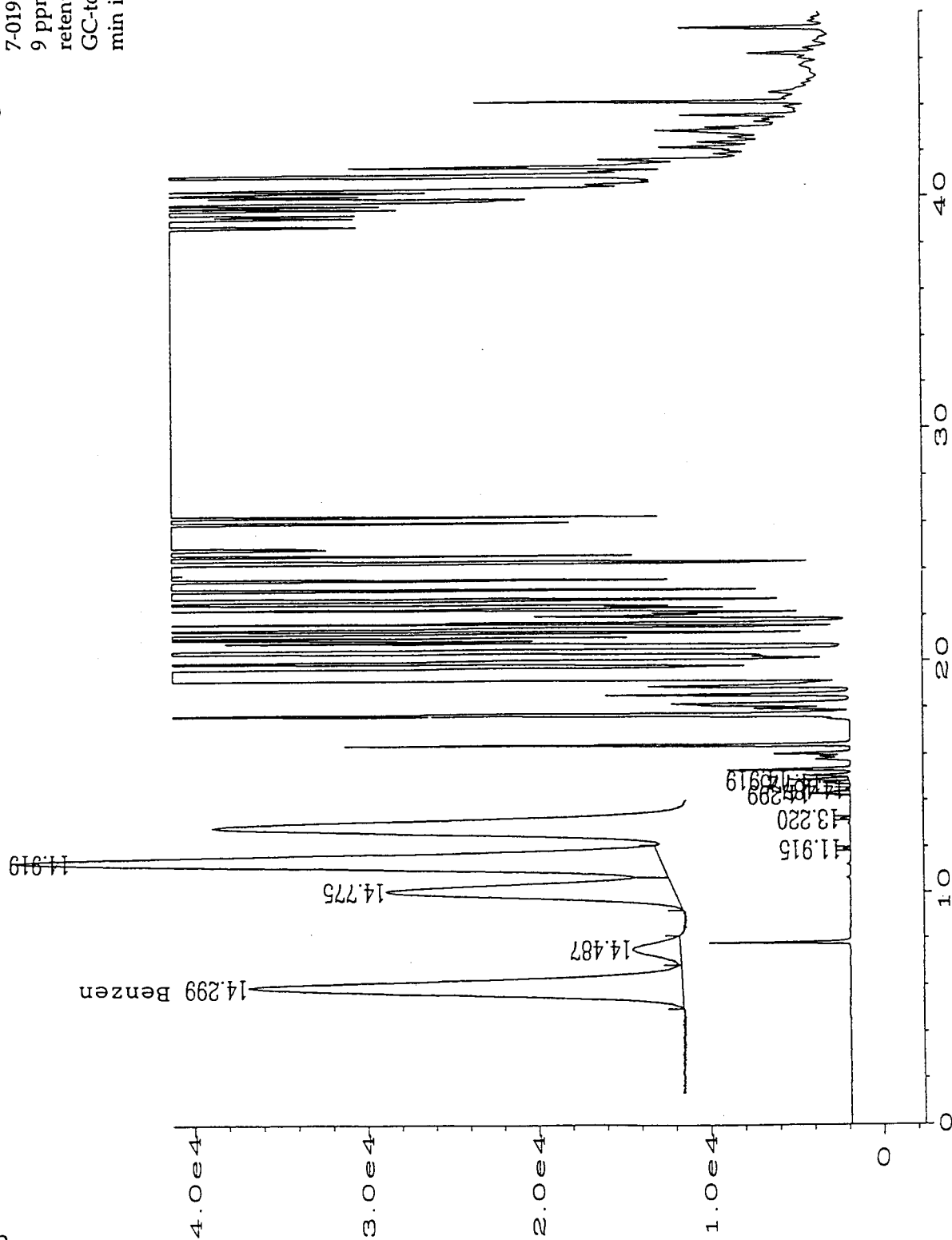
Figur 3: GC-analyse af benzo(a)pyren i prøve nr. 7-0191. Benzo(a)pyren (retentionsid 27,291 min) kunne ikke detekteres i prøven.



Figur 4: GC-analyse af benzen i prøve nr. 7-0191 (analyse af 2 µl prøve). Benzen i prøven identificeres ved GC-top med retentionstid på 14.298 min.



Figur 5: Bekræftelse af benzen i prøve nr. 7-0191. Prøven blev spiket med 9 ppm benzen. GC-top af benzen, retentionstid 14.299, overlapper GC-toppen med retentionstid 14.298 min i figur 4.



5 Referencer

1. Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 69 af 7. februar 1996 af listen over farlige stoffer.

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU - er en forskningsinstitution i Miljø- og Energiministeriet. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning indenfor natur og miljø.

Henvendelser kan rettes til:

URL: <http://www.dmu.dk>

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf.: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

*Direktion og Sekretariat
Forsknings- og Udviklingssekretariat
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi
Afd. for Miljökemi
Afd. for Systemanalyse*

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejlsovej 25
Postboks 413
8600 Silkeborg
Tlf.: 89 20 14 00
Fax: 89 20 14 14

*Afd. for Sø- og Fjordøkologi
Afd. for Terrestrisk Økologi
Afd. for Vandløbsøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 12, Kalø
8410 Rønde
Tlf.: 89 20 17 00
Fax: 89 20 15 14

*Afd. for Landskabsøkologi
Afd. for Kystzoneøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser
Tagensvej 135, 4
2200 København N
Tlf.: 35 82 14 15
Fax: 35 82 14 20

Afd. for Arktisk Miljø

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, temarapporter, særtryk af videnskabelige og faglige artikler, samt årsberetninger. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer. Årsberetning samt en opdateret oversigt over årets publikationer fås ved henvendelse til telefon 46 30 12 00.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

- Nr. 165: Omkostninger ved reduktion af næringsstofbelastningen af havområderne. Af Paaby, H. et al. 187 s., 150,00 kr.
- Nr. 166: Analyse af dioxin og pentachlorphenol i nye tekstiler. Af Vikelsøe, J. & Johansen, E. 46 s., 40,00 kr.
- Nr. 167: Fejlkilder i den danske vildtudbyttestatistik. Af Asferg, T. 27 s., 40,00 kr.
- Nr. 168: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 1995/1996 i Danmark. Af Clausager, I. 41 s., 35,00 kr.
- Nr. 169: Effects of fitting dummy satellite transmitters to geese. A pilot project using radio telemetry on wintering Greenland White-fronted geese. By Glahder, C. et al. 38 p., DKK 40,00.
- Nr. 170: Seabird colonies in western Greenland. By Boertmann, D. et al. 148 p., DKK 100,00.
- Nr. 171: Overvågning af odder (*Lutra lutra*) i Karup Å, Hvidbjerg Å/Thy, Ryå og Skals Å, 1985-1994. Af Madsen, A.B. et al. 42 s., 45,00 kr.
- Nr. 172: Overvågning af odder (*Lutra lutra*) i Danmark 1996. Af Hammershøj, M. et al. 43 s., 45,00 kr.
- Nr. 173: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Hovedrapport og bilagsrapport. Af Skov, H. et al. 84 s. + 282 s., 100,00 kr. + 300,00 kr.
- Nr. 174: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Målemetoder og modelberegninger. Af Ellermann, T. et al. 56 s., 70,00 kr.
- Nr. 175: Landovervågningsoplande. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Grant, R. et al. 150 s., 125,00 kr.
- Nr. 176: Ferske vandområder. Søer. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Jensen, J.P. et al. 96 s., 125,00 kr.
- Nr. 177: Ferske vandområder. Vandløb og kilder. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Windolf, J. (red.). 228 s., 125,00 kr.
- Nr. 178: Sediment and Phosphorus. Erosion and Delivery, Transport and Fate of Sediments and Sediment-associated Nutrients in Watersheds. Proceedings from an International Workshop in Silkeborg, Denmark, 9-12 October 1995. Af Kronvang, B. et al. 150 pp., 100,00 DKK.
- Nr. 179: Marine områder. Danske fjorde - status over miljøtilstand, årsagssammenhænge og udvikling. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1995. Af Kaas, H. et al. 205 s., 150,00 kr.
- Nr. 180: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Report for 1995. By Kemp, K. et al. 55 pp., 80,00 DKK.
- Nr. 181: Dansk Fauna Indeks. Test og modifikationer. Af Friberg, N. et al. 56 s., 50,00 kr.
- 1997**
- Nr. 182: Livsbetingelserne for den vilde flora og fauna på braklagte arealer - En litteraturudredning. Af Mogenssen, B. et al. 165 pp., 125,00 DKK.
- Nr. 183: Identification of Organic Colourants in Cosmetics by HPLC-Photodiode Array Detection. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Rastogi, S.C. et al. 233 pp., 80,00 DDK.
- Nr. 184: Forekomst af egern *Sciurus vulgaris* i skove under 20 ha. Et eksempel på fragmentering af landskabet i Århus Amt. Af Asferg, T. et al. 35 s., 45,00 kr.
- Nr. 185: Transport af suspenderet stof og fosfor i den nedre del af Skjern Å-systemet. Af Svendsen, L.M. et al. 88 s., 100,00 kr.
- Nr. 186: Analyse af miljøfremmede stoffer i kommunalt spildevand og slam. Intensivt måleprogram for miljøfremmede stoffer og hygiejnisk kvalitet i kommunalt spildevand. Af Vikelsøe, J., Nielsen, B. & Johansen, E. 61 s., 45,00 kr.
- Nr. 187: Vandfugle i relation til menneskelig aktivitet i Vadehavet 1980-1995. Med en vurdering af reser-
vatbestemmelser. Af Laursen, K. & Salvig, J. 71 s., 55,00 kr.
- Nr. 188: Generation of Input Parameters for OSPM Calculations. Sensitivity Analysis of a Method Based on a Questionnaire. By Vignati, E. et al. 52 pp., 65,00 DKK.
- Nr. 189: Vandføringsevne i danske vandløb 1976-1995. Af Iversen, H.L. & Ovesen, N.B. 55 s., 50,00 kr.
- Nr. 190: Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment. Af Carlsen, L. et al. 82 pp., 45,00 kr.
- Nr. 191: Benzol i blodet. Kvalitativ del. ALTRANS. Af Jensen, M. 130 s., 100,00 kr.
- Nr. 192: Miljøbelastningen ved godstransport med lastbil og skib. Et projekt om Hovedstadsregionen. Af Nedergaard, K.D. & Maskell, P. 126 s., 100,00 kr.
- Nr. 193: Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 1996. Af Johansen, P., Riget, F. & Asmund, G. 96 s., 100,00 kr.

