

Validering og forbedring af danske lugtmålinger

Ole Pontoppidan & Inger-Lise E. Andersen

Slagteriernes Forskningsinstitut

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
1 BAGGRUND	9
2 FREMGANGSMÅDE	13
3 RESULTATER	15
3.1 PRÆCISION I LUGTBESTEMMELSER	17
3.1.1 Reproducerbarhed	18
3.2 LUGTNORMENS KRAV	19
3.2.1 Repeterbarhed	19
3.2.2 Fælles repeterbarhed	20
3.2.3 Nøjagtighed	21
3.3 SIKKERHEDSINTERVALLET FOR LABORATORIERNES RESULTATER	22
4 DISKUSSION	25
5 LITTERATUR	27

Bilag A
Resultater fra 3 lugtlaboratorier

Forord

Nærværende projekt har til formål at vurdere variationen på lugtresultater udført på ens prøver bedømt på de tre danske laboratorier, som er akkrediterede til lugtbestemmelser.

Ved at gennemføre en sammenlignende lugtbestemmelse på ens prøver opnås et udtryk for den nuværende variation på et lugtresultat, når der gennemføres en lugtbestemmelse på én lugtprøve på et tilfældigt valgt af de tre danske laboratorier akkrediterede til lugtbestemmelser.

Deltagere fra de tre laboratorier var:

Arne Oxbøl og Karsten Boholt fra Force Technology

Jens Vang fra Eurofins A/S

Ole Pontoppidan og Inger-Lise E. Andersen fra Slagteriernes Forskningsinstitut

Øvrige deltagere i projektets følgegruppe var:

Jesper Blom-Hanssen fra Slagteriernes Forskningsinstitut

Vibeke Vestergaard Nielsen og Erik Thomsen fra Miljøstyrelsen

Øvrige deltagere var autoriseret personale og panelister på de tre lugtlaboratorier.

Slagteriernes Forskningsinstitut har behandlet resultaterne og forestået rapporteringen til Miljøstyrelsen.

Sammenfatning og konklusioner

Metodeafprøvning på lugtnormen DS/EN 13725 har tidligere vist en betydelig spredning på resultater laboratorier imellem.

Ensartethed i gennemførelse af lugtbestemmelser på de tre danske lugtlaboratorier blev på et møde forud for nærværende undersøgelse søgt forbedret indenfor lugt-normens rammer.

To forskellige holdbare prøver - én med ubehagelig lugt (SW gas) og én med behagelig lugt (CA gas) - blev udvalgt og produceret af Eurofins A/S, stabiliseret og distribueret på trykflasker til alle tre laboratorier.

Der blev gennemført 15 uafhængige lugtbestemmelser på hver af de to prøver, i alt 30 målinger for hvert laboratorium. Det vil sige, at de 15 lugtbestemmelser for hver testgas på hvert enkelt laboratorium skulle gennemføres på 15 forskellige lugtpane-ler.

Det viste sig, at det ene laboratorium i første omgang opnåede cirka halvt så høje resultater på den ene testgas på grund af indtag af falsk luft ved aftapning fra tryk-flaskerne.

Dette laboratorium har efterfølgende gennemført 11 bestemmelser mere på hver testgas. For den behagelige lugt (CA gassen) er 4 af de 11 bestemmelser gennemført som dobbeltbestemmelse på ét lugtpanel, og for den ubehagelige lugt (SW gas-sen) er 3 af de 11 bestemmelser udført som dobbeltbestemmelse på ét lugtpanel. Det betyder, at der foreligger henholdsvis 7 for CA gassen og 8 for SW gassen uaf-hængige lugtbestemmelser for de ene laboratorium. Dobbeltbestemmelserne blev gennemført af tidsmæssige årsager. Disse sidste gennemførte lugtbestemmelser be-nyttede i undersøgelsen.

Lugt har logaritmisk karakter, og det var på forhånd vurderet, at sikkerhedsinter-vallet for laboratoriernes lugtresultater ville være mellem 50 % og 200 % af mid-delværdien af resultaterne. Sikkerhedsintervallet er forholdet mellem den nedre (2,5 %'s) henholdsvis den øvre (97,5 %'s) fraktil og den geometriske middelværdi af lugtresultaterne.

Ved behandlingen af resultaterne er der regnet både på OU_E/m^3 i henhold til lugtnormen DS/EN 13725 og LE/m^3 i henhold til vejledning nr. 4/1985 om begrænsning af lugtgener fra virksomheder.

Repetierbarheden, som udtrykker præcisionen under repeterbare forhold, er beregnet som standardafvigelsen på de enkelte laboratorier. Repeterbare forhold ved lugtbestemmelser er forhold, hvor uafhængige lugtresultater er fremkommet ved anvendelse af samme metode på ens testgasser i samme laboratorium af operatører, som anvender samme udstyr.

Reproducerbarheden, som udtrykker præcisionen under reproducerbare forhold, er beregnet som standardafvigelsen mellem laboratorierne, og benævnes undertiden også som præcisionen mellem laboratorier. Reproducerbare forhold er således forhold, hvor lugtresultaterne er fremkommet ved samme me-

tode på ens testgasser i forskellige laboratorier med forskellige personer, som bruger forskelligt udstyr.

Repeterbarheden angiver altså kvaliteten af lugtbestemmelser inden for et laboratorium og reproducerbarheden angiver kvaliteten af lugtbestemmelser når forskellige laboratoriers resultater sammenlignes.

Den sammenlignende undersøgelse på to testgasser viser (under hensyntagen til det forskellige antal resultater fra laboratorierne):

- Laboratorium 1 opfylder normens krav for repeterbarhed (dvs. et udtryk for tilfældige fejl angivet som et 95 %'s konfidensinterval på spredningen af resultaterne) for testgas CA for både OU_E/m^3 (odour units)/ m^3 og LE (lugtenheder)/ m^3 skalaerne. Laboratorium 1 overskrider normens krav til repeterbarhed ganske lidt for testgas SW for begge skalaer. Laboratorium 2 og 3 opfylder normens krav til repeterbarhed for begge testgasser for både OU_E/m^3 og LE/m^3 skalaerne.
- Den fælles repeterbarhed for de danske lugtlaboratorier betragtet under et er for begge gasser og begge skalaer mindre end normens krav, hvorfor repeterbarheden er i orden for danske lugtlaboratorier betragtet som et laboratorium.
- Alle laboratorier opfylder normens krav til nøjagtighed (et udtryk for hvor tæt lugtresultatet er på den 'rigtige' værdi og for præcisionen) for begge testgasser for både OU_E/m^3 og LE/m^3 skalaerne ved beregning på totalt 41 lugtbestemmelser. For laboratorium 3 er der overskridelser, når der regnes på 37 uafhængige CA bestemmelser henholdsvis 38 uafhængige SW bestemmelser. For CA er der alene tale om overskridelse på OU_E/m^3 skalaen, og for SW er der alene tale om overskridelse på LE/m^3 skalaen. Det skal dog bemærkes, at den 'rigtige' værdi (også kaldet accepterede referencéværdi) ikke kan fastlægges med god præcision, når der kun er tre deltagende laboratorier med i undersøgelsen.
- Forholdene mellem nedre (2,5 %'s) henholdsvis øvre (97,5 %'s) fraktiler og den geometriske middelværdi viser, at målet om at kunne opnå resultater i sikkerhedsintervallet mellem 50 % og 200 % af den geometriske middelværdi af lugtresultaterne er overholdt for begge gasser og begge skalaer, idet det lavest fundne forhold er 52 % (2,5 %'s fraktil for testgas CA på LE/m^3 skalaen) og det største 195 % (97,5 %'s fraktilen for testgas SW på LE/m^3 skalaen).

Det vil med andre ord sige, at ved i flæng at vælge et af de tre danske laboratorier til lugtanalyse kan der med 95 %'s sandsynlighed fås et lugtresultat på en prøve, som ligger mellem det halve og det dobbelte af den accepterede referencéværdi.

Den geometriske middelværdi af lugtbestemmelserne i undersøgelsen er det bedste skøn for den accepterede referencéværdi (den 'rigtige' værdi).

1 Baggrund

Standarden DS/EN 13725:2003 (kaldet lugtnormen) angiver en metode til objektiv bestemmelse af lugtkoncentrationen af en gasagtig prøve ved brug af dynamisk olfaktometer med menneskelige vurderinger og emissionsmængden af lugtudstrømninger fra punktkilder, områdekilder med udvendige strømme og områdekilder uden udvendige strømme. Den primære anvendelse af lugtnormen er at sørge for et fælles grundlag for vurdering af lugtemissioner i medlemslandene indenfor EU.

Metodeafprøvning anvendes ofte når en ny eller en forbedret analysemetode er udviklet. En metodeafprøvning er således en afprøvning af en analysemetodes anvendelighed på laboratorier. Ved en metodeafprøvning fremstiller et laboratorium ensartede og stabile prøver, som bliver leveret til et antal laboratorier til analyse efter den angivne metode. Resultaterne indsamles og gennemgår en databehandling, hvor der regnes på værdier for præcisionen og rigtigheden af metoden. Anvendeligheden af metoden kan derefter vurderes.

Tilsvarende kan et laboratoriums analyseresultater sammenlignes med andre, og dette udtrykkes generelt for en præstationsprøvning. En tidligere gennemført præstationsprøvning for lugt (OLFAtec præstationsprøve fra 2003) med 51 deltagende laboratorier fra 12 forskellige lande har vist en betydelig spredning på lugtresultaterne laboratorier imellem.

De 51 laboratorier var fordelt med 7 laboratorier fra Canada/USA, 2 laboratorier fra asien og de resterende 42 laboratorier var europæiske laboratorier. Resultater i den bedste klasse (Class 1) omfattede 37 laboratorier, som havde oplyst, at de arbejdede i overensstemmelse med lugtnormen.

OLFAtec præstationsprøven fra 2003 blev udført på fire testgasser. Laboratorierne skulle gennemføre lugtbestemmelser på en lav og en høj koncentration af n-butanol samt på tetrahydrothiophene (kaldet THT) og en blanding af ethylacrylat, methyl-acrylat og 2-ethyl-3-methyl pyrazin (kaldet S-Fri). Laboratorierne skulle gennemføre bestemmelser på hver testgas i overensstemmelse med lugtnormen, hvor lugt-resultatet er beregnet som gennemsnittet af 'godkendte' besvarelser fra to runder ved lugtærskelbestemmelsen på en prøve.

Et 95 %'s sikkerhedsinterval for spredningen angivet som forholdet mellem 2,5 %'s henholdsvis 97,5 %'s fraktilerne og den geometriske middelværdi for de 37 bedste laboratorier fremgår af tabel 1.

Tabel 1. Forholdet mellem 2,5 %'s fraktilen henholdsvis 97,5 %'s fraktilen og den geometriske middelværdi regnet i procent for de 37 bedste laboratorier i OLFAtec præstationsprøven fra 2003.

	n-butanol, 30 mg/m ³	n-butanol, 194 mg/m ³	THT test- gas, 4,8 mg/m ³	S-Fri test- gas, 2,5 mg/m ³
(2,5 %'s fraktilen / geometrisk middelværdi) * 100	28 %	44 %	32 %	20 %
(97,5 %'s fraktilen / geometrisk middelværdi) * 100	563 %	292 %	387 %	345 %

95 %'s sikkerhedsintervallet for spredningen på de tre danske laboratorier i OLFA-tec præstationsprøven fra 2003 er angivet i tabel 2.

Tabel 2. Forholdet mellem 2,5 %'s fraktilen henholdsvis 97,5 %'s fraktilen og den geometriske middelværdi regnet i procent for lugtbestemmelser udført på de tre danske laboratorier i OLFAtec præstationsprøven fra 2003.

	n-butanol, 30 mg/m ³	n-butanol, 194 mg/m ³	THT test- gas, 4,8 mg/m ³	S-Fri test- gas, 2,5 mg/m ³
(2,5 %'s fraktilen / geometrisk middelværdi) * 100	38 %	54 %	45 %	67 %
(97,5 %'s fraktilen / geometrisk middelværdi) * 100	168 %	181 %	233 %	170 %

OLFAtec præstationsprøven fra 2003 beskriver spredningen på lugtbestemmelser gennemført på en tilfældig analysedag, idet der alene er gennemført én lugtbestemmelse på de enkelte testgasser på hvert enkelt laboratorium.

Nærværende projekt havde til formål at vurdere spredningen på lugtbestemmelser udført på ens prøver bedømt på de tre akkrediterede danske lugtlaboratorier: Force Technology, Eurofins A/S og Slagteriernes Forskningsinstitut.

Indledningsvist blev procedurer og metoder i de enkelte laboratorier ensartet inden for lugtnormens rammer, og efterfølgende blev der gennemført sammenlignende lugtbestemmelser for at bedømme spredningen på resultaterne. Disse resultater er således ikke direkte sammenlignelige med OLFAtec præstationsprøvningen fra 2003, idet der gennemføres flere lugtbestemmelser på de enkelte testgasser på hver af de tre danske laboratorier.

I nærværende projekt opnås et mål for præcisionen, når de tre forskellige laboratorier bestemmer lugten på samme testgasser med forskelligt udstyr, og med laboratoriernes mindre variationer inden for metoden, som lugtnormen tillader.

Resultatet af projektet angiver dermed variationen, som kan forventes i lugtresultater, når en stabil prøve analyseres på et af de tre danske laboratorier.

Desuden bestemmes repeterbarheden inden for de tre forskellige laboratorier og for alle laboratorierne samlet ved at laboratorierne gennemfører 15 uafhængige lugtresultater på to testgasser.

Lugresultater produceret som en dobbeltbestemmelse på en dag ligner altid hin-anden betydelig mere end lugtresultater produceret på forskellige dage. Standard-afvigelsen inden for en dobbeltbestemmelse udført på ét panel på én dag vil være mindre end på lugtresultater udført over flere dage på samme prøve.

Inden forsøget blev gennemført forventede laboratorierne, at 95 %'s sikkerhedsintervallet for spredningen på laboratoriernes resultater ville være mellem 50 % og 200 % af den geometriske middelværdi af resultaterne.

Sikkerhedsintervallet defineres som forholdet mellem 2,5 %'s henholdsvis 97,5 %'s fraktilen og den geometriske middelværdi. Det vil sige det interval, hvor man med 95 %'s sandsynlighed kan sige, at et lugtresultat vil ligge, og dette intervals nedre henholdsvis øvre fraktil sat i forhold til den geometriske middelværdi af lugtresultaterne (den accepterede referenceværdi).

Lugt har en logaritmisk karakter, og beregninger foretages på logaritmen af resultaterne, hvorfor man opnår asymmetriske 95 %'s konfidensintervaller.

Dette er sammenligneligt med udvælgelseskriteriet for panelister overfor n-butanol i lugtnormen. Panelister udvælges i henhold til normen på baggrund af deres lugttærskel over for referencestoffet n-butanol, og gennemsnittet af ti lugtbestemmelser på n-butanol for hver enkel panelist skal være mellem 50 % og 200 % den accepterede referenceværdi for n-butanol.

2 Fremgangsmåde

Der blev afholdt et møde på Slagteriernes Forskningsinstitut den 31. marts 2004 mellem de tre danske lugtlaboratorier med henblik på bedst muligt at sikre ens-artede lugtresultater indenfor lugtnormens rammer. Laboratoriernes procedurer blev gennemgået for at finde årsager til eventuelle forskelle mellem disse.

Deltagere var:

- Arne Oxbøl og Karsten Boholt fra Force Technology
- Jens Vang fra Eurofins A/S
- Ole Pontoppidan og Inger-Lise E. Andersen fra Slagteriernes Forskningsinstitut.

På mødet og efterfølgende blev nedenstående aftalt om projektets lugtbestemmelser:

- Alle tre lugtlaboratorier har naturligvis fælles interesse i at udføre analyse-arbejde bedst og ens muligt. Det blev aftalt, at laboratorierne skal være ind-byrdes åbne, og at de fremkomne oplysninger ikke må bruges i salgsfrem-mende øjemed.
- Identificering og ensretning af procedurer og metoder i de enkelte laboratorier kan være medvirkende til at nedbringe spredningen på ens prøver.
- To forskellige holdbare prøver - én med ubehagelig lugt og én med behagelig lugt - skulle udvælges og produceres af Eurofins A/S, stabilitetstestes og distribueres til alle tre laboratorier på trykflasker. Det blev kage (CA) henholdsvis spildevandslugt (SW). CA indeholder vanilin, kanelaldehyd, valeraldehyd og limonen. SW indeholder ethylmercaptan, dimethylsulfid, triethylamin, skatol, smørsyre, acetaldehyd og acetone.
- Der skulle gennemføres 15 uafhængige bestemmelser (dvs. med 15 lugt-paneler) på hver af de to prøver; i alt 30 lugtresultater fra hvert laboratorium. I forbindelse med bedømmelserne registreredes alle relevante data, så som panelsvar, fortyndingstrin, følsomhedsfaktor etc. Dette skete med henblik på senere detaljeret behandling af resultaterne.
- Stepfaktoren (forholdet mellem to på hinanden følgende fortyndinger) skulle være i intervallet 1,4 til 1,6.
- Lugtanalyser udførtes på de respektive laboratorier under ledelse af personale, som af laboratorierne er godkendt til gennemførelse af disse analyser og med panelister, som opfylder lugtnormens udvælgelseskriterier.

- Alle panelisters svar er registreret, fx efter normens forslag med talcode 1 til 6 med henblik på vurdering af fordelingen mellem 'sand eller falsk fornemmelse', hvis der under resultatbehandlingen ville opstå en situation, som ikke ellers var forklarlig:

Tabel 3. Tal kode for panelisters registrerede svar.

Valg	Forkert	Rigtig	Forkert	Rigtig	Forkert	Rigtig
Tilkendegivelse	Gæt	Gæt	Fornemmelse	Fornemmelse	Sikker	Sikker
Svar	Falsk	Falsk	Falsk	Falsk	Falsk	Sand
Kode	1	2	3	4	5	6

- Resultater er beregnet som den geometriske middelværdi af 'godkendte' besvarelser fra to runder.
- Resultater er opgivet i OU_e/m^3 og LE/m^3 (uden og med en dansk følsomhedsfaktor). Lugtvejledning fra 1985 anviser, at lugtresultater skal korrigeres med en faktor for panelisternes følsomhed over for referencestofferne 1-butanol og svovlbriente og opgives som LE/m^3 (koncentration målt i lugtenheder pr. volumen). I EN 13.725 korrigeres der ikke med ovennævnte følsomhedsfaktor. I stedet skal kontrolkrav til panel og panelist sikre, at kravene til repeterbarhed og nøjagtighed for lugtbestemmelserne kan overholdes.

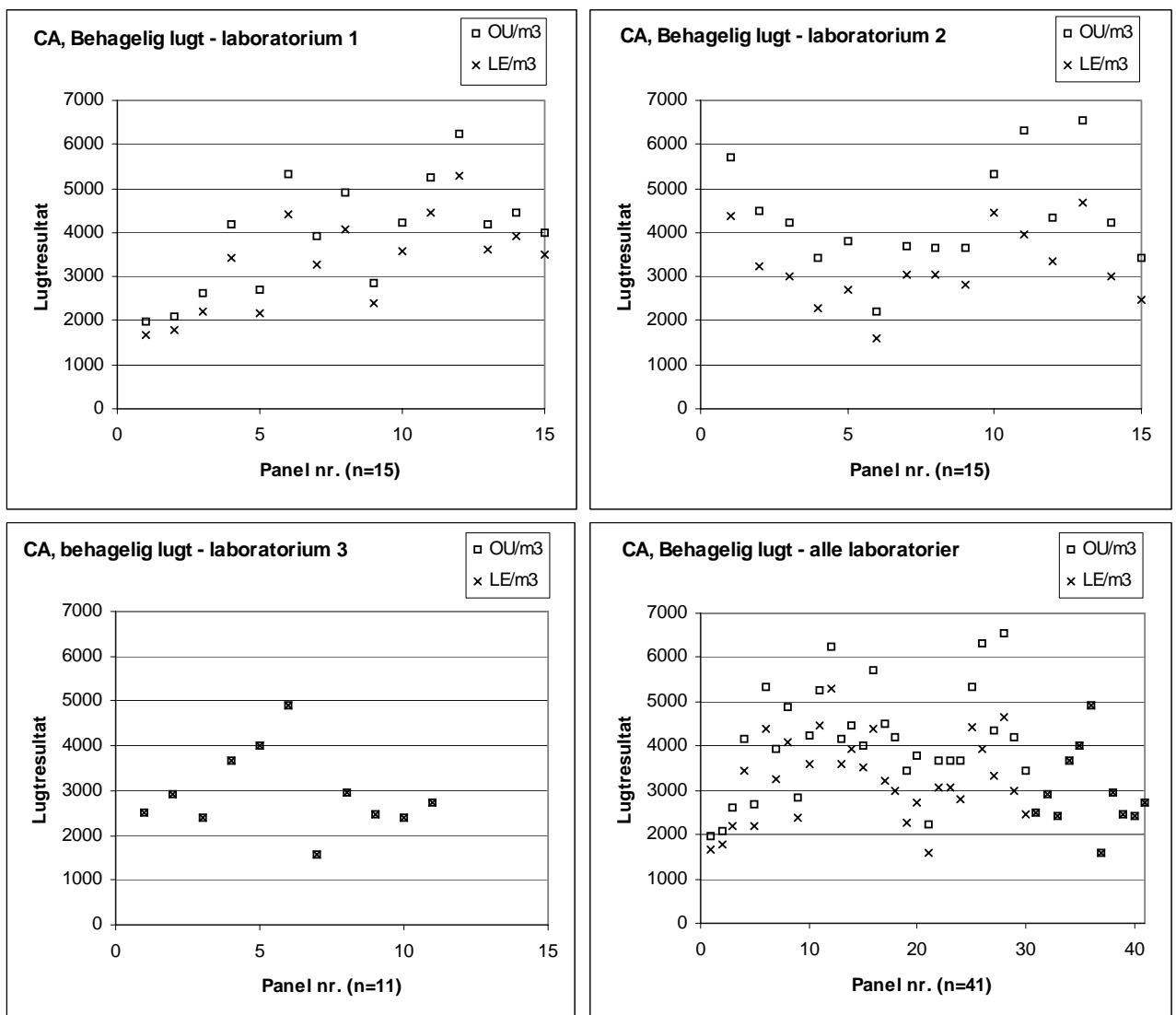
3 Resultater

Der blev gennemført 15 uafhængige lugtbestemmelser, dvs. med 15 forskellige lugtpaneller på hver af de to prøver; i alt 30 lugtresultater fra hvert laboratorium.

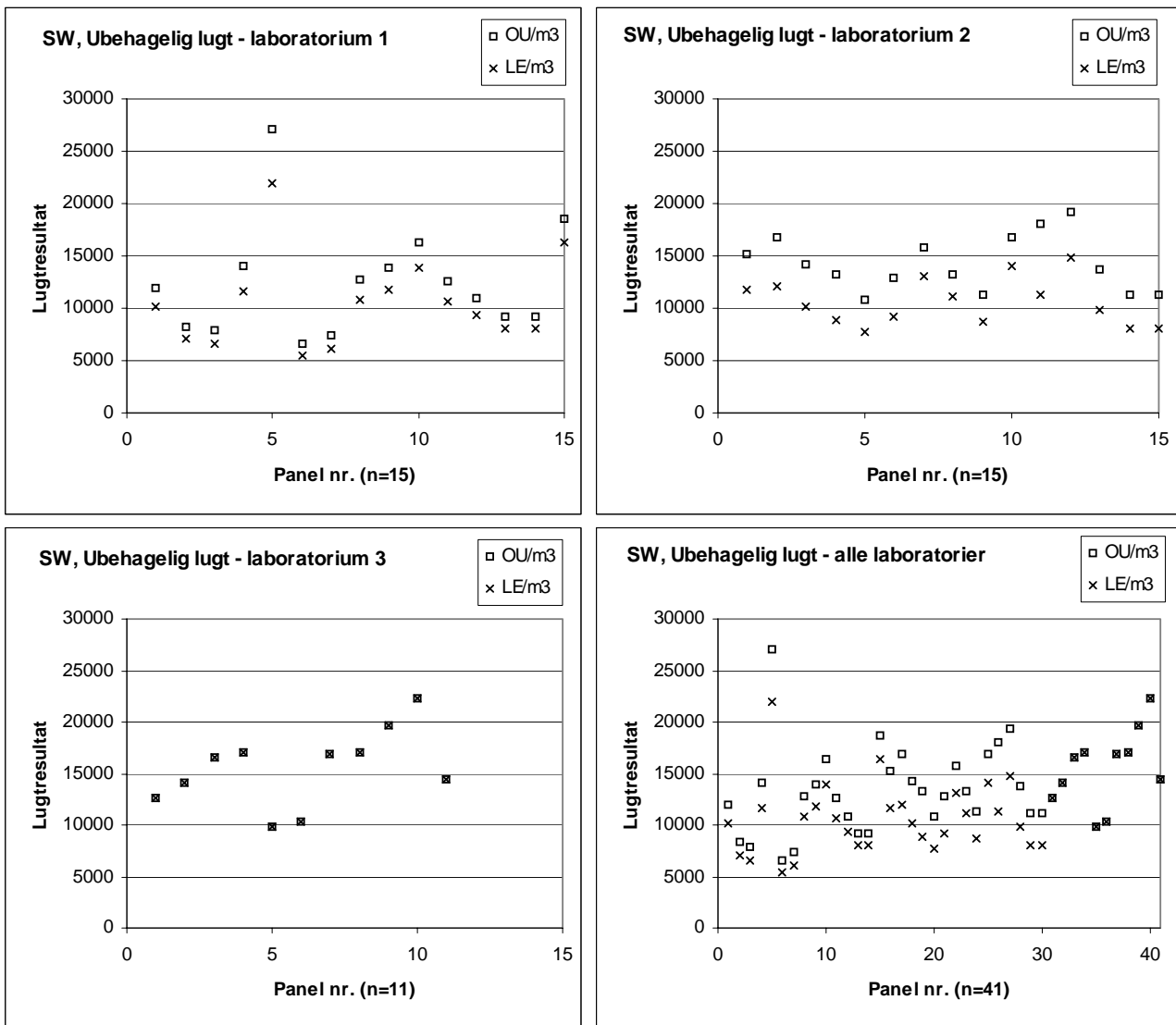
Det viste sig, at det ene laboratorium kun opnåede cirka halvt så høje resultater på den ene testgas på grund af falsk luftindtag ved aftapning fra trykflaske.

Dette laboratorium har efterfølgende gennemført 11 bestemmelser mere på hver testgas, fordelt på 7 paneller for CA testgassen henholdsvis 8 paneller for SW test-gassen.

Resultater af de enkelte besvarelser beregnet som den geometriske middelværdi af to på hinanden følgende 'godkendte' besvarelser er angivet i bilag A. Lugtresultaterne er opgivet både som OU/m^3 (odour unit pr. kubikmeter) og LE/m^3 (lugtenheder pr. kubikmeter). Forholdet mellem OU/m^3 og LE/m^3 er ligeledes angivet i bilaget. Af figur 1 og 2 fremgår lugtresultaterne for testgasserne.



Figur 1. Lugtresultater for behagelig lugt, CA.



Figur 2. Lugtresultater for ubehagelig lugt, SW.

Den geometriske middelværdi beregnes ved at bestemme gennemsnittet af de loga-ritmerede data og derefter tage antilogaritmen. Der er opnået de geometriske mid-delværdier på de enkelte laboratorier samt en total geometrisk mid-delværdi for alle laboratorierne, som vist i nedenstående tabel. Antallet af lugtbestemmelser (n), der er indgået i beregningen, er ligeledes angivet i tabellen.

Tabel 4. De beregnede geometriske middelværdier af lugtresultaterne på de enkelte laboratorier og samlet for alle laboratorierne.

Laboratorium nr.	Testgas CA, behagelig lugt		Testgas SW, ubehagelig lugt	
	OU _E /m ³	LE/m ³	OU _E /m ³	LE/m ³
1	3.724 (n=15)	3.143 (n=15)	11.588 (n=15)	9.823 (n=15)
2	4.186 (n=15)	3.088 (n=15)	14.032 (n=15)	10.350 (n=15)
3	2.841 (n=11) 2.509 (n=7)	2.841 (n=11) 2.509 (n=7)	15.109 (n=11) 15.739 (n=8)	15.109 (n=11) 15.739 (n=8)
1+2+3	3.615 (n=41) 3.623 (n=37)	3.039 (n=41) 2.990 (n=37)	13.346 (n=41) 13.329 (n=38)	11.239 (n=41) 11.074 (n=38)

Resultater angivet med kursiv er lugtresultater, hvor der indgår dobbeltbestemmelser på enkelte lugtpaneller, henholdsvis 4 for testgas CA og 3 for testgas SW på laboratorium 3.

De opnåede resultater er behandlet på to forskellige måder.

1. Ud fra lugtnormens krav til:
 - repeterbarhed og
 - nøjagtighed
2. Ud fra det forventede mål om, at 95 %'s sikkerhedsintervallet for laboratoriernes resultater ville være mellem 50 % og 200 % af den accepterede reference-værdi. Sikkerhedsintervallet defineres således som det procentvise forhold mellem 2,5 %'s henholdsvis 97,5 %'s fraktilen og den geometriske middelværdi.

3.1 Præcision i lugtbestemmelser

Når en testgas' lugt bestemmes på mange forskellige lugtpaneller efter samme metode men med forskelligt udstyr og operatører, vil det ikke være muligt at opnå præcist samme resultat hver gang, fordi alle analyser er forbundet med tilfældige fejl. De tilfældige fejl medfører altså en spredning af de opnåede lugtresultater, selvom lugtbestemmelserne er udført på den samme prøve.

Spredningen på lugtresultater kaldes normalt præcision. Denne præcision beregnes oftest som standardafvigelsen. Standardafvigelsen beregnes som kvadratroden af variansen, som er beregnet som summen af kvadraterne på afvigelserne fra gennemsnittet divideret med antallet af observationer minus en.

Variansen og spredningen (standardafvigelsen) beregnes ved:

$$\text{Varians, } s^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

hvor

n er antallet af lugtresultater

\bar{y} er den geometriske middelværdi

y_i er logaritmen af det enkelte lugtresultat

$$\text{Spredning, } s = \sqrt{s^2}$$

Jo mindre talværdi standardafvigelsen har, jo mindre spredning og dermed større præcision er der på lugtresultaterne. Ved en lav standardafvigelse vil lugtresultaterne ligge tæt på den accepterede referenceværdi (den geometriske middelværdi) og ved en høj standardafvigelse varierer lugtresultaterne meget omkring middelværdien. De beregnede spredninger på de logaritmiske data er vist i tabel 5.

Tabel 5. spredningen på lugtresultaterne på de enkelte laboratorier beregnet som standardafvigelsen.

Laboratorium nr.	Testgas CA, behagelig lugt		Testgas SW, ubehagelig lugt	
	OU _E /m ³ skala	LE/m ³ skala	OU _E /m ³ skala	LE/m ³ skala
1 (m=15)	0,152 (m=15)	0,153 (m=15)	0,166 (m=15)	0,165 (m=15)
2 (m=15)	0,120 (m=15)	0,122 (m=15)	0,080 (m=15)	0,091 (m=15)
3 (m=11)	0,132 (m=11) 0,118 (m=7)	0,132 (m=11) 0,118 (m=7)	0,110 (m=11) 0,111 (m=8)	0,110 (m=11) 0,111 (m=8)

m angiver antallet af lugtbestemmelser på de enkelte laboratorier.

Resultaterne i tabel 5 angivet med kursiv angiver beregninger, hvori indgår dobbeltbestemmelser på enkelte lugtpaneller, henholdsvis 4 for testgas CA og 3 for testgas SW på laboratorium 3.

De beregnede standardafvigelser inden for de enkelte laboratorier er et udtryk for repeterbarheden på de enkelte laboratorier. Igen gælder, at jo lavere værdier, jo mindre spredning og dermed bedre repeterbarhed.

3.1.1 Reproducerbarhed

Et andet udtryk for præcisionen er reproducerbarheden. Dette er et mål for præcisionen, når forskellige laboratorier bestemmer lugten i den samme prøve med forskelligt udstyr og eventuelt mindre varierende metodeforskelle inden for lugtnormen.

Reproducerbarheden fortæller i dette tilfælde, hvilken variation man kan forvente i lugtresultaterne, hvis man sender en stabil testgas til lugtbestemmelse på de tre danske lugtlaboratorier.

Reproducerbarhedsstandardafvigelsen, s_R beregnes ved:

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_w)^2}{n-1}}$$

hvor

n er antallet af lugtresultater

\bar{y}_w er gennemsnittet af logaritmen af lugtresultaterne på alle tre laboratorier

y_i er logaritmen af det enkelte lugtresultat

Der findes ikke krav til reproducerbarhed i normen. Reproducerbarhedsspredningen er udregnet for de opnåede logaritmiske resultater svarende til standardafvigelsen samlet for de tre laboratorier.

Tabel 6. Reproducerbarhedsspredning beregnet som standardafvigelse på samtlige lugtbestemmelser i undersøgelsen.

Laboratorium nr.	Testgas CA, behagelig lugt		Testgas SW, ubehagelig lugt	
	OU _e /m ³ skala	LE/m ³ skala	OU _e /m ³ skala	LE/m ³ skala
1+2+3 (n=41)	0,149	0,135	0,132	0,147
1+2+3 (n=37)	0,154	0,137		
1+2+3 (n=38)			0,134	0,149

3.2 Lugtnormens krav

3.2.1 Repeterbarhed

Repeterbarheden udregnet efter lugtnormen DS/EN 13725.

Repeterbarheden, r er:

$$r = t \sqrt{2} * s_R$$

hvor

t er faktoren fra Student's t-fordeling for $n-1$ frihedsgrader på 95 %'s konfidens-niveau.

Beregningsresultaterne for repeterbarheden fremgår af tabel 7.

Repeterbarheden må ifølge EN 13725 i overskride grænseværdien 0,477, dvs. $r \leq 0,477$. Dette kan også udtrykkes ved $10^r \leq 3,0$.

Dette krav til repeterbarheden indebærer, at den faktor der udtrykker differencen mellem to hinanden følgende lugtbestemmelser, som er udført på samme laboratorium med samme udstyr og under ens konditioner, ikke vil være større end en faktor 3 i 95 % af tilfældene.

Tabel 7. Repeterbarhed.

Laboratorium nr.	Normens krav: $r \leq 0,477$			
	Testgas CA, behagelig lugt		Testgas SW, ubehagelig lugt	
	OU _E /m ³ skala	LE/m ³ skala	OU _E /m ³ skala	LE/m ³ skala
1	0,461 (m=15)	0,465 (m=15)	0,504 (m=15)	0,500 (m=15)
2	0,365 (m=15)	0,371 (m=15)	0,242 (m=15)	0,275 (m=15)
3	<i>0,415 (m=11)</i> 0,409 (m=7)	<i>0,415 (m=11)</i> 0,409 (m=7)	0,347 (m=11) 0,373 (m=8)	0,347 (m=11) 0,373 (m=8)

m angiver antallet af lugtbestemmelser på de enkelte laboratorier.

Resultater angivet med kursiv er bestemmelser, hvor der indgår dobbeltbestemmelser på enkelte lugtpaneller, henholdsvis 4 for testgas CA og 3 for testgas SW på laboratorium 3.

Laboratorium 1 opfylder normens krav for testgassen CA men overskrider normens krav ganske lidt for testgassen SW for begge skalaer. Laboratorium 2 og 3 opfylder normens krav for begge testgasser for begge skalaer.

3.2.2 Fælles repeterbarhed

Vælges det at betragte de 3 danske lugtlaboratorier under et som et enkelt laboratorium, kan reproducerbarhedspredningen bruges som repeterbarhedspredning, og den fælles repeterbarhed kan udregnes efter lugtnormen på tilsvarende måde, som under repeterbarhed for laboratorierne betragtet enkeltvis.

Tabel 8. Fælles repeterbarhed for alle tre laboratorier.

Laboratorium nr.	Normens krav: $r \leq 0,477$			
	Testgas CA, behagelig lugt		Testgas SW, ubehagelig lugt	
	OU _E /m ³ skala	LE/m ³ skala	OU _E /m ³ skala	LE/m ³ skala
1+2+3 (n=41)	0,424	0,385	0,376	0,421
1+2+3 (n=37)	0,441	0,392		
1+2+3 (n=38)			0,385	0,427

Resultater angivet med kursiv er bestemmelser, hvor der indgår dobbeltbestemmelser på enkelte lugtpaneller, henholdsvis 4 for testgas CA og 3 for testgas SW på laboratorium 3.

Den fælles repeterbarhed er i alle tilfælde mindre end normens krav, hvorfor repeterbarheden er i orden for danske lugtlaboratorier betragtet under et.

3.2.3 Nøjagtighed

Målet med alle lugtbestemmelser er at komme så tæt som nødvendigt på de 'rigtige' lugtresultater. Derfor sammenlignes de i testen opnåede lugtresultater med et anerkendt 'rigtigt' lugtresultat.

Den 'rigtige' værdi kendes ikke for prøverne i denne præstationstest, men er alligevel vigtig ved bedømmelsen af en lugtmetodes eller et laboratoriums evne til at producere 'rigtige' lugtresultater.

Den geometriske middelværdi af alle lugtresultaterne er det bedste skøn for den 'rigtige' værdi (accepterede referenceværdi). Det skal bemærkes, at den 'rigtige' værdi ikke kan fastlægges med god præcision, når der kun er tre deltagende laboratorier.

Begrebet nøjagtighed angiver, hvor tæt det enkelte lugtresultat og den 'rigtige' værdi er på hinanden, og da nøjagtighed bestemmes ud fra de enkelte lugtresultater, angiver den en kombination af systematiske fejl og tilfældige fejl. Kriteriet i normen afspejler således både afstand til den 'rigtige' værdi (nøjagtighed, hvor forkert resultatet er) og præcisionen (repeterbarhed, tilfældig fejl).

Testvariablen for nøjagtighed er A_{od} . Denne udregnes efter anvisningerne i lugt-normen med hensyntagen til det aktuelle antal frihedsgrader for indgående t -faktor.

For at undersøge om et laboratorium er i overensstemmelse med kriteriet for nøjagtighed, beregnes først 95 %'s konfidensintervallet for laboratoriets bias (δ_w) som:

$$d_w - A_w * r \leq \delta_w \leq d_w + A_w * r$$

hvor

$$A_w = \sqrt{\frac{1}{2 * n}}$$
 er en statistisk faktor

d_w er afstand til 'rigtig' værdi udtrykt som laboratoriets bias

r er præcision udtrykt som repeterbarhed

n er antal lugtresultater

A_{od} (testvariabel for laboratoriets bias):

$$A_{od} = |d_w| + (A_w * r) \leq 0,217$$

Beregning af laboratoriebias, d_w :

$$d_w = \bar{y}_w - \mu$$

hvor

\bar{y}_w er gennemsnittet af logaritmen af lugtresultaterne
 μ er logaritmen af den accepterede referenceværdi

Tabel 9. Testvariabel for nøjagtighed.

Laboratorium nr.	Normens krav: $A_m \leq 0,217$			
	Testgas CA, behagelig lugt		Testgas SW, ubehagelig lugt	
	OU _E /m ³ skala	LE/m ³ skala	OU _E /m ³ skala	LE/m ³ skala
1	0,100 (n=41) 0,099 (n=37)	0,102 (n=41) 0,109 (n=37)	0,151 (n=41) 0,151 (n=38)	0,147 (n=41) 0,141 (n=38)
2	0,130 (n=41) 0,130 (n=37)	0,077 (n=41) 0,084 (n=37)	0,068 (n=41) 0,069 (n=38)	0,083 (n=41) 0,077 (n=38)
3	0,190 (n=41) 0,266 (n=37)	0,115 (n=41) 0,183 (n=37)	0,130 (n=41) 0,167 (n=38)	0,205 (n=41) 0,248 (n=38)

Resultater angivet med kursiv er bestemmelser, hvor der indgår dobbeltbestemmelser på enkelte lugtpaneler, henholdsvis 4 for testgas CA og 3 for testgas SW på laboratorium 3.

Alle laboratorier opfylder normens krav til nøjagtighed for begge testgasser for begge skalaer, når der tages udgangspunkt i et totalt antal lugtbestemmelser på 41 for alle laboratorierne.

Med udgangspunkt i 37 uafhængige bestemmelser for CA og henholdsvis 38 uafhængige bestemmelser for SW overholder laboratorium 3 ikke normens krav til nøjagtighed. For CA er der alene tale om overskridelse på OU_E/m³ skalaen og for SW er der alene tale om overskridelse på LE/m³ skalaen.

3.3 Sikkerhedsintervallet for laboratoriernes resultater

2,5 %'s og 97,5 %'s fraktillerne samt minimum og maksimumværdierne vises i nedenstående tabeller som absolutte tal for samtlige lugtresultater på henholdsvis testgas CA og testgas SW. Tillige vises antallet resultater som falder udenfor fraktillerne. Forholdet mellem 2,5 %'s henholdsvis 97,5 %'s fraktilen af lugtresultaterne og det geometriske gennemsnit er desuden angivet i procent. Dette angiver det relative interval, inden for hvilket et lugtresultat med 95 %'s sandsynlighed vil ligge.

Tabel 10. sikkerhedsinterval for CA testgas, behagelig lugt.

Laboratorium nr.	OU _E /m ³				LE/m ³			
	Min. værdi	2,5% fraktil	97,5% fraktil	Max. værdi	Min. værdi	2,5% fraktil	97,5% fraktil	Max. værdi
		Antal prøver udenfor fraktil				Antal prøver udenfor fraktil		
1	1.961			6.237	1.665		1	5.306
2	2.217		1	6.541	1.584			4.672
3	1.580	1		4.903	1.580	1		4.903
1+2+3	1.580	1.961	6.316	6.541	1.580	1.584	4.903	5.306
Forhold mellem ✓ min. værdi ✓ fraktiler ✓ max. værdi og den geometriske middelværdi:	44 %	54 %	175 %	181 %	52 %	52 %	161 %	175 %

To prøver svarende til 4,9 % falder udenfor 95 %'s konfidensintervallet for test-gassen CA. Det er et højt resultat fra laboratorium 2 og et lavt resultat fra labora-torium 3 for OU_E/m³ skalaen samt et højt resultat fra laboratorium 1 og et lavt re-sultat fra laboratorium 3 for LE/m³ skalaen.

Tabel 11. sikkerhedsinterval for SW testgas, ubehagelig lugt.

Laboratorium nr.	OU _E /m ³				LE/m ³			
	Min. værdi	2,5% fraktil	97,5% fraktil	Max. værdi	Min. værdi	2,5% fraktil	97,5% fraktil	Max. værdi
		Antal prøver udenfor fraktil				Antal prøver udenfor fraktil		
1	6607	1	1	27040	5473	1		21947
2	10849			19267	7749			14821
3	9866			22357	9866		1	22357
1+2+3	6607	7356	22357	27040	5473	6129	21947	22357
Forhold mellem ✓ min. Værdi ✓ fraktiler ✓ max. værdi og den geometriske middelværdi:	50 %	55 %	168 %	203 %	49 %	55 %	195 %	199 %

To prøver svarende til 4,9 % falder udenfor 95 %'s konfidensintervallet for testgas SW. Det er et højt og et lavt resultat fra laboratorium 1 for OU_E/m³ skalaen og et højt resultat fra laboratorium 3 og et lavt resultat fra laboratoriu-m 1 for LE/m³ skalaen.

Forholdene mellem nedre henholdsvis øvre fraktiler og det geometriske gennem-snit viser, at målet om at kunne opnå resultater i sikkerhedsintervallet mellem 50 % og 200 % af den geometriske middelværdi af lugtresultaterne er overholdt for begge gasser og begge skalaer, idet det lavest fundne forhold er

52 % (2,5 %'s fraktil for testgas CA på LE/m³ skalaen) og det største 195 % (97,5 %'s fraktilen for testgas SW på LE/m³ skalaen).

Et laboratoriums deltagelse i en præstationsprøvning kan benyttes til at vurdere, om et laboratorium generelt opnår lugtresultater, der er sammenlignelige med andre laboratoriers resultater. Desuden kan præstationsprøvningen anvendes til at vurdere, om den opnåede nøjagtighed for lugtbestemmelsen er acceptabel i forhold til opstillede lugtanalysekrav. Igen gælder det, at der i forbindelse med tolkningen af et lugtresultat er tale om et kvalitativt mål for metodens og laboratoriets evne til at ramme 'rigtigt'. Det vil med andre ord sige, at denne undersøgelse viser, at ved i flæng at vælge et af de danske akkrediterede lugtlaboratorier til lugtbestemmelse, kan der opnås lugtresultater, som ligger mellem det halve og det dobbelte af den accepterede referenceværdi.

4 Diskussion

Lugtmålingernes ensartethed de tre danske lugtlaboratorier i mellem blev forud for en sammenlignende undersøgelse søgt forbedret indenfor lugtnormens rammer (Dansk Standard DS/EN 13.725).

I vurderingen af lugtresultater kan præcisionen fx anvendes i en afgørelse af, om to lugtresultater er forskellige eller ej. Har lugtbestemmelsesmetoden dårlig præcision (stor standardafvigelse) kan to resultater som umiddelbart ser forskellige ud i realiteten være ens.

Hvis et lugtresultat ligger tæt på en grænseværdi, kan standardafvigelsen på lugtresultatet medføre, at den 'rigtige' værdi reelt godt kunne ligge over grænseværdien og omvendt kan et lugtresultat lige over grænseværdien reelt repræsentere en lugtprøvebestemmelse, hvor grænseværdien er overholdt.

Det var på forhånd vurderet, at sikkerhedsintervallet for laboratorierne resultater ville være mellem 50 % og 200 % af den geometriske middelværdi af lugtresultaterne.

Den sammenlignende undersøgelse på to testgasser viser (under hensyntagen til det forskellige antal resultater fra laboratorierne), at

- lugtnormens krav til repeterbarhed for de enkelte laboratorier er næsten overholdt. Laboratorium 2 og 3 opfylder normens krav for begge testgasser for begge skalaer. Laboratorium 1 opfylder normens krav for testgas CA, mens laboratorium 1 overskrider normens krav ganske lidt for testgas SW for begge skalaer,
- den fælles repeterbarhed er i alle tilfælde mindre end normens krav, hvorfor repeterbarheden er i orden for danske lugtlaboratorier betragtet under et og
- alle laboratorier opfylder normens krav til nøjagtighed (udtryk for hvor tæt lugtresultatet er på den 'rigtige' værdi og for præcisionen) for begge testgasser for både OU_E/m^3 og LE/m^3 skalaerne ved beregning på totalt 41 lugtbestemmelser. For laboratorium 3 er der overskridelser, når der regnes på 37 uafhængige CA bestemmelser henholdsvis 38 uafhængige SW bestemmelser. For CA er der alene tale om overskridelse på OU_E/m^3 skalaen og for SW er der alene tale om overskridelse på LE/m^3 skalaen.

Beregningerne på nøjagtigheden kan ikke anvendes til at korrigere lugtresultater.

Forholdene mellem nedre henholdsvis øvre fraktiler og det geometriske gennemsnit af lugtresultaterne viser, at resultater i sikkerhedsintervallet mellem 50 % og 200 % blev opnået for begge gasser og begge skalaer, idet det lavest fundne forhold er 52 % (2,5 %'s fraktil for testgas CA på LE/m^3 skalaen) og det største er 195 % (97,5 %'s fraktilen for testgas SW på LE/m^3 skalaen).

Det vil med andre ord sige, at ved i flæng at vælge ét af de tre danske akkrediterede lugtlaboratorier til lugtbestemmelser kan der med 95 %'s sandsynlighed opnås lugtresultater, som ligger mellem det halve og det dobbelte af den accepterede referenceværdi.

Normalt påvirkes det samlede sikkerhedsinterval for en lugtmåling af:

- prøveudtagningen,
- transport og opbevaring af lugtprøven før lugtbestemmelsen,
- lugtprøvens stabilitet (især tilstedeværelse af reaktive kemikalier som fx NO, der kan blive til NO₂, eller ozon, der kan reagere videre med luften i posen, kan påvirke en prøves holdbarhed) og
- selve lugtbestemmelsen.

Sikkerhedsintervallet i nærværende undersøgelse siger alene noget om selve lugtbestemmelsen, hvis variation altid har været betragtet som dominerende i den samlede vurdering af en lugtmåling.

5 Litteratur

Dansk Standard DS/EN 13.725 10. juli 2003: Luftundersøgelse - Bestemmelse af lugtkoncentration ved brug af dynamisk olfactometri. 1. udgave.

OLFAtec præstationsprøve 2003. Anonymiserede resultater tilgæet de enkelte deltagende laboratorier december 2003 fra OLFAtec GmbH, D-24211 Honigsee.

1 Oversigt over enkeltresultater fra tre lugtlaboratorier

Gastype CA - behagelig lugt						
Analysedato	Analyse-tidspunkt	Prøvenr./ Journal nr.	Labora-torium	OU _E /m ³	LE/m ³	OU/m ³ / LE/m ³
18-08-2004			1	1961	1665	1,2
24-08-2004			1	2099	1790	1,2
25-08-2004			1	2620	2192	1,2
26-08-2004	formiddag		1	4178	3441	1,2
26-08-2004	eftermiddag		1	2685	2179	1,2
02-09-2004			1	5339	4405	1,2
09-09-2004	formiddag		1	3936	3261	1,2
09-09-2004	eftermiddag		1	4898	4081	1,2
10-09-2004	formiddag		1	2851	2395	1,2
10-09-2004	eftermiddag		1	4233	3583	1,2
29-09-2004	formiddag		1	5248	4454	1,2
29-09-2004	eftermiddag		1	6237	5306	1,2
30-09-2004	formiddag		1	4178	3610	1,2
30-09-2004	eftermiddag		1	4467	3919	1,1
06-10-2004			1	3999	3506	1,1
27-08-2004		20040107	2	5697	4382	1,3
31-08-2004	formiddag	20040111	2	4504	3217	1,4
31-08-2004	eftermiddag	20040113	2	4206	3004	1,4
01-09-2004		20040115	2	3430	2287	1,5
02-09-2004	formiddag	20040117	2	3790	2707	1,4
02-09-2004	eftermiddag	20040120	2	2217	1584	1,4
08-09-2004		20040125	2	3673	3061	1,2
09-09-2004		20040127	2	3668	3057	1,2
13-09-2004	formiddag	20040131	2	3663	2818	1,3
13-09-2004	eftermiddag	20040134	2	5330	4442	1,2
14-09-2004	formiddag	20040138	2	6316	3948	1,6
14-09-2004	eftermiddag	20040141	2	4346	3343	1,3
16-09-2004		20040151	2	6541	4672	1,4
17-09-2004		20040152	2	4206	3004	1,4
20-09-2004		20040154	2	3435	2454	1,4
04-02-2005	formiddag	302091	3	2514	2514	1,0
04-02-2005	formiddag	303091-1	3	2926	2926	1,0
17-02-2005	formiddag	303092	3	2411	2411	1,0
17-02-2005	formiddag	303092-1	3	3680	3680	1,0
18-02-2005	formiddag	303097	3	4010	4010	1,0
18-02-2005	formiddag	303097-1	3	4903	4903	1,0
21-02-2005	formiddag	303100	3	1580	1580	1,0
21-02-2005	formiddag	303100-1	3	2952	2952	1,0
09-03-2005	formiddag	303105	3	2475	2475	1,0
10-03-2005	formiddag	303109	3	2407	2407	1,0
30-03-2005	formiddag	CA303305	3	2733	2733	1,0

Gastype SW - ubehagelig lugt						
Analysedato	Analyse-tidspunkt	Prøvenr./Journal nr.	Labora-torium	OU _E /m ³	LE/m ³	OU/m ³ / LE/m ³
18-08-2004			1	12000	10191	1,2
24-08-2004			1	8279	7062	1,2
25-08-2004			1	7837	6556	1,2
26-08-2004	formiddag		1	14085	11599	1,2
26-08-2004	eftermiddag		1	27040	21947	1,2
09-09-2004	formiddag		1	6607	5473	1,2
09-09-2004	eftermiddag		1	7356	6129	1,2
10-09-2004	formiddag		1	12809	10759	1,2
10-09-2004	eftermiddag		1	13937	11798	1,2
29-09-2004	formiddag		1	16368	13891	1,2
29-09-2004	eftermiddag		1	12560	10685	1,2
30-09-2004	formiddag		1	10889	9409	1,2
30-09-2004	eftermiddag		1	9247	8113	1,1
06-10-2004			1	9204	8068	1,1
08-10-2004	formiddag		1	18621	16366	1,1
27-08-2004		20040107	2	15208	11698	1,3
31-08-2004	formiddag	20040111	2	16825	12018	1,4
31-08-2004	eftermiddag	20040113	2	14213	10152	1,4
01-09-2004		20040115	2	13278	8852	1,5
02-09-2004		20040117	2	10849	7749	1,4
02-09-2004	formiddag	20040120	2	12840	9172	1,4
08-09-2004	eftermiddag	20040125	2	15728	13107	1,2
09-09-2004	formiddag	20040127	2	13282	11068	1,2
13-09-2004	eftermiddag	20040131	2	11363	8740	1,3
13-09-2004		20040134	2	16823	14019	1,2
14-09-2004		20040138	2	17994	11246	1,6
14-09-2004		20040141	2	19267	14821	1,3
16-09-2004		20040151	2	13739	9813	1,4
17-09-2004		20040152	2	11220	8014	1,4
20-09-2004		20040154	2	11211	8008	1,4
17-02-2005	formiddag	303093	3	12672	12672	1,0
17-02-2005	formiddag	303093-1	3	14172	14172	1,0
18-02-2005	formiddag	303098	3	16556	16556	1,0
18-02-2005	formiddag	303098-1	3	17107	17107	1,0
21-02-2005	formiddag	303101	3	9866	9866	1,0
21-02-2005	formiddag	303101-1	3	10266	10266	1,0
09-03-2005	formiddag	303106	3	16845	16845	1,0
10-03-2005	formiddag	303110	3	17068	17068	1,0
22-03-2005	formiddag	303107	3	19696	19696	1,0
23-03-2005	formiddag	303108	3	22357	22357	1,0
31-03-2005	Formiddag	SW310305	3	14366	14366	1,0