

Måling af lugt

Giver to forskellige analysemetoder samme resultat?

Af Arne Oxbøl, FORCE Technology

I et samfund, hvor industri og landbrug ligger tæt på beboelse og rekreative områder, er lugt blevet en væsentlig miljøparameter. Mange virksomheder har en grænseværdi for lugt i deres miljøgodkendelse, som angiver hvor meget den enkelte virksomhed må påvirke sine naboer med lugt. Denne grænseværdi er baseret på en vejledning fra 1985 fra Miljøstyrelsen [1]. Myndighedernes kontrol af grænseværdien kræver, at lugt kan måles. I 2003 så en europæisk standard for lugtanalyse dagens lys [2], og denne standard følges i dag i en lang række europæiske lande. Standarden er pt. under revision, og denne artikels forfatter deltager i arbejdet [3].

Den europæiske standard for måling af lugt foreskriver to forskellige analysemetoder, som begge kan anvendes som ækvivalente metoder. De to analysemetoder bygger på samme princip, men der er betydelige tekniske forskelle i den måde, analyserne gennemføres på. De sidste fire-fem år er det ofte blevet diskuteret, om de to metoder giver samme resultat.

Her beskrives undersøgelser, der bl.a. belyser, om der er en signifikant forskel på resultaterne af de to metoder.

Hvordan bestemmes lugt?

Lugt opstår som følge af kemiske stoffers påvirkning af næsens lugtreceptorer og det derved udløste signal til hjernen, hvor signalet tolkes og bliver til en opfattelse af lugt. Gennem erfaring opbygger hjernen et "bibliotek" af mange – gode og dårlige – lugte, som sætter os i stand til at sige, hvad noget lugter af. Selvom de kemiske stoffer i princippet kan bestemmes med forskellige analyseinstrumenter, er der endnu ikke udviklet et instrument, som kan håndtere indtrykkene fra mange stoffer og udføre tolkningen af lugtens karakter.

Lugtanalyse udføres derfor vha. menneskelige næser. Et antal personer (lugtpanelister) præsenteres for den lugtende luft, der fortyndes i et olfaktometer (olfakto: at lugte, meter: at måle). Luften præsenteres i varierende fortyndinger med det formål at finde den fortynding, hvor 50% af lugtpanelisterne netop kan erkende lugt (fortynding til lugttærsklen). Ved denne fortynding er lugtkoncentrationen per definition 1 OU/m³ (odour unit pr. kubikmeter)¹. Præsentationen kan udføres på to forskellige måder, og begge metoder er omfattet af standarden. Der findes i dag flere forskellige kommercielt tilgængelige olfaktometre. Forinden selve analysen opsamles prøveluften i en foliepose af f.eks. Nalophan (meget lig en stegepose).

Forced-choice-metoden

Den ene metode kaldes forced-choice, fordi lugtpanelisterne får præsenteret luft i to eller flere glasrør og skal vælge mellem disse. I et tilfældigt valgt glasrør præsenteres den fortyndede prøve, og i det/de øvrige er der kun fortyndingsluft. Lugtpanelisterne skal altid foretage et valg af glasrør med prøveluft og samtidig angive, om de er sikre i deres valg, er næsten sikre eller bare gætter. Kun kombinationen af rigtigt glasrør og sik-

ker angivelse er et godkendt svar. Den samlede varighed af præsentation af luften, vurdering og besvarelse må være op til 15 sekunder [2]. Den hyppigst anvendte udførelse af metoden består i, at lugtpanelisterne præsenteres for stigende koncentrationer af lugt, og glasrøret med lugtprøve skifter tilfældigt fra trin til trin. Et forced-choice olfaktometer ses i figur 1.



Figur 1. Forced-choice olfaktometer.

Ja-metoden

Den anden metode kaldes ja-metoden. Lugtpanelisterne vurderer luften i kun ét glasrør, og kun når de opfatter en lugt, afgives et svar ved at trykke på en knap. Den samlede varighed af præsentation af luften, vurdering og besvarelse er typisk 4,4 sekunder (2,2 sekunders snusen til luften og 2,2 sekunder til svar). Det er imidlertid tilladt at anvende op til 15 sekunder som for forced-choice-metoden. Den hyppigst anvendte udførelse af metoden består i, at lugtpanelisterne præsenteres for stigende koncentrationer af lugt. Mellem hvert trin præsenteres lugtpanelisterne altid for fortyndingsluft (mellemtin) og evt. ekstra præsentationer af fortyndingsluft. Derved sikres, at lugtpanelisterne ikke kan regne ud, hvornår næste prøve kommer. Et typisk ja-olfaktometer er vist i figur 2.



Figur 2. Ja-olfaktometer.

¹ I Danmark korrigeres måleværdien med en følsomhedsfaktor beregnet på basis af lugtpanelisternes respons på referencestoffet n-butanol og svovlbrinte. Resultatet angives herefter som LE/m³ (lugtenheder pr. kubikmeter).

En væsentlig forskel mellem metoderne består i muligheden for at sammenligne med fortyndingsluft (ingen lugt). I forced-choice metoden har lugtpanelisterne altid denne mulighed, men de ved ikke, hvor fortyndingsluften er. Det kan ikke udelukkes, at opfattelsen af ikke-karakteristiske lugte kan blive lettere, når man har mulighed for at sammenligne med en lugtfri lugt. Hvis lugtpanelisterne er i tvivl, kan de skifte til det andet rør, og måske derved erkende en forskel.

Oplevelsen af lugtens styrke har en logaritmisk sammenhæng med lugtkoncentrationen. Det betyder, at en dobbelt så høj lugtkoncentration ikke giver en dobbelt så stærk oplevet lugtstyrke. Først ved ca. 10 gange højere lugtkoncentration opleves lugten dobbelt så stærkt. Af denne grund udføres alle beregninger i analysefasen ved hjælp af logaritmiske værdier. Først til sidst omregnes resultatet til OU/m³.

Hvilke krav stiller standarden?

Standarden for lugtanalyser sætter visse krav til lugtpanelister og de anvendte olfaktometre, som skal overholdes. Dertil kræves det, at laboratorierne regelmæssigt tester lugtstyrken af referencestoffet n-butanol, som har en anerkendt lugttærskel på 40 ppb og er det eneste godkendte referencestof. På basis af disse tal beregner laboratorierne deres repeterbarhed (dvs. hvor godt laboratoriet kan gentage analysen af den samme prøve med det samme udstyr og det samme personale) og nøjagtighed for laboratoriets analyser.

Standardens krav til repeterbarhed, r , er kvantificeret ved:

$$r = t * \sqrt{2} * s_r \leq 0,477 \Rightarrow s_r \leq 0,172$$

hvor, t er en faktor fra Student's t-fordeling

s_r er standardafvigelsen for laboratoriets repeterbarhed (beregnet på logaritmiske værdier)

0,477 er højeste, godkendte værdi for r .

s_r bestemmes gennem laboratoriets regelmæssige analyse af n-butanol. Med opfyldelse af kravet kan resultaterne af laboratoriets gentagne analyser være mellem 20 ppb og 80 ppb. Der kan således være en faktor fire mellem højeste og laveste resultat.

Overholdelse af krav til nøjagtighed kan i det daglige arbejde kun dokumenteres gennem analyser af n-butanol. Gennem regelmæssig deltagelse i præstationsprøvnninger med andre laboratorier kan nøjagtigheden testes over for den gennemsnitlige værdi af alle laboratoriers resultater.

Standarden sætter ingen krav til reproducerbarheden, dvs. hvor godt flere laboratorier med forskelligt udstyr og forskelligt personale kan analysere den samme prøve.

Lugtlaboratorier kan opnå en akkreditering ved de enkelte landes akkrediteringsorganer, i Danmark er det DANAK.

Internationale præstationsprøvnninger

Firmaet Olfatec GmbH (nu Odournet GmbH) har arrangeret internationale præstationsprøvnninger for lugtlaboratorier i mange år. Laboratorier over hele verden deltager anonymt, idet de dog giver visse oplysninger om deres laboratorium. I 2005 [4], 2007 [5] og 2013 [6] er der bl.a. oplyst om, hvilken analysemetode hvert laboratorium har anvendt. Olfatec har videregivet denne anonyme information om metode til vores undersøgelse.

Fremgangsmåden ved præstationsprøvnningen er, at alle laboratorier har fået tilsendt små trykflasker med gasser med kendt (men ikke oplyst) koncentration af lugtstoffer. Gasserne blev overført til lugtposer på hvert laboratorium og analyseret.

Tabel 1 viser gennemsnitlige resultater for hver gas og hver metode ved testen i 2005. Gas A og gas B er to koncentrationer af n-butanol, gas C er en svovlholdig gas og gas D er en svovlfri gas.

46 laboratorier deltog - heraf 34 ja-laboratorier. Blandt deltagerne var både akkrediterede og ikke-akkrediterede laboratorier, men det var ikke muligt at koble oplysninger herom med oplysninger om den anvendte metode.

Tabel 2 viser tilsvarende, gennemsnitlige resultater for undersøgelsen i 2007 (samme type prøvegasser som i 2005).

Baseret på artiklernes resultater og informationen om anvendte metoder har vi udført en statistisk test af, om ja-metoden og forced-choice-metoden giver samme resultat. Hverken for 2005- eller 2007-resultaterne viste testen statistisk signifikant forskel mellem metoderne (95% konfidensniveau). Både i 2005 og 2007 gav forced-choice-metoden lidt højere resultater end ja-metoden for gas A og gas B, mens det omvendte var tilfældet for de to øvrige gasser.

Variationen mellem laboratorier, der bruger samme metode, kan beskrives ved værdien $s_{\text{reproducerbarhed}}$ (standarddeviationen for resultater fra forskellige laboratorier). Det er ikke konsekvent den ene metode, der har bedst reproducerbarhed, men for seks af otte prøver har forced-choice-metoden den bedste reproducerbarhed (laveste s -værdi). $s_{\text{reproducerbarhed}}$ for de otte prøver er mellem 0,193 og 0,466 og dermed noget højere end værdien for det enkelte laboratoriums repeterbarhed ($s_{\text{reproducerbarhed}} \leq 0,172$). Der kan således være betydelig forskel mellem laboratorier, selv når de bruger samme metode. Der kan derfor forventes noget større forskel mellem højeste og laveste værdi, hvis den samme prøve analyseres af flere laboratorier, end hvis analysen gentages på samme laboratorium.

I 2013 [7] blev der udført en lidt anderledes præstationsprøvnning, idet alle laboratorier fik tilsendt ti små gasflasker med to forskellige, ukendte koncentrationer af n-butanol. Efter overførsel til lugtposer udførte laboratorierne lugtanalyser og sendte resultaterne til Olfatec, der beregnede repeterbarhed

	Enhed	Gas A		Gas B		Gas C		Gas D	
		Ja	Forced-choice	Ja	Forced-choice	Ja	Forced-choice	Ja	Forced-choice
Antal	-	34	12	34	12	34	12	34	12
Middel	OU/m ³	280	430	1.000	1.100	6.100	4.000	6.300	5.600
$S_{\text{reproducerbarhed}}$	-	0,311	0,271	0,313	0,193	0,219	0,265	0,325	0,338

Tabel 1. Gennemsnitsresultater for Olfatec-præstationsprøvnning i 2005.

	Enhed	Gas A		Gas B		Gas C		Gas D	
		Ja	Forced-choice	Ja	Forced-choice	Ja	Forced-choice	Ja	Forced-choice
Antal	-	47	22	46	22	47	22	46	21
Middel	OU/m ³	720	760	1.300	1.400	3.400	2.500	13.800	9.200
$S_{\text{reproducerbarhed}}$	-	0,322	0,277	0,361	0,332	0,387	0,315	0,466	0,441

Tabel 2. Gennemsnitsresultater for Olfatec-præstationsprøvnning i 2007.

ANALYSEMETODER

og nøjagtighed for hvert enkelt laboratorium. Beregningerne viste, at af 50 laboratorier kunne 52% overholde begge krav. Af 34 akkrediterede laboratorier kunne 65% overholde kravene. Blandt de akkrediterede laboratorier kunne 75% af otte forced-choice-laboratorier og 62% af 26 ja-laboratorier overholde kravene. Det må være målet, at alle akkrediterede laboratorier kan overholde begge krav, og det er derfor ikke umiddelbart tilfredsstillende, at kun 65% af de akkrediterede laboratorier gør det.

Dansk præstationsprøvning i 2009

I 2009 arrangerede Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften en præstationsprøvning for analyse af lugtprøver. Tre danske, et svensk og et norsk laboratorium deltog i præstationsprøvningen [7]. Præstationsprøvningen blev udført som følger:

Referencelaboratoriet udtog en stor luftprøve fra hhv. en tobaksfabrik og en asfaltfabrik. Fra hver af disse store prøver blev prøver fordelt til mindre lugtposer. Den resterende luft i hver stor prøve blev herefter fortyndet med nitrogen til en væsentligt lavere koncentration efterfulgt af fordeling til mindre poser.

En femte prøve bestod af n-butanol fordampet i nitrogen i en stor pose, som blev fordelt i små poser.

Prøverne blev sendt til laboratorierne, der alle modtog dem dagen efter prøvetagning før klokken ni om morgenen. Laboratorierne analyserede hver prøve to gange på hvert af to hold lugtpanelister (morgen og eftermiddag) i forud fastlagt rækkefølge.

Forced-choice-metoden blev brugt af to laboratorier og ja-metoden af tre laboratorier.

Resultaterne blev testet statistisk for outliers, repeterbarhed, reproducerbarhed og forskel mellem de to metoder efter anerkendte statistiske metoder [8] og [9]. De gennemsnitlige resultater for hver prøve og hvert laboratorium er vist i tabel 3.

Metode	Asfalt høj	Tobak høj	n-butanol 245 ppm	Asfalt lav	Tobak lav
Gennemsnit forced-choice	73.000	16.000	5.700	21.000	3.300
Gennemsnit ja	120.000	9.100	6.800	32.000	2.400

Tabel 3. Gennemsnitlige resultater for laboratorier dansk præstationsprøvning.

De statistiske test viser ingen signifikant forskel mellem metoderne, hvad angår resultaternes størrelse. Testen viser imidlertid, at ja-metoden har en signifikant bedre repeterbarhed i denne undersøgelse. $S_{\text{repeterbarhed}}$ for ja-metoden var 0,0806 mod 0,147 for forced-choice. Derimod viser testen også, at de to metoder har nogenlunde lige god reproducerbarhed, $S_{\text{reproducerbarhed}}$ for ja-metoden er 0,243 mod 0,216 for forced-choice. Dette er i god overensstemmelse med, at forced-choice-metoden også i de internationale prøvninger generelt har en lidt bedre reproducerbarhed.

Den forventede værdi for n-butanolprøven kan ud fra lugt-tærskelværdien på 40 ppb udregnes til at være 6.125 OU/m³. Begge metoders resultater er i god overensstemmelse med denne værdi.

Afslutning

Ingen af de citerede undersøgelser viser statistisk signifikant forskellige resultater for de to metoder, og det er ikke én metode, der altid giver de højeste resultater. Reproducerbarheden for de to metoder ser også ud til at være i samme størrelsesorden. Ja-metoden ser umiddelbart ud til at have den bedste repeterbarhed, hvilket vil sige, at et ja-laboratorium bedre kan gentage sine resultater.

Ud fra især de internationale præstationsprøvninger med mange deltagere forekommer det tydeligt, at der er stor varia-

■ FORCE Technology har 35 års erfaring inden for analyse af og rådgivning om lugt og er en del af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften. Analyselaboratoriet har erfaringer med både forced-choice-metoden og ja-metoden og bruger nu ja-metoden. Laboratoriet har en akkreditering fra DANAK og har deltaget i det europæiske standardiseringsarbejde fra starten. Artiklens forfatter er medlem af CEN/WG2, som arbejder med revision af den europæiske standard for lugtanalyse.

tion mellem laboratorier, der bruger samme metode. Denne variation er umiddelbart en større udfordring end evt. forskelle mellem metoderne. Brugerne af lugtlaboratorier oplever denne variation som en væsentlig usikkerhed ved metoden, og derfor er det væsentligt at sikre optimal procedure for analyserne og evt. at forbedre metoderne. I arbejdet med revision af standarden er der – blandt flere emner – fokus på usikkerhed, og reduktion af usikkerheden i analysen har høj prioritet i revisionsarbejdet.

Selvom den "sande" lugtoplevelse kun kan bestemmes med den menneskelige næse og hjernens tolkning, er der et stort ønske hos flere industrier om at få adgang til en elektronisk næse, som med mindre usikkerhed kan vurdere kritiske lugtemissioner. Der har været flere forsøg på udvikling af elektroniske næser, som blev forsøgt trænet til at kvantificere forskellige lugte. Det er imidlertid en stor udfordring, at mange lugte består af mange lugtstoffer og at forskellige lugte indeholder forskellige grupper af lugtstoffer. En elektronisk næse, der er veltrænet til chokoladelugt, vil komme til kort over for griselugt.

Det bør dog ikke være en umulig opgave at fremstille en elektronisk næse, som kan overvåge én bestemt produktion gennem valg af de rigtige sensorer til netop denne produktion. Det er dog en forudsætning, at der er et antal stoffer, hvis kon-

centration er proportional med lugten (indikatorstoffer), og som kan måles kemisk/fysisk. En elektronisk næse kan dog næppe erstatte olfaktometriske analyser, så længe virksomhedens grænseværdi er udtrykt i lugtenheder pr. volumen (OU/m³).

E-mail:

Arne Oxbøl: aox@force.dk

Referencer

1. Vejledning fra Miljøstyrelsen, Nr. 4, 1985: Begrænsning af lugtgener fra virksomheder.
2. DS/EN 13725_2003: Luftundersøgelse - Bestemmelse af lugtkoncentration ved brug af dynamisk olfaktometri.
3. CEN/TC 264/WG 2: Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfaktometri.
4. Björn Maxeiner: Olfactometric Interlaboratory Comparison Test 2005, OLFAtec GmbH, WEF/AWWA Odors and Air Emissions, 2006.
5. Björn Maxeiner: Ringversuch zur dynamischen Olfaktometrie nach DIN EN 13.725:2003, OLFAtec GmbH, VDI - Berichte Nr. 1995 2007.
6. Björn Maxeiner: Posterpræsentation på VDI konference, 19./20. november 2013: Interlaboratory Comparison Olfaktometri, 2013.
7. Arne Oxbøl: Vurdering af to lugtmetoder til lugtanalyse, Rapport 55-2010, Miljøstyrelsens referencelaboratorium for emissioner til luften, marts 2010.
8. ISO 5725-2: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Del 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method, 1994.
9. ISO 5725-6: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Del 6: Use in practice of accuracy values, 1994.