

KARTLEGGING AV EKSPONERING FOR DIESELEKSOSPARTIKLER I NORSK ARBEIDSLIV VED BRUK AV ELEMENTÆRT KARBON SOM MARKØR

**Yngvar Thomassen, Balazs Berlinger, Dag G. Ellingsen,
Hanne Line Daae, Grete Friisk, Natalya Romanova,
Nils Petter Skaugset og Stephan Weinbruch**

Dato: 25.03.2015

Sammendrag

Hovedmålet med dette prosjektet som har vært et samarbeid med Norsk Industri og delvis finansiert av NHO og Arbeidstilsynet, har vært å kartlegge arbeidstakernes lufteksponering for dieseleksospartikler i relevante bransjer ved bruk av elementært karbon (EC) som markør for dieseleksospartikler. Disse resultatene vil kunne benyttes som kunnskapsgrunnlag for fastsettelse av en eventuell norsk grenseverdi for dieseleksospartikler. Luftkonsentrasjonen av dieseleksospartikler med EC som markør og nitrogendioksid (NO₂) har blitt bestemt i bransjer/næringsområder hvor deltakende bedrifter er rekruttert i tett samarbeid med Norsk Industri, LO og prosjektets referansegruppe. Prosjektet har forutsatt at aktivitetene var forankret i de lokale arbeidsmiljøutvalg og at all deltakelse var basert på frivillighet. De utvalgte bedriftene har selv identifisert arbeidstakere/arbeidsoppgaver hvor en kunne forvente *høyest eksponering* (worst case) for dieseleksos og disse er så benyttet som grunnlag for de lokale undersøkelsene. Avhengig av antall ansatte og deres arbeidsoppgaver har det blitt utført 10 – 40 målinger i de deltakende bedriftene. Bedrifter med færre enn 5 potensielt eksponerte personer har ikke inngått i dette prosjektet. Totalt 12 virksomheter/bedrifter rekruttert av Norsk Industri har deltatt i undersøkelsen og det har blitt samlet inn og analysert henholdsvis 302 og 30 personbårne og stasjonære luftprøver.

Resultatene viser at den geometriske gjennomsnittsverdien (GM) for luftkonsentrasjonen av EC er høyest ved arbeid i ”lukkede” miljøer som tunneldrift (GM=40,7 µg/m³) og gruvedrift (GM= 9,9 µg/m³) og i aluminiumsmelteverk (GM= 45,5 µg/m³). Operatører på flyplass som eksponeres for dieseleksos samt eksos fra stasjonært parkerte fly, er eksponert for luftkonsentrasjoner (GM= 2,7 µg/m³) som forekommer i uteluft i sentrale bystrøk.

NO₂ er blitt bestemt simultant med EC og resultatene viser at det foreligger en statistisk signifikant samvariasjon i enkelte bedrifter. Siden denne samvariasjonen er forskjellig mellom bedrifter, er NO₂ likevel ikke egnet som markør for estimering av luftkonsentrasjoner av dieseleksospartikler. Luftkonsentrasjonene av NO₂ er betydelig lavere enn den norske yrkeshygiene grenseverdien.

Siden EC i arbeidsatmosfæren kan forekomme i partikler fra andre kilder enn dieseleksos, har luftprøver blitt samlet inn fra arbeidsatmosfæren i aluminiumsmelteverk og blitt undersøkt ved transmisjonselektronmikroskopi. Resultatene viser at omtrent 80 % av de karbonholdige partiklene i disse prøvene kan karakteriseres som dieseleksospartikler. Dette tyder på luftkonsentrasjonene av EC som er blitt bestemt i aluminiumsmelteverkene, hovedsakelig representerer dieseleksospartikler og ikke karbonholdige partikler fra andre kilder.

Stikkord

Dieseleksos, dieseleksospartikler, elementært karbon
Nitrogendioksid, arbeidsmiljøeksponering

Key words

Diesel exhaust, diesel exhaust
elemental carbon, nitrogen dioxide
occupational exposure

Summary

The main aim of this project which has been performed in collaboration with *The Federation of Norwegian Industries* and *The Norwegian Labour Inspection Authority* was to assess workers exposure to diesel exhaust solid particulate matter with use of elemental carbon (EC) as a marker in selected relevant work environments. The results are intended to be used as a knowledge base for preparation of an eventual Norwegian occupation exposure limit for diesel exhaust particulate matter.

The air concentrations of EC and nitrogen dioxide (NO₂) have been assessed in companies representing different industries and commercial areas. The participating companies have been recruited in close cooperation with *The Federation of Norwegian Industries*, *The Norwegian Confederation of Trade Unions (LO)* and the project reference group. The project has provided that activities were rooted in the local working environment committees and that all participation was voluntary. The selected companies have been responsible for identifying workers / tasks where one could expect the highest exposure (*worst case*) for diesel exhaust. These are then used as the basis for the local air exposure assessments. Depending on the number of employees and their work, it has been carried out about 10-40 measurements in each of the participating companies. Enterprises with less than 5 potentially exposed persons have not been part of this project. A total of 12 enterprises / businesses have participated in this exposure assessment project and it has been collected and analysed 302 and 30 personal and stationary air samples, respectively.

The results show that the geometric means (GM) for airborne concentrations of EC are highest when working in "closed" environments such as tunneling (GM = 40.7 µg/m³) and mining (GM = 9.9 µg/m³) and in aluminum smelters (GM = 45.5 µg/m³). Operators at airport exposed to diesel exhaust and exhaust from parked aircrafts, are exposed to air concentrations (GM = 2.7 µg/m³) which occur in outdoor air in urban areas.

NO₂ has been determined simultaneously with EC and the results show that there is a statistically significant correlation between these two contaminants in some companies. Since these correlations are different between work environments, NO₂ is not suitable to be used as a marker for estimating air concentrations of diesel exhaust particulate matter. The measured air concentrations of NO₂ are in general significantly lower than the Norwegian occupational exposure limit.

Since EC in the workroom atmosphere can occur in particles from sources other than diesel exhaust, air samples were collected from the workroom atmosphere in aluminium smelters. The collected particles in these samples have been investigated by transmission electron microscopy. The results show that approximately 80% of the carbonaceous particles in these samples can be characterized as diesel exhaust particles. This suggests that the airborne concentrations of EC which have been determined in aluminium smelters, mainly represent diesel exhaust particulate matter and not EC present in particles from other sources.

Innholdsfortegnelse	Side
1. Introduksjon	5
2. Sammensetning av dieseleksos	6
3. Målsetning	7
4. Metoder	7
4.1 Prøvetakingsstrategi	7
4.2 Deltakende bedrifter	8
4.3 Prøvetakingsutstyr	8
4.4 Bestemmelse av EC og OC	9
4.5 Bestemmelse av NO ₂	9
5. Beregninger	10
6. Resultater	10
7. Diskusjon	16
8. Konklusjoner	17
9. Referanser og poster bidrag Airmon 2014	18

Forkortelser benyttet i rapporten

AM	Aritmetisk middelvei
EC	Elementært karbon
GM	Geometrisk middelvei
NO ₂	Nitrogendioksid
OC	Organisk karbon
SEM	Scanningelektronmikroskopi
TEM	Transmisjonselektronmikroskopi

1. Introduksjon

Arbeidstilsynet sendte ut i 2009 høringsutkastet: **Grunnlag for fastsettelse av administrativ norm for dieselpartikler**¹ med denne faglige vurdering:

”Dieselpartikler utgjør bare en liten del av eksosen fra dieselmotorer, men har fått stor oppmerksomhet når det gjelder helserisiko. Dette skyldes særlig to egenskaper 1) en betydelig del av partikkelmassen har en størrelse som gjør at de i prinsippet kan nå mange celletyper/organer etter inhalasjon og 2) partiklene inneholder rester av organiske stoffer og metaller som kan ha høy biologisk aktivitet. Flere av disse stoffene er allerede klassifisert som mutagene og kreftfremkallende. Et grunnleggende problem ved dokumentasjon av helseeffekter av dieselpartikler er at de ikke har noen definert sammensetning og at denne påvirkes av svært mange faktorer knyttet til både selve emisjonskilden og til faktorer i det ytre miljø.

En stor del av befolkningen er eksponert for dieselpartikler i og/eller utenom sitt yrke. Man har ikke tilstrekkelig kunnskap til å si at helserisiko knyttet til slik eksponering er annerledes enn ved eksponering for vegtrafikkpartikler generelt (ved sammenligning av samme størrelsesfraksjon). Flere store studier har vist at forhøyde nivåer av vegtrafikkpartikler av størrelse PM_{2.5} og PM₁₀ er forbundet med økt dødelighet i befolkningen etter bare få dagers eksponering. Dataene kan også tyde på at det ikke er noen terskelnivå for denne effekten, men den berører sannsynligvis hovedsakelig de som allerede har utviklet alvorlig sykdom.

Det finnes evidens fra både fra epidemiologiske og toksikologiske studier at eksponering for PM_{2.5} over lang tid kan gi/forsterke sykdommer i det kardiovaskulære systemet, inkludert aterosklerose. Forsterket utvikling av aterosklerose er påvist i dyreforsøk med PM_{2.5} konsentrasjon på 85 µg/m³ (ingen NOAEL i forsøket). I tillegg finnes en flere studier der endringer i kliniske og subkliniske markører for kardiovaskulær morbiditet er påvist etter eksponering for PM_{2.5}, men også for dieselpartikler spesielt. En forhøyet eksponering for PM_{2.5} over flere år på 10 µg/m³ kan føre til 6-17 % økt dødelighet knyttet til sykdommer i hjerte-kar-lungesystemet. Den manglende dokumentasjonen av helseeffekter av dieselpartikler alene og slike partiklers varierende sammensetning, gjør det vanskelig å fastslå en kritisk effekt. Trolig er både effekter på hjerte-kar system og lunge relevant.”

og denne konklusjonen med forslag til administrativ norm:

”Ved forslag til ny administrativ norm for dieselpartikler vektlegger vi effekter på hjerte-, kar-, og lungesystem, og fare for kreft ved lang tids eksponering. Deseleksos er av flere ekspertorganer (IARC, NTP, EPA, HEI, MSHA), ansett som mulig kreftfremkallende, blant annet ut fra mulig innhold av PAH- og nitro-PAH - forbindelser som er klassifisert som kreftfremkallende. Selv om det ikke er påvist noen klar dose - respons – sammenheng, er det antatt at deseleksos, herunder dieselpartikler, kan forårsake kreft. Det kan heller ikke utelukkes skadelig virkning på reproduksjon og utvikling fordi dette ikke er tilstrekkelig vurdert i forhold til nyere kunnskap.

Det er også funnet at deseleksos kan fremkalle akutt irritasjon i luftveiene, astmalignende symptomer og forsterke allergiske reaksjoner for allerede kjente allergener, slik at allergiske og overfølsomme personer kan være særlig utsatt. Sårbare grupper i yrkesbefolkningen vil generelt være mest utsatt for helserisiko ved eksponering for dieselpartikler på grunn av effekter på hjerte - kar - system, luftveier og lunger ved eksponering for dieselpartikler. Dette kan gjelde personer med diabetes, gravide, eldre arbeidstakere, samt personer som er ekstra høyt eksponert. Også arbeidstakere med sykdommer i luftveiene og hjertesykdom vil utgjøre en risikogruppe. På grunnlag av toksikologiske og helsemessige vurderinger, vurdering av sammensetning

og eksponeringsfare, foreslår vi norm for dieselpartikler. Ut fra en vurdering av mulig risiko for kreft, foreslås en anmerkning K, for "Kreftfremkallende". Forslag til administrativ norm for dieselpartikler: 0,5 mg/m³. K."

Siden kunnskap om konsentrasjoner av masse av dieseleksospartikler i arbeidsatmosfære i norsk arbeidsliv er begrenset, ble det uttrykt et sterkt ønske både fra NHO og LO samt i forståelse med Arbeidstilsynet, at før en eventuell administrativ norm (grenseverdi i dag) innføres i Norge måtte personlige eksponeringsmålinger for dieselpartikler kunne utføres i Norge og at forekomsten av dieselpartikler i arbeidsatmosfæren måtte undersøkes i relevante bransjer.

Med økonomisk bidrag fra Arbeidstilsynet har derfor STAMI anskaffet nødvendig analytisk instrumentering og etablert en metode for bestemmelse av elementært og organisk karbon i luftfiltre. Siden 1/5-2012 har dette blitt tilbudt norsk arbeidsliv som en laboratorietjeneste.

2. Sammensetning av dieseleksos

Dieseleksos dannes i forbrenningsmotorer med diesel som drivstoff innen transport, anleggsnæringer, industriell virksomhet og annen virksomhet hvor dieseldrevne kjøretøy, maskiner og arbeidsutstyr benyttes.

Dieseleksos består av en meget kompleks blanding av forskjellige kjemiske forbindelser og sammensetningen er avhengig av motorens tilstand, driftsbetingelser og etterbehandling av eksosen (katalyse/filter) før utslipp.

Siden partiklene i dieseleksosen i motsetning til gass/dampfasen består av relativt stabile forbindelser med lang nedbrytningstid benyttes disse i stor grad som markør for dieseleksos. Typisk sammensetning av partikkelfraksjonen er 40-60 % elementært karbon (EC) hvor resten av den partikulære fasen består av kondensert uforbrent drivstoff.

Bestemmelse av EC i luft anvendes derfor internasjonalt som en eksponeringsmarkør for dieselavgasser både i det ytre og indre miljø¹.

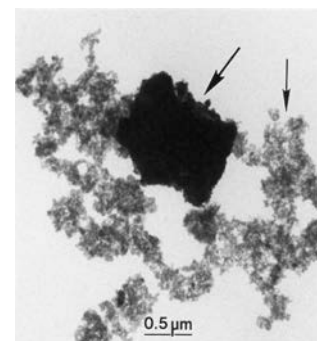
For kartlegging av mulig eksponering for dieselavgasser er det også vanlig at både organisk karbon (OC), karbonmonoksid (CO) og nitrogendioksid (NO₂) bestemmes i tillegg til massen av partikulær forurensning.

Andre kilder for elementært karbon

I arbeidslivet vil en oppleve at EC som finnes som partikulær forurensning i arbeidsatmosfæren kan ha forskjellige kilder. Ved utvinning av kull vil EC alltid være tilstede som hovedforurensningen av arbeidsatmosfæren. I industrien benyttes store mengder EC i form av koks og kull som råstoff i produksjon av metaller og legeringer. Avhengig av produksjonsteknologi inngår også EC som elektrodemateriale i for eksempel i aluminiumindustrien. I Norge finnes også spesialisert industriell produksjon av karbonelektroder. Der hverken kull, koks eller andre tilsvarende karbonholdige råstoffer benyttes, vil imidlertid EC kunne være en god markør for mengde dieseleksos. I hvilken grad EC vil kunne benyttes som markør i de deler av norsk industri hvor andre kilder til EC i luft forekommer, er lite kjent.

Partikkelstørrelsesfordeling av EC i dieseleksos

Selv om den primære partikkelstørrelsen til eksospartikler er <50 nm kan disse finnes i meget stor grad som større agglomerater i luft.



TEM visualisering av en partikkel fra tunnel sammensatt av en mineral-partikkelkjerne og agglomererte primærpartikler av elementært karbon fra dieseleksos.

I dieselavgasser og i ute- og arbeidsluft er det rapportert at hovedmengden (> 90 %) av EC foreligger i partikler hvor den aerodynamiske partikkelstørrelsen er $< 1 \mu\text{m}^{2,3}$.

Dieselpartikkelagglomerater kan også binde seg til større partikler som vist av Kocbach *et al.*⁴. Dette kan være en problemstilling i tunnel/gruvedrift/aluminiumverk hvor dieseleksospartikler normalt vil forekomme sammen med relativt høye konsentrasjoner av respirabelt/torakalt støv.

3. Målsetning

Hovedmålet med dette prosjektet som er et samarbeid med Norsk Industri og delvis finansiert av NHO og Arbeidstilsynet, har vært å kartlegge arbeidstakernes lufteksponering for dieseleksospartikler i relevante bransjer ved bruk av EC som markør for dieseleksospartikler. Disse resultatene skal brukes som kunnskapsgrunnlag for fastsettelse av en eventuell grenseverdi for dieseleksospartikler.

Prosjektet har hatt følgende mål:

- a) å kartlegge arbeidstakeres lufteksponering for dieseleksospartikler i relevante bransjer ved bruk av EC som markør for dieselpartikler, til bruk som kunnskapsgrunnlag for fastsettelse av en eventuell grenseverdi for dieseleksospartikler.
- b) å vurdere nitrogendioksid (NO_2), som vil bli bestemt simultant med EC, som mulig alternativ markør for dieseleksos.
- c) å undersøke i hvilken grad tilstedeværelse av EC i arbeidsatmosfæren fra andre kilder enn dieseleksos forekommer i deler av norsk industri, siden dette vil kunne påvirke bestemmelsen av luftkonsentrasjonen av dieseleksospartikler.
- d) å karakterisere morfologi og størrelsesfordelingen av de individuelle partiklene som består av EC, fra dieseleksos og andre kilder, ved bruk av scanningelektronmikroskopi (SEM)/transmisjonselektronmikroskopi (TEM).

4. Metoder

4.1 Prøvetakingsstrategi

Luftkonsentrasjonen av dieseleksospartikler med EC som markør og NO_2 har blitt bestemt i bransjer/næringsområder hvor deltakende bedrifter er rekruttert i tett samarbeid med Norsk Industri, LO og prosjektets referansegruppe. Prosjektet har forutsatt at aktivitetene var forankret i de lokale arbeidsmiljøutvalg og at all deltakelse var basert på frivillighet. Dette to-årige prosjektet har hatt en økonomisk ramme for at maksimalt 800 reelle luftprøver skulle kunne samles inn og analyseres for EC og NO_2 .

Ideelt har to fullskift luftfiltre for hver deltakende arbeidstaker blitt samlet inn med bærbart utstyr plassert i innåndingssonen. Det har blitt etterstrebet at disse to fullskiftprøvene skulle samles inn i løpet av to påfølgende arbeidsdager. Bedriftene har selv identifisert arbeidstakere/arbeidsoppgaver hvor en kunne forvente *høyest eksponering* (worst case) for dieseleksos og disse er så benyttet som grunnlag for de lokale undersøkelsene. Avhengig av antall ansatte og deres arbeidsoppgaver har det blitt utført 10 – 40 målinger i de deltakende bedriftene. Bedrifter med færre enn 5 potensielt eksponerte personer har ikke inngått i dette prosjektet. Prosjektet har også forutsatt at deltakende bedrifter selv har sørget for at prøvetakingen utføres med lokale ressurser.

4.2 Deltakende bedrifter

Totalt 12 virksomheter/bedrifter rekruttert av Norsk Industri har deltatt i undersøkelsen, og fordelingen av innsamlede luftprøver er angitt i Tabell 1:

Tabell 1: Antall luftprøver samlet inn ved ulike virksomheter/bedrifter

Bedrift	Bransje/avdeling	Periode for prøvetaking	Antall prøver Stasjonære	Antall prøver Personbårne
1	Gruvedrift	Høst 2012	10	28
2	Diverse arbeidsoppgaver på flyplass	Høst 2012/Vår 2013		56
3	Gruvedrift-dagbrudd	Vinter 2013	2	27
4	Primær aluminiumproduksjon Verk 1	Vår 2013		30
5	Primær aluminiumproduksjon Verk 2	Vår 2013/Vår 2014		53
6	Tunneldrift	Vår 2013		10
7	Tunneldrift	Vinter 2014	10	
8	Reiseliv/Kontor	Vår 2014	10	
9	Gruvedrift	Vår 2014		40
10	Transport av malm	Vinter 2014	6	4
11	Tunneldrift	Vinter 2013		35
12	Gruvedrift	Vinter 2013	1	19
Antall prøver			39	302

4.3 Prøvetakingsutstyr

For prøvetaking av partikulær forurensning ble 25 mm Millipore plast "totalstøv"-kassetter pakket med Pallflex 2500QAT-UP kvartsfiltre (Pall Corporation, Port Washington, NY, USA) med AC070 metallgittere som underlag (JS Holdings, Stevenage, UK) benyttet. Selv om kvartsfiltrene var forglødet ved leveranse, ble alle kvartsfiltre likevel glødet i 2 timer ved 600 °C før bruk for å fjerne eventuelle spormengder av OC og EC.

Etter en ekstra mellomring i kassetten under kvartsfileret ble det montert en cellulose support pad impregnert med natriumiodid (NaI) (dyppet i en løsning med med 25 % NaI og 10 % etylenglykol med etterfølgende tørking) for oppsamling av NO₂.

Ved et aluminiumsmelteverk ble det gjennomført en bærbar parallellprøvetaking med både 25 mm Millipore plast "totalstøv"-kassetter og BGI SCC0 0.695 sykkloner (BGI Incorporated, Waltham, MA, USA). Denne sykklonen har en 50 % "cut point" ved en aerodynamisk diameter på 0,8 µm.

Bærbare luftpumper ble benyttet for å opprettholde en gjennomstrømningshastighet på henholdsvis 2,0 (25 mm "total"-støvkassett) og 2,2 (syklon) liter luft pr. minutt gjennom prøvetakerne. Luftgjennomstrømningen ble målt med et egnet rotameter eller tilsvarende måleutstyr ved start og stopp av prøvetakingen.

I prosjektet ble både bedriftsinterne tilgjengelige luftpumper og pumper fra STAMI (PS 101-pumper) benyttet.

For å minimalisere eventuell reabsorpsjon av organiske karbonforbindelser i luft etter gløding ble alle kvartsfiltre og ferdigpakkefilterkassetter oppbevart i tett beholder ved romtemperatur før utsendelse fra STAMI. Ved utsendelse til deltakende bedrifter var hver enkelt filterkassett pakket i tett zip-plastpose.

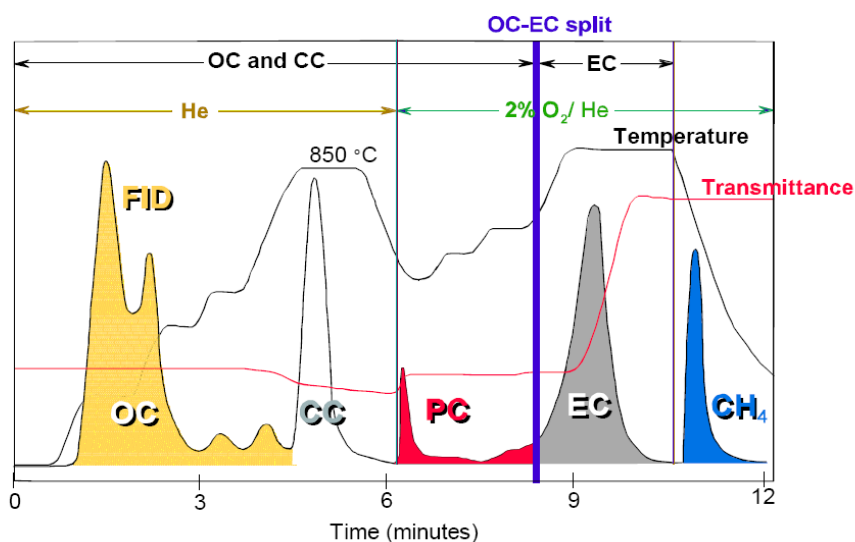
Snarest etter endt prøvetaking ble eksponerte filterkassetter lagt tilbake i original zip-pose og oppbevart kjølig (ideelt ved + 4-8 °C) før forsendelse til STAMI samlet som ordinær pakkepost.

Ved ankomst STAMI ble prøvene oppbevart i kjøleskap (+ 4-8 °C) eller i fryser (-20 °C) før analyse.

4.4 Bestemmelse av EC og OC

I et 1.5x1.0 cm utstans fra kvartsfileret ble EC og OC bestemt ved en operasjonelt definert termo-optisk metode ved bruk av et Sunset Laboratory INC OCEC Dual-Optical Analyzer (Birch and Cary, NIOSH Method 5040)⁵. Denne analysemetoden baserer seg på termisk fordampning av OC i ren heliumatmosfære med etterfølgende oksidasjon av EC til karbondioksid (CO₂). Ved hjelp av to katalysatorer omdannes alle flyktige karbonforbindelser til CO₂ og videre til metan (CH₄) som kontinuerlig registreres ved en flammeionisasjonsdetektor gjennom analysesekvensen. Kalibrering av instrumentet utføres ved innføring av en sertifisert mengde metan i hver analysesekvens.

Fra et 25mm filter benyttet i dette prosjektet kan kun en bestemmelse per luftfilter utføres. Riktighet av bestemmelsen av total karbon (OC+EC) ble kontrollert ved bestemmelse av karboninnholdet i kjente mengder sukrose. Dette ble utført daglig i den perioden prøvene ble analysert. Avviket i gjenfinning av kjent mengde total karbon i disse prøvene var < 10 %. Bestemmelsesgrensene for henholdsvis OC og EC varierte mellom 5-10 µg og 1-2 ng per filter (3xSD av blindfiltre).



Figur 1: Diagrammet viser temperaturprogrammet benyttet ved den instrumentelle bestemmelsen av OC og EC. Tilstedeværelse av uorganisk karbonat (CC) vil interferere på OC. Ikke flyktige organiske forbindelser vil pyrolysere som bestemmes som pyrolytisk dannet karbon (PC) for deretter legges til OC-fraksjonen. Hver analysesekvens kalibreres med kjent mengde metan (CH₄).

4.5 Bestemmelse av NO₂

NO₂ i luft vil reagere med NaI i gassfilteret til ikke flyktig NaNO₂. Disse vannløselige forbindelsene ekstraheres fra gassfilteret sammen med NaI ved tilsetning av 7 mL ionebyttet vann. Vannfasen analyseres ved ionekromatografi for NO₂⁻ som gir grunnlag for kvantifisering av mengden NO₂ som har reagert med NaI. Bestemmelsesgrensen for metoden var gjennomgående for alle analysesekvensene < 3µg per filter (3xSD av blindfiltre). Nøyaktigheten av analysen ble daglig bestemt ved analyse av løsninger med tilsatt kjent mengde av NO₂⁻; typisk avvik fra kjent innhold var < 10 %.

5. Beregninger

Resultatene er presentert ved både aritmetisk og geometrisk middelværdi, spredning (min-maks), 90 persentil samt 95 % konfidensintervall. For å studere samvariasjon mellom luftkonsentrasjoner har Pearson's regresjonskoeffisient blitt beregnet. Microsoft Excel® og SPSS ble benyttet for alle beregninger. Sigmaplot ble benyttet for grafiske framstillinger.

6. Resultater

Følgende tabell (Tabell 2) gir en samlet oversikt av luftkonsentrasjonene for henholdsvis NO₂, EC og OC i personbårne prøver for forskjellige bransjer. OC er ikke en aktuell eksponeringsparameter i forbindelse med vurdering av mulig eksponering for dieseleksos. I den termo-optiske kromatografiske metoden som er benyttet i dette arbeidet bestemmes også OC i alle prøver samtidig med EC. Vi har derfor valgt å presentere disse resultatene som informasjon om mulig tilstedeværelse av semi-flyktige organiske luftforurensninger i arbeidsatmosfæren.

Tabell 2: Luftkonsentrasjoner av NO₂, EC og OC i µg/m³ i personbårne prøver fra forskjellige bransjer

	N ^a	AM ^b	GM ^c	90 persentil	Min.	Maks.	95% konfidensintervall	
NO₂	Aluminiumproduksjon ^d	33	42	27	69	1	178	30 – 54
	Luftfart	54	45	37	93	8	206	36 – 55
	Gruvedrift	114	153	90	331	<3	1550	115 – 191
	Reiseliv / Kontor	10	35	34	48	21	48	29 – 42
	Transport av malm	4	421	342	-	172	700	-32 – 875
	Tunneldrift	55	212	152	410	<3	705	174 – 250
	Alle målinger^d	270	130	71	304	1	1550	109 – 150
EC	Aluminiumproduksjon	61	109	45,5	242	<0,002	1000	68,4 – 150
	Luftfart	54	4,5	2,7	5,9	0,5	80,9	1,6 – 7,4
	Gruvedrift	114	28,6	9,9	73	<0,003	216	21,8 – 35,3
	Reiseliv / Kontor	10	0,07	0,002	0,4	<0,001	0,43	-0,04 – 0,18
	Transport av malm	4	12,0	7,1	-	2,1	26,0	-6,5 – 30,4
	Tunneldrift	55	56,6	40,6	106	2,1	219	45,2 – 68,0
	Alle målinger	298	44,7	10,4	102	<0,001	1000	35,0 – 54,5
OC	Aluminiumproduksjon	61	93	79	174	28	290	78 – 108
	Luftfart	54	44	37	73	10	131	37 – 51
	Gruvedrift	114	95	68	202	10	768	76 – 114
	Reiseliv / Kontor	10	7	6	13	4	13	5 – 9
	Transport av malm	4	21	19	-	13	32	8 – 33
	Tunneldrift	55	134	93	325	8	625	101 – 166
	Alle målinger	298	89	61	184	4	768	78 – 99

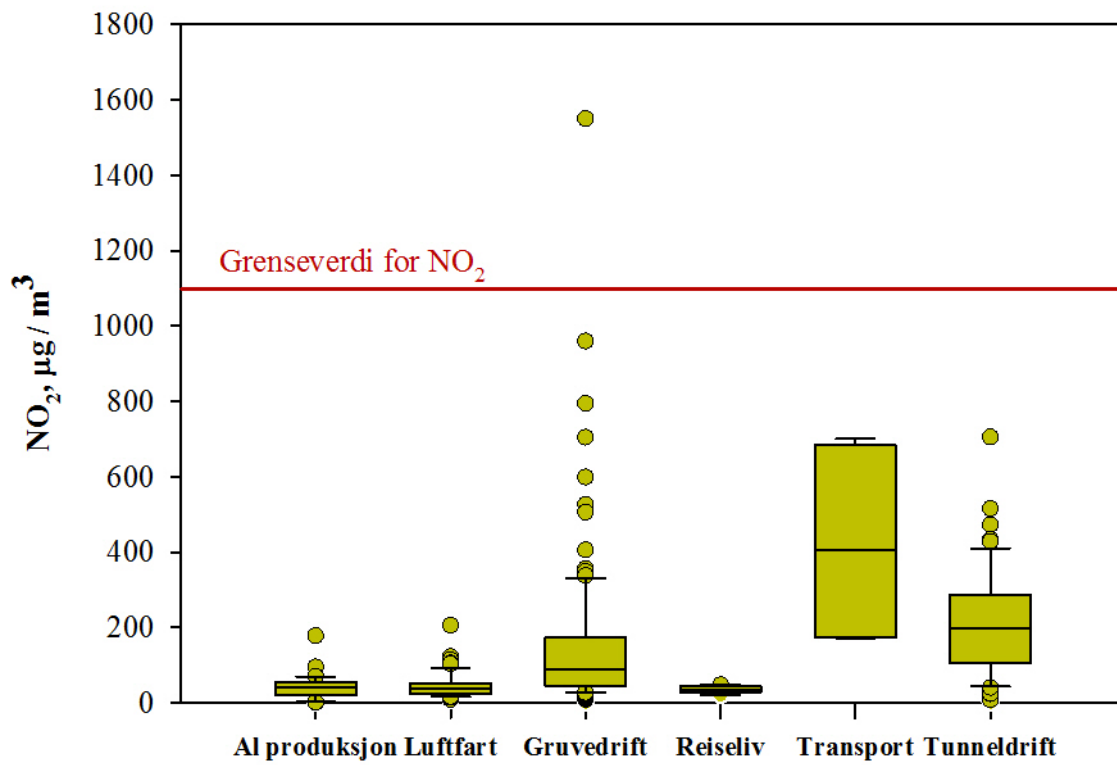
^a Antall målinger, 13 stasjonære målinger ved gruvedrift og 6 stasjonære målinger ved transport ble ikke tatt med

^b Aritmetisk gjennomsnitt

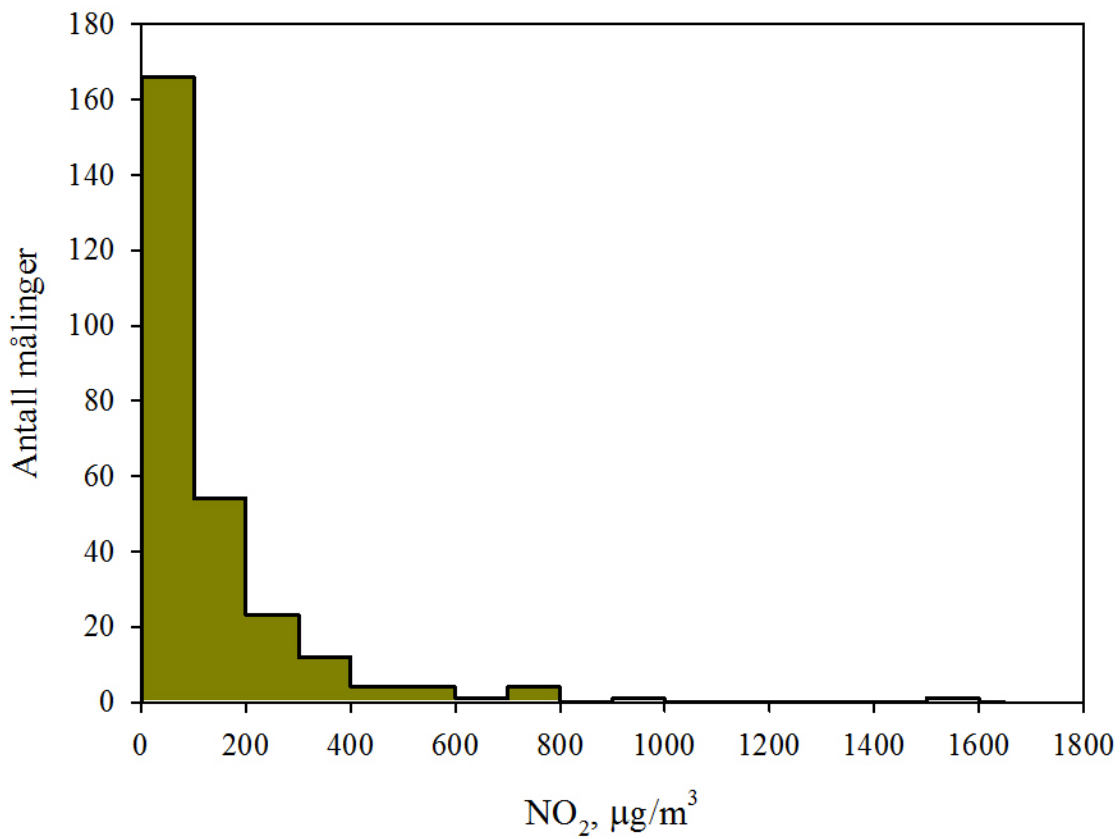
^c Geometrisk gjennomsnitt

^d 16 prøver kunne ikke kvantifiseres pga. interferens av andre ioner i den kromatografiske bestemmelsen

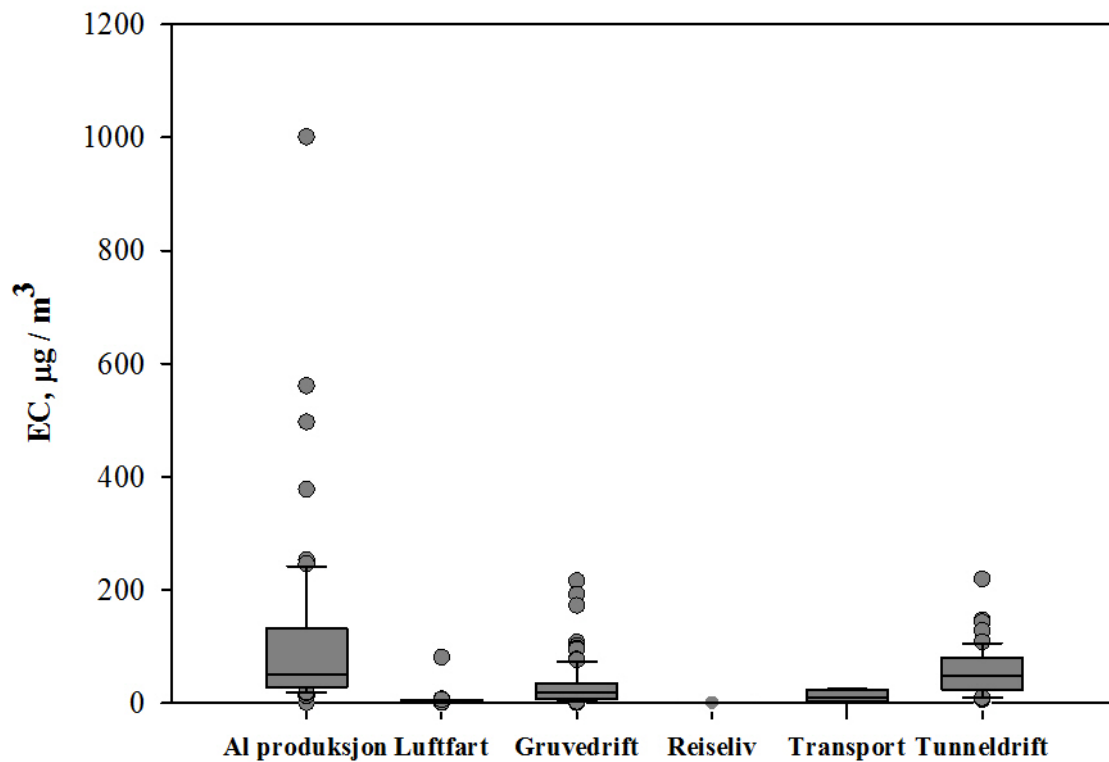
Resultatene i Tabell 2 er videre grafisk framstilt som boksplott og histogram for hver enkelt komponent i figurene 2-7. I boksplottene viser boksens nedre og øvre grense henholdsvis 5 og 95 persentiler. Boksen deles av en strek ved medianverdien. En eventuell skjevfordeling i verdiene viser seg ved at medianverdien ikke ligger midt mellom nedre og øvre persentiler.



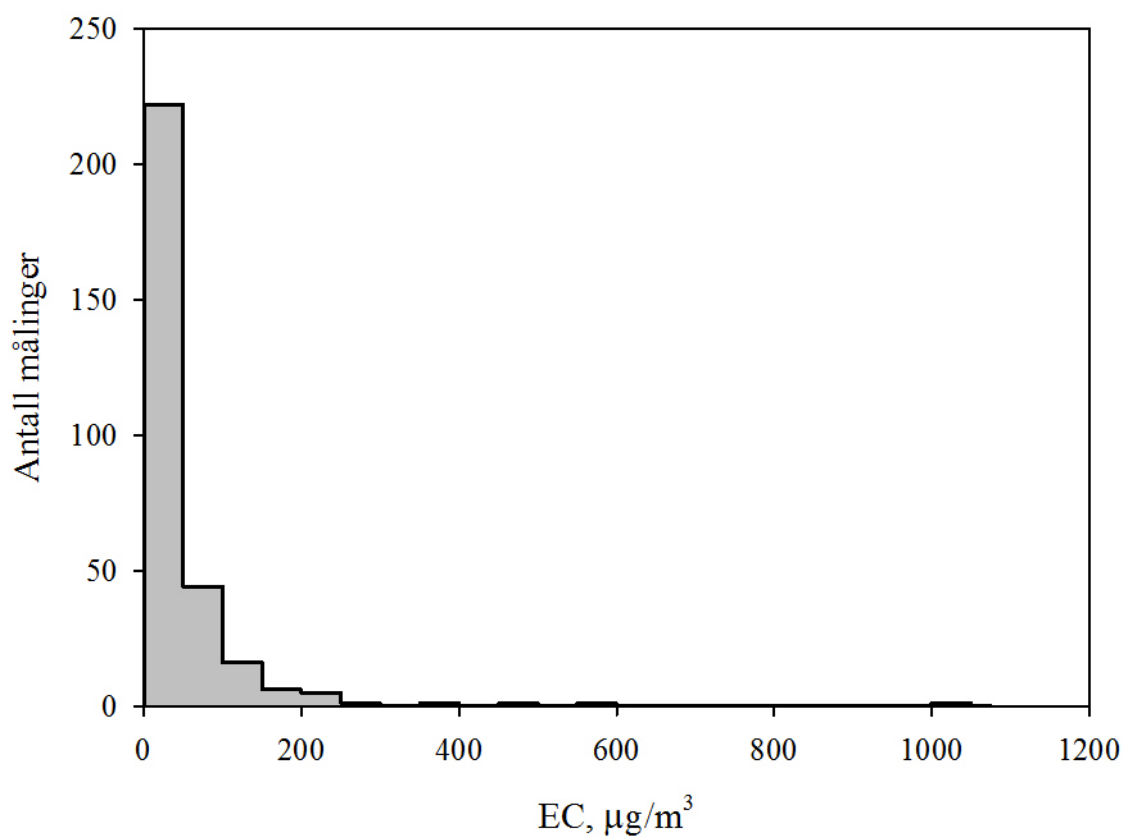
Figur 2: Bokplott for NO₂ for personbårne prøver samlet inn av deltakende virksomheter/bransjer.



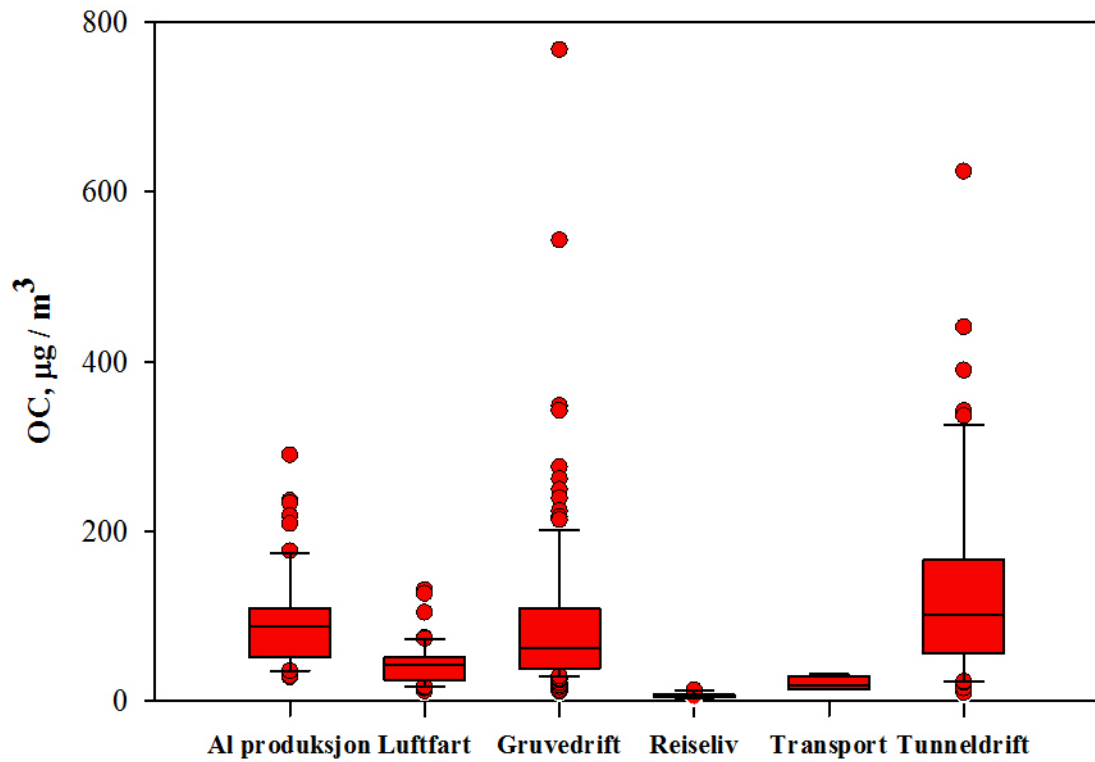
Figur 3: Fordeling av luftkonsentrasjoner av NO₂ i alle personbårne prøver samlet inn av deltakende virksomheter/bedrifter.



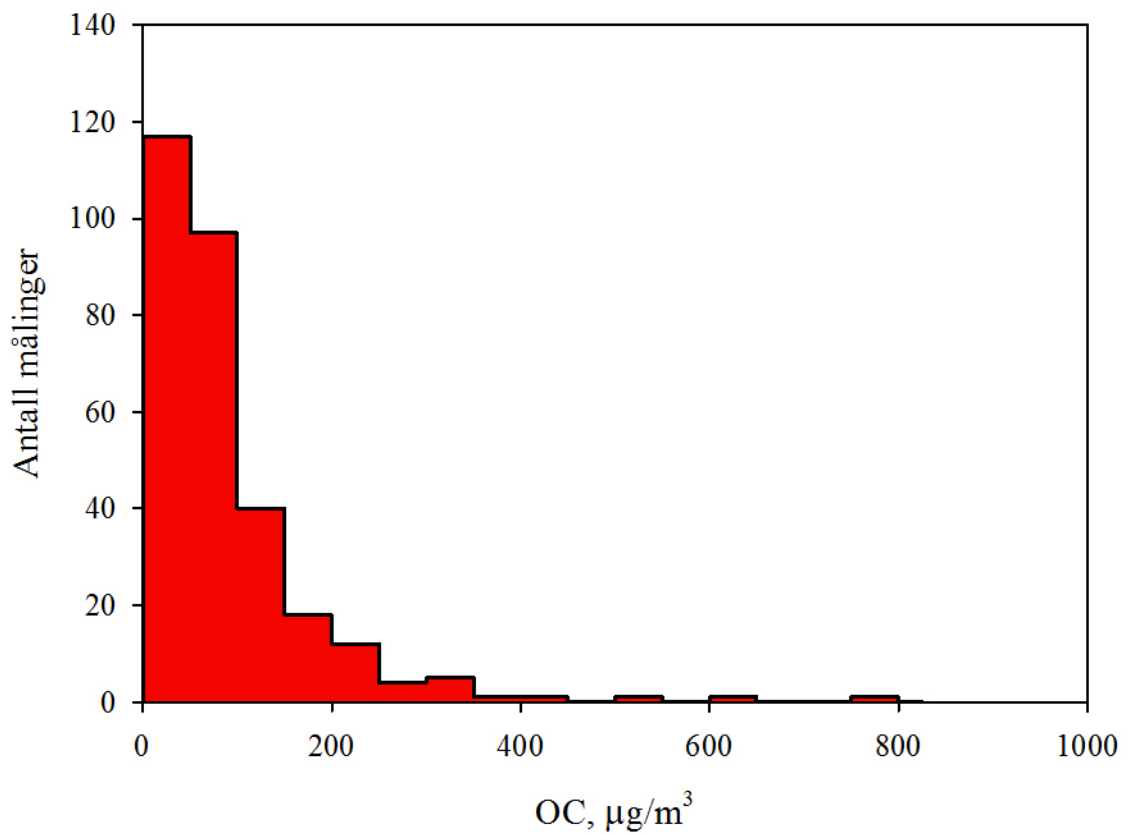
Figur 4: Boksplott for EC for personbårne prøver samlet inn av deltakende



Figur 5: Fordeling av luftkonsentrasjoner av EC i alle personbårne prøver samlet inn av deltakende virksomheter/bedrifter.



Figur 6: Boksplokk for OC for personbårne prøver samlet inn av deltakende virksomheter/bransier.



Figur 7: Fordeling av luftkonsentrasjoner av OC i alle personbårne prøver samlet inn av deltakende virksomheter/bedrifter.

EC fra andre kilder som for eksempel industrielle karbonbaserte anoder, kan interferere med bruk av EC som markør for dieseleksospartikler. For å avklare om de relativt høye EC konsentrasjonene som ble påvist i arbeidsatmosfæren ved de to deltakende aluminiumverkene kunne være påvirket av EC fra andre kilder enn dieseleldrevne kjøretøy, ble det også samlet inn prøver for transmisjonselektronmikroskopisk karakterisering av EC-holdige partikler. Disse prøvene ble samlet inn fra samme områder i bedriftene hvor operatørene som deltok i kartleggingen hadde sin virksomhet. Foreløpige TEM-resultater viste at partikler som inneholdt EC domineres av dieseleksospartikler¹⁰. For ytterligere å bekrefte om EC bestemt i prøver fra aluminiumverkene representerte dieseleksospartikler, ble det foretatt en personbåren parallellprøvetaking i Bedrift 5 hvor både standard 25 mm "total"-kassett og en dieselpartikkel- syklon (PM_{0,8}) ble benyttet. I disse parallelle prøvene (n=12) (Tabell 3) er den geometriske middelverdien for EC henholdsvis 42,4 (25 mm) og 33,9 (syklon) µg/m³. Lineær regresjonsanalyse viser en klar parallell sammenheng for EC i disse prøvene ($y=0,98x -0,4$, $R^2=0,76$). For OC derimot, er det ikke en tilsvarende klar sammenheng mellom de målte konsentrasjonene ($y=0,38 +72$, $R^2=0,06$). Dette kan delvis skyldes at relativt flyktige OC-forbindelser damper av partikkelfasen fra 25 mm-filterkassetten pga høyere luftgjennomstrømning og trykkfall over partikkelfilteret.

Tabell 3: Personbårne parallellprøver samlet inn Vår 2014 i Bedrift 5 (Primær aluminiumproduksjon)

Arbeidsoppgaver	EC µg/m ³ 25mm Millipore	EC µg/m ³ Syklon	OC µg/m ³ 25mm Millipore	OC µg/m ³ Syklon
Hjullaster	17,9	15,7	109	113
Tappere	94,5	53,9	42	64
Tapper	71,7	75,4	48	88
Korgkjører	25,2	6,3	49	12
Anodemassekjører	43,3	27,0	37	113
Korgkjøring	28,7	20,8	52	75
Anodemassekjører	133	165	62	116
Hjullaster	12,1	19,3	94	206
Korgkjører	28,7	20,8	52	75
Anodemassekjører	172	153	70	92
Hjullaster	25,4	9,0	121	73
Tapper	43,6	111	30	131
AM	58,1	56,4	64	97
GM	42,4	33,9	58	83
Min - Maks	12,1 – 172	9,0 – 165	30 - 121	12 - 206

Tabell 4 viser sammenhengen av konsentrasjonsnivået av EC som funksjon av konsentrasjonsnivået av NO₂ beregnet med lineær regresjon i de deltakende virksomheter/bransjer. Verdien b (skjæringspunktet) beskriver verdien for EC når NO₂=0 mens verdien a (stigningstallet) beskriver hvordan mengden av EC endrer seg når NO₂ endrer seg med en enhet. R² forklarer andelen av variasjonen av EC som kan forklares av NO₂.

Tabell 4: Sammenheng mellom EC (y) og NO₂ (x) i personbårne og stasjonære prøver beregnet ved lineær regresjon (y=ax +b)

Bedrift	Bransje/avdeling	a	b	R ²
1a	Gruvedrift, personbårne	0,061	11	0,23
1b	Gruvedrift, stasjonære	0,024	63	0,27
2a	Diverse arbeidsoppgaver på flyplass, Høst 2012 ^a	0,040	2,2	0,099
2b	Diverse arbeidsoppgaver på flyplass, Vår 2013	0,024	1,1	0,36
3	Gruvedrift-dagbrudd	0,025	3	0,025
4	Primær aluminiumproduksjon Verk 1 ^a	-0,93	82	0,16
5	Primær aluminiumproduksjon Verk 2	-3,3	300	0,24
6	Tunneldrift	0,17	7,8	0,89
7	Tunneldrift	0,23	-17	0,93
8	Reiseliv/Kontor	For få verdier for EC over DL		
9	Gruvedrift	0,22	5	0,62
10a	Transport av malm, personbårne	0,040	-4,7	0,95
10b	Transport av malm, stasjonære	0,070	50	0,89
11	Tunneldrift	0,28	14	0,39
12	Gruvedrift	0,46	5,9	0,21

^a en ekstremverdi utelatt ved beregning

Tabellene 5 og 6 presenterer luftkonsentrasjoner for NO₂, EC og OC i prøver fra norsk arbeidsliv samlet inn i andre kartleggingsprosjekter i regi av STAMI eller som ledd i bedriftsinterne undersøkelser.

Tabell 5: Luftkonsentrasjoner for EC bestemt ved STAMI som ledd i løpende tjenesteyting

Bransje	År Prøvetaking	Arbeidsoppgaver	EC µg/m ³
Utvinning av råolje	2014	Driftsoperatør, testing av pigger av rør	30
Utvinning av råolje	2014	Mekaniker, testing av pigger av rør	30
Utvinning av råolje	2014	Yrkeshygieniker, testing av pigger av rør	24
Produksjon av fôrvarer til husdyrhold	2012	Pakking, båret av personell	30
Produksjon av fôrvarer til husdyrhold	2012	Lagerarbeider, truckkjøring	42
Produksjon av fôrvarer til husdyrhold	2012	På lager	20
Produksjon av fôrvarer til husdyrhold	2012	Lagerarbeider, truckkjøring	7,4
Produksjon av fôrvarer til husdyrhold	2012	Lagerarbeider, truckkjøring	10
Produksjon av fôrvarer til husdyrhold	2012	Lagerarbeider, truckkjøring	5,6
Elektrisk installasjonsarbeid	2014	Serviceteknikk EL, inspeksjon i tunnel (korg)	119
Elektrisk installasjonsarbeid	2014	Serviceteknikk EL, tunell/sjåfør	41
Vedlikehold og reparasjon av motorvogner, unntatt motorsykler	2013	Mekaniker, bilmekaniker	36
Vedlikehold og reparasjon av motorvogner, unntatt motorsykler	2013	Mekaniker, bilmekaniker	8,6

Drift av parkeringsplasser og parkeringshus	2013	Vask av biler, sjåfør, garasje	0,86
Drift av parkeringsplasser og parkeringshus	2013	Vask av biler, sjåfør, garasje	0,91
Ambulansetjenester	2012	Mesanin i hangar, ingen aktivitet	<2,1
Ambulansetjenester	2012	Mesanin i hangar – etter at helikopter er kjørt inn	<2,0
Ambulansetjenester	2012	Mesanin i hangar – etter flyvning	<1,8
Ambulansetjenester	2012	Mesanin i hangar – oppstart prøve 2 timer etter flyvning	<1,4

Tabell 6: Konsentrasjoner av EC og NO₂ bestemt i andre eksponeringskartlegginger gjennomført av STAMI

Bransje	År Prøvetaking	Antall prøver	AM (GM) NO ₂ µg/m ³	AM(GM) EC µg/m ³	AM(GM) OC µg/m ³
Tunneldrift ⁶ (Personbårne prøver)	2010	149 ^a	170 (120)	55,5 (35,2)	170 (146)
Asfaltlegging ⁷ (Stasjonære prøver)	2011	57		Median=2,4 Range: 0,6 – 4,5	
Norsk olje- og gassindustri ⁸	2011-2012 Personbårne	16	Median= <DL Range:<DL – 160	Median= 9,8 Range:<4,3 – 74	
	Stasjonære	91	Median=8,4 Range:< DL - 320	Median=4,6 Range:< 4,3 - 130	

7. Diskusjon

Vi har i dette prosjektet undersøkt i hvilken grad arbeidstakere i utvalgte bedrifter fra forskjellige bransjer av det norske arbeidsliv er eksponert for dieseleksospartikler målt som EC. NO₂ er også bestemt i alle prøver som en markør for gassfasen av dieseleksos. Rekruttering av bedrifter i prosjektet har blant annet blitt gjort på bakgrunn av tidligere internasjonale undersøkelser hvor det er vist at den generelt høyeste eksponering for dieseleksos representert ved EC forekommer i "lukkede" arbeidsmiljø som gruvedrift og bygging av tunneler⁹. Derfor har det vært viktig å få rekruttert virksomheter fra disse bransjene til prosjektet. Det er også blitt lagt vekt på at prøvetakingen generelt skulle utføres for de potensielt høyest eksponerte arbeidsoperasjoner hvor dieseleksos kan forekomme. Luftkonsentrasjonene for EC og NO₂ i alle personbårne prøver er presentert i Tabell 2 for de forskjellige bransjene. Siden resultatene er skjevfordelt (se for eksempel boksplokk) vil GM være mest relevant å benytte i vurdering av luftkonsentrasjonene. Ikke uventet er relativt høye luftkonsentrasjoner for både EC og NO₂ påvist i "lukkede" arbeidsmiljø som gruver, tunneler og transport av malm. Det bør imidlertid nevnes at forurensningsnivået av dieseleksos i et deltakende dagbrudd var lavt slik at konsentrasjonene for underjordisk drift vil være noe høyere enn de beregnede AM og GM verdier for gruvedrift generelt i Tabell 2.

Mye tyder på at noen operatører i aluminiumindustrien kan eksponeres for dieseleksospartikler i tilsvarende nivåer som forekommer ved gruvedrift og tunneldrift. Dette

har blitt bekreftet ved både å karakterisere partikler samlet inn fra smelteverk med TEM, og ved parallellprøvetaking med en spesielt utviklet sykklon for prøvetaking av dieseleksospartikler. Imidlertid er datagrunnlaget for denne foreløpige konklusjonen sparsomt idet karakteriseringen av partikler ved TEM fortsatt ikke er avsluttet. De foreløpige TEM resultatene tyder på at omtrent 80 % av de undersøkte karbonholdige partiklene kan karakteriseres som dieseleksospartikler. Siden TEM karakteriseringen ble kun utført på et mindre og varierende antall partikler (n=12 – n=52) i de innsamlede prøvene, har et større antall partikler (n=47-52) i hver prøve blitt ytterligere undersøkt med TEM. Resultatene fra disse bestemmelsene bekrefter denne 80 % fordelingen som EC tilstede i dieseleksospartikler.

Siden vurderingen av ikke-interferens av EC fra karbonholdige anoder i disse verkene også er basert på kun 12 parallelle prøver, anbefales det at det igangsettes et eget prosjekt for kartlegging av eksponering for dieseleksospartikler i aluminiumsmelteverk.

Målingene for EC utført på operatører på flyplass som potensielt kan eksponeres for dieseleksos samt eksos fra stasjonært parkerte fly, er lave og ubetydelig høyere enn konsentrasjoner som forekommer i sentrale bystrøk¹¹.

NO₂ som er bestemt simultant med partikulær forurensning viser for alle prøver generelt ingen signifikant samvariasjon med EC. I ”lukkede” arbeidsmiljø som i tunneler, gruver og transport av malm er det imidlertid påvist en signifikant samvariasjon selv om stigningstallet er forskjellig mellom bedrifter (Tabell 4). Dette betyr at NO₂ ikke er egnet som markør for estimering av luftkonsentrasjoner av dieseleksospartikler. Både AM og GM for NO₂ bestemt i de personbårne prøvene er for alle bedrifter betydelig lavere enn den gjeldene norske yrkeshygiene grenseverdien på 1,1 mg/m³ (1100 µg/m³). Kun en enkeltverdi (1550) overstiger denne grenseverdien.

Forurensningsnivået av EC ved tunneldrift som er bestemt i dette prosjektet er i samsvar med konsentrasjoner av EC målt i personbårne prøver i andre eksponeringskartlegginger gjennomført i regi av STAMI (Tabell 6).

OC forekommer i generelt høyere luftkonsentrasjoner enn EC ved gruve- og tunneldrift. Dette kan forklares ved at semi-flyktige organiske forbindelser i form av hydrauliske og smøreoljer frigjøres fra forskjellig maskinelt utstyr som benyttes i arbeidet.

8. Konklusjoner

Arbeidstakeres lufteksponering for dieseleksospartikler har blitt kartlagt i utvalgte bransjer. Resultatene viser at luftkonsentrasjonen av EC er høyest ved arbeid i ”lukkede” miljøer som tunneldrift (GM=40,7 µg/m³), gruvedrift (GM= 9,9 µg/m³) og i aluminiumsmelteverk (GM= 45,5 µg/m³). Operatører på flyplass som eksponeres for dieseleksos samt eksos fra stasjonært parkerte fly er eksponert for luftkonsentrasjoner (GM= 2,7 µg/m³) som forekommer i sentrale bystrøk.

NO₂ er blitt bestemt simultant med EC og resultatene viser at det foreligger en statistisk signifikant samvariasjon i enkelte bedrifter. Siden denne samvariasjonen er forskjellig mellom bedrifter, er NO₂ likevel ikke egnet som markør for estimering av luftkonsentrasjoner av dieseleksospartikler. Luftkonsentrasjonene av NO₂ er betydelig lavere enn den norske grenseverdien.

Siden EC i arbeidsatmosfæren kan forekomme i partikler fra andre kilder enn dieseleksos, har luftprøver blitt samlet inn fra arbeidsatmosfæren i aluminiumsmelteverk og blitt undersøkt

ved TEM. Resultatene viser at omtrent 80 % av de karbonholdige partiklene i disse prøvene kan karakteriseres som dieseleksospartikler. Dette tyder på luftkonsentrasjonene av EC som er blitt bestemt i aluminiumsmelteverkene, hovedsakelig representerer dieseleksospartikler og ikke karbonholdige partikler fra andre kilder.

9. Referanser

1 Ono-Ogasawara, M. og Smith T.J., Diesel exhaust particles in the work environment and their analysis, *Industrial Health*, 2004, 42, 389-399

2 McMurray P.H. og Zhang X.Q., Size distribution of ambient organic and environmental carbon, *Aerosol Science and Technology*, 1989, 10, 430-437

3 Huang X-F, Yu J. Z., He L-Y og Hu M., Environmental Science & Technology, Size distribution characteristics of environmental carbon emitted from Chinese vehicles: Results of a tunnel study and atmospheric implications, *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17), 5355-5360

4 Kocbach A., Li Y., Yttri K.E., Cassee F. R., Schwarze P.E. og Namork E., Physicochemical characterization of combustion particles from vehicle exhaust and residential wood smoke, *Particle and Fibre Toxicology*, 2006 3:1

5 Birch M.E. og Cary R.A., Elemental carbon based method for monitoring occupational exposure to particulates, *Aerosol Science and Technology*, 1996, 25, 221-241

6 Bakke Berit, Ulvestad Bente, Thomassen Yngvar, Woldbæk Torill og Ellingsen Dag G, Characterization of occupational exposure to air contaminants in modern tunnelling operations. *The Annals of Occupational Hygiene*, 2014, 58(7), 818-829

7 STAMI-rapport Nr. 3, 2012: Kartlegging av kjemisk arbeidsmiljø og mekanisk belastning ved utlegging av varmasfalt og lavtemperatursfalt. Forfattere: Raymond Olsen, Hanne Line Daae, Kristin Halgard, Merete Hersson, Syvert Thorud, Rune A. Madsen, Stein Knardahl og Dag G. Ellingsen. ISSN Nr. 1502-0932

8 STAMI-rapport Nr. 4, 2012: Dieseleksos i arbeidsatmosfæren i norsk olje- og gassindustri. Dagens eksponeringsbilde. Forfattere; Kasper F. Solbu, Berit Bakke, Grete Friisk og Nils Petter Skaugset. ISSN Nr. 1502-0932

9 Pronk A, Coble J. og Stewart P.A., Occupational exposure to diesel engine exhaust: A literature review, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 2009, 19, 443-457

10 Posterbidrag ved Airmon, 15-19 juni, 2014, Marseille, Frankrike

11 Keuken M.P., Jonkers S., Zandveld P., Voogt M. and van den Elshout S., Elemental carbon as an indicator for evaluating the impact of traffic measures on air quality and health, *Atmospheric Environment*, 2012, 61, 1-8

Characterization of Soot Particles in Aluminium Smelters by Transmission Electron Microscopy



¹N. Benker, ¹K. Kandler, ²A. Skogstad, ²D.G. Ellingsen, ²B. Berlinger, ²Y. Thomassen and ¹S. Weinbruch

Motivation: Soot originates from incomplete combustion. Diesel engines are the most prominent source of soot in urban areas as well as at many workplaces. In this contribution we report the first results of a study that aims to differentiate between different soot sources on the scale of individual agglomerates. Air samples were obtained from the workroom atmospheres in different departments of two aluminium smelters in Norway. Size, morphology, nanostructure and chemical composition of carbon rich agglomerates found among the collected aerosol particles were investigated by high-resolution transmission electron microscopy and energy-dispersive X-ray microanalysis.

Sampling

Aerosol particles were collected on TEM Cu-grids with an electrostatic precipitator [Miller et al. 2010]. Samples were collected from the workroom atmospheres in the Söderberg and Prebake halls as well as in anode assembling and casting of two aluminium smelters in Norway.

Experimental

The structure and the composition of carbon rich agglomerates were investigated by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) combined with energy dispersive X-ray microanalysis (EDX).



FEI CM20

Structural Characterization

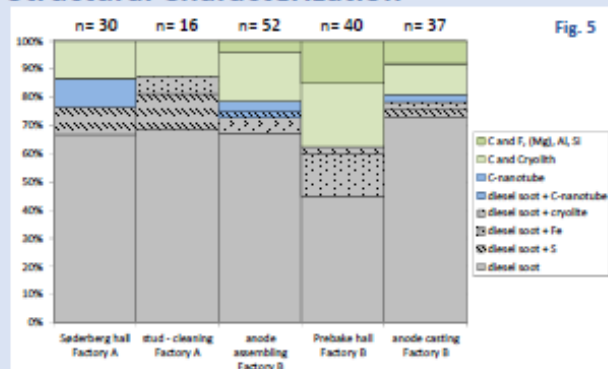
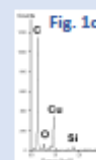
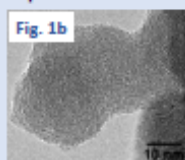
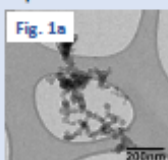


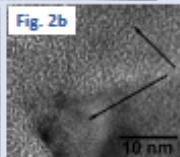
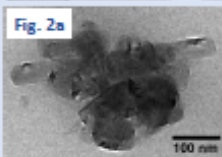
Fig. 5

In both factories, most carbon-dominated particles encountered at workplaces appear to be soot from diesel engines. They occur as agglomerates (Figure 1a) of primary particles with a typical diameter between 20 and 30 nm. EDX spectra (Figure 1c) show beside the dominating C peak additional O and Si peaks typically for diesel soot (the Cu signal is an artefact from the sample holder). The nano-crystalline primary particles imaged with high-resolution TEM (Figure 1b) exhibit the typical onion-shell structure consisting of (002) graphite lattice planes with a lattice plane distance of 0.38 nm.

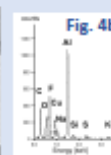
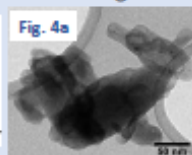
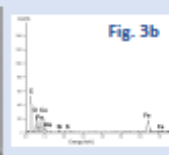
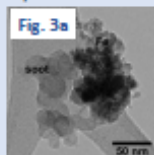
In addition to the dominating diesel soot agglomerates, carbon nanotube and carbonaceous particles (no nano-crystalline structure observed) were found (Figure 5). Figure 2b shows the typically high-resolution TEM image of carbon nanotubes with the parallel lattice plane of graphite. EDX spectra show the dominating C peak beside the O peak.



The classification as particles from diesel engines is based on results of previous TEM studies of vehicular emissions (e.g., Wentzel et al., 2003) and from comparison with particles collected directly at the exhaust pipe of diesel engines.



Some diesel soot agglomerates may be internally mixed with other particles, e.g. iron-rich particles (Figure 3a), cryolite (Figure 4a). EDX spectra of both mixture are shown in Figure 3b and 4b.



Literature

- A. Miller, G. Frey, G. King, and C. Sunderman, *Aerosol Science and Technology* 44 (6) 2010, 417-427
- Wentzel M., Gorzawski H., Naumann K.-H., Saathoff H., and Weinbruch S., *J. Aerosol Sci.* 34 (2003) 1347-1370

Contact: benker@geo.tu-darmstadt.de

¹ Institute of Applied Geosciences, Technical University Darmstadt Schnittspahnstr. 9, D-64287 Darmstadt

² National Institute of Occupational Health, P.O. Box 8149 DEP N-0033 Oslo