

RAPPORTENS TITTEL:

PAH-EKSPONERING VED PRODUKSJON OG LEGGING
AV ASFALT OG OLJEGRUS

FINANSIELL STØTTE:

NTNF, Komité for arbeidsmiljøforskning

OPPDRAGSNUMMER:

B. 1551.4879

DATO:

1978-06-07

ANTALL SIDER OG BILAG:

15 s.

PROSJEKTLEDERE:

Cand. real Alf Bjørseth, SI
Cand. real Olav Bjørseth, SINTEF
Cand. real Per E. Fjeldstad, YHI

PROSJEKTMEDARBEIDERE:

Ing. Bjørn Olufsen, SI
Ing. Margaret Skogland, SI
Cand. real Svein Tøgersen, SINTEF
Ing. Rønnaug Bruun, SINTEF
Ing. Sissel Gustafsson, YHI
Ing. Kristin E. Halgard, YHI
EDB-ing. Terje Bakka, YHI
Ing. Thomas Frost, YHI

STIKKORD:

Asfalt
Oljegrus
PAH
Prøvetaking
Analyse
Kartlegging

INTERNE PROSJEKTNUMMER:

SI : 740312
SINTEF: 210820
YHI : HD 771/780521

STF21 A78097
ARBEIDSFORSKNINGSINSTITUTENE
ISBN: 82-595-
BIBLIOTEKET 1580-6
Gydás vei 8
Postboks 8148 Oslo Dep. Oslo 1

INNHALDSFORTEGNELSE	Side
SAMMENDRAG	III
1. INNLEDNING	1
2. PRØVETAKINGSUTSTYR	3
2.1 Stasjonært prøvetakingsutstyr (Edwards)	3
2.2 Mobilt prøvetakingsutstyr (Anton)	4
2.3 Personlig prøvetakingsutstyr (Casella)	4
3. ANALYSE	5
3.1 Ekstraksjon av filter	5
3.2 Opparbeidelse av absorpsjonsløsninger	5
3.3 Væskekromatografisk analyse	5
3.4 Gasskromatografisk analyse	5
3.5 Usikkerhet	6
4. INNSAMLING AV PRØVER	
4.1 Innsamling av stasjonære og mobile prøver	7
4.1.1 Oljegrusverk	7
4.1.2 Oljegruslegging	7
4.1.3 Asfaltlegging	7
4.2 Innsamling av personlige prøver	7
4.3 Nærmere beskrivelse av jobbtypene	8
5. RESULTATER	9
5.1 Stasjonær og mobil prøvetaking	9
5.2 Personlig prøvetaking	9

	Side
6. DISKUSJON AV RESULTATENE	11
6.1 Forholdene under prøvetakingen	11
6.2 Kjemiske forbindelser i prøvene	11
6.3 Yrkeshygieniske betraktninger	11
6.3.1 Vurderingsgrunnlag	11
6.3.2 Eksponeringsvurderinger	12
 LITTERATURREFERANSER	 13

SAMMENDRAG

Det er målt konsentrasjon av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) i arbeidsatmosfæren ved et oljegrusverk (Jørnhaugen steintak, Østfold) og et asfaltverk (Hvister, Østfold), samt ved legging av oljegrus (Kopperud, Østfold) og asfalt (Larkollveien, Østfold). Prøvematerialet er innsamlet i september 1977.

Til oppsamling av store prøver for å prøve å bestemme fordelingen av de enkelte PAH-komponentene (PAH-profil) og forholdet mellom partikulært og gassformig PAH er det ved oljegrusverket og -leggingen benyttet stasjonært måleutstyr (Edwards) mens mobilt utstyr (Anton) er benyttet ved asfaltleggingen.

Det er funnet at prøvene inneholder mye gassformig materiale i forhold til partikulært, men PAH komponenter lot seg ikke identifisere.

For bestemmelse av den personlige eksponering er det benyttet bærbart prøvetakingsutstyr med oppsamling av støv/partikulært materiale på et filter plassert i arbeiderens innåndingssone. Utstyret er båret i ca. 5 timer og følgende eksponeringsnivåer ble målt:

Asfaltverk	: < 5 µg PAH/m ³
Asfaltlegging	: < 30 µg PAH/m ³
Oljegrusverk	: < 10 µg PAH/m ³
Oljegruslegging	: < 5 µg PAH/m ³

De personlige prøver viser eksponeringer under den grense man har valgt for PAH. Grensen er basert på den amerikanske grenseverdi 0,2 mg/m³ for partikulært organisk materiale (PPOM) som løses ut med benzen fra en filterprøve. Dette tilsvarer ca. 40 µg/m³ partikulært PAH.

1. INNLEDNING

Det er kjent at polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) dannes ved ufullstendig forbrenning av kull, oljeprodukter og annet organisk materiale. Ved dyreforsøk er det påvist at enkelte PAH har en kreftfremkallende virkning. Den senere tids forskning har også påvist at PAH-komponentene utøver såvel gjensidig forsterkende (synergistisk) som gjensidig svekkende (antagonistisk) virkning. Det er derfor viktig at man ikke ser isolert på de enkelte komponenter, men kartlegger hele spekteret av PAH-forbindelser i en arbeidsatmosfære.

De rapporter som finnes i litteraturen viser at analyse av PAH i arbeidsatmosfærer stort sett har vært begrenset til bestemmelse av total mengde tjærestoffer (benzen-ekstrahert materiale) eller relativt få enkeltkomponenter. De analysemetoder for PAH som bl.a. er foreslått av NIOSH¹ /1,2/ synes ikke å tilfredsstille de krav man i dag stiller til slike analyser.

Prøvetakingen av "tjærestoffer" i arbeidsatmosfærer har foregått på forskjellig vis. Noen har brukt bare filter til oppsamling, andre bare en absorpsjonsløsning og atter andre en kombinasjon av disse.

NTNF, Utvalg for forurensende stoffer på arbeidsplassen (fra 1977 av Komité for arbeidsmiljøforskning), har siden 1975 bevilget midler til utvikling av metoder for prøvetaking og analyse av PAH og en kartlegging av PAH i enkelte arbeidsatmosfærer. Arbeidet er utført i samarbeid mellom Sentralinstitutt for industriell forskning (SI), Oslo, Selskapet for industriell og teknisk forskning (SINTEF), Trondheim og Yrkeshygienisk institutt (YHI), Oslo.

¹ National Institute for Occupation Safety and Health

Etter en tilrettelegging av prøvetakings- og analysemetodikken er det foretatt kartlegging av PAH ved en del bedrifter. Tidligere er det rapportert resultater fra kartlegging av PAH ved ÅSV's anlegg på Sunndalsøra /3/, ved Norsk Koksverk A/S /4/, ved ÅSV's anlegg i Årdal /5/ og ved Norsk Jernverk A/S /6/.

2. PRØVETAKINGSUTSTYR

Til innsamling av prøvene er det benyttet flere typer utstyr. For undersøkelse av kjemisk sammensetning og fordeling mellom partikulært og gassformig PAH er det benyttet stasjonært utstyr med filter og absorpsjonsflasker. Dette utstyret er imidlertid for stort til at det kan bæres. Det er derfor laget en forminsket, batteridrevet utgave av dette utstyret som kan bæres rundt i en liten ryggsekk. Til personlige prøvetakinger er også dette utstyret for stort. Til dette formål er det derfor valgt små batteridrevne pumper som kan plasseres i lommen og oppsamling av støv/partikulært PAH skjer på et filter plassert i puste-sonen. Med dette utstyr får man imidlertid ikke samlet opp gassformig PAH. Det bærbare utstyr gir også mindre prøvemengde og dette vanskelig- gjør en fullstendig analyse.

Prøvetakingsutstyret er beskrevet i /3/. Det gis derfor her bare en summarisk beskrivelse.

2.1 Stasjonært prøvetakingsutstyr (Edwards)

Støvholdig luft suges gjennom et Acroporefilter (AN-800) og bobles deretter gjennom to tørriskjølte gassvaskeflasker med etanol. Luften passerer videre en gasstett pumpe og et tørt gassur hvor utsugd luftvolum registreres.

Ved oljegrusverket ble det benyttet Edwardspumper med en kapasitet på ca. $1 \text{ m}^3/\text{time}$. Under leggingen av oljegrus benyttet man en omformer for å omdanne 12 V likestrøm fra et bilbatteri til 220 V vekselstrøm. Denne var ikke sterk nok til å drive Edwardspumper, så det ble benyttet resiprotor-pumper som i dette systemet hadde en kapasitet på ca. $0,3 \text{ m}^3/\text{time}$.

2.2 Mobilt prøvetakingsutstyr (Anton)

Utstyret er i prinsippet likt Edwards med den forskjell at pumpen er batteridrevet og gassvaskeflaskene er mindre. Utsugningshastigheten er her ca. 2 l/min., og utsugd volum bestemmes ved bruk av rotameter før og etter prøvetaking og registrering av utsugningstid. Utstyret er plassert i en liten ryggsekk.

2.3 Personlig prøvetakingsutstyr (Casella)

Med det personlige prøvetakingsutstyr oppfanges partikulært PAH i arbeiderens innåndingssone. Støvholdig luft suges gjennom et filter festet til jakkekragen ved bruk av en Casellapumpe. Utsugningshastigheten er 2 l/min., og utsugd volum bestemmes som for Anton. (Pkt. 2.2).

3. ANALYSE

Analyse av eksponerte filtre og absorpsjonsløsninger er beskrevet i /3/ og vil bare kort bli omtalt her.

3.1 Ekstraksjon av filter

De støvbelagte filtrene ble ved YHI plassert i reagensglass og ekstrahert med etanol i ultralydbad. Etanolløsningene ble dampet inn til ca. 0,1 ml (50 °C, N₂-atm.) og tilsatt sykloheksan til ca. 1 ml før væskrokromatografisk analyse. Før gasskromatografisk analyse gjennomgikk prøvene en ekstraksjonsprosedyre beskrevet i /3/.

3.2 Opparbeidelse av absorpsjonsløsninger

Opparbeidelse foregikk som beskrevet i /3/.

3.3 Væskrokromatografisk analyse

Til analyse av små prøver benytter YHI en høytrykks væskrokromatograf. Det benyttes iso-oktan som elueringsmiddel og PAH detekteres ved en bølgelengde på 254 nm. Resultatene - sum PAH - er beregnet i forhold til pyren. Metoden er sammenlignet med gasskromatografisk analyse med god overensstemmelse.

3.4 Gasskromatografisk analyse

Prøvene er analysert ved SI ved bruk av en Carlo Erba gasskromatograf med glasskapillarkolonne (50 m SE-54).

Identifiseringen foregår ved sammenligning av retensjonstidene med et sett PAH-standarder, samt en sammenligning med tidligere massespektrometriske identifikasjoner.

3.5 Usikkerhet

Det er utført separate undersøkelser for å fastlegge usikkerhet i prøvetaking og analyse. Usikkerheten er her funnet å være 7-8% for prøvetaking /7/, og i gjennomsnitt 5% for opparbeidelse og analyse /8/. Den totale usikkerhet blir da ca. 9%.

4. INNSAMLING AV PRØVER

4.1 Innsamling av stasjonære og mobile prøver

4.1.1 Oljegrusverk

Sted for prøvetaking var Jørnhaugen steintak i Østfold fylke. Verket var basert på kaldblanding, og den ferdige masse gikk på transportbånd til lagringsplass. Filtrene ble plassert ca. 15 cm over den ferdige massen på det sted hvor den ble presset på transportbåndet fra blander-maskinen. Det ble tatt to prøver med stasjonært utstyr.

4.1.2 Oljegruslegging

Sted for prøvetaking var Kopperud i Østfold fylke. Prøvetakingsutstyret ble plassert på selve leggemaskinen ca. 1 m bak og ca. 1 m over stedet hvor oljegrusen fikk kontakt med veien. Det ble her tatt to prøver.

4.1.3 Asfaltlegging

Sted for prøvetaking var Larkollveien i Østfold. Det mobile prøvetakingsutstyret ble plassert på selve utleggermaskinen på henholdsvis høyre og venstre side foran førersetet. Det ble tatt to prøver med mobilt utstyr. Prøvetakingstiden var $3\frac{1}{2}$ time med ca. $0,4 \text{ m}^3$ utsugd luftvolum.

4.2 Innsamling av personlige prøver

De personlige prøvene ble tatt på de samme steder som de stasjonære og mobile, og dessuten på asfaltverket ved Hvister i Østfold.

I alt 13 arbeidere med forskjellige jobber fikk utlevert Casellapumper og bar disse i ca. 5 timer. Utsugningsvolumet var ca. $0,5 \text{ m}^3$.

4.3 Nærmere beskrivelse av jobbtypene

Ved oljegruslegging, Kopperud :

1 valsefører
1 maskinfører
2 maskinstillere

Ved oljegrusverket, Jørnhaugen :

1 mann (J.Jo) sørger for daglig drift av verket.

1 mann (E.Si) passer verket og fyller bl.a. amin og olje og staker opp ved lastesjakten.

Ved asfaltlegging, Larkollveien :

1 mann (K.Mi) dirigerer trafikken.

1 mann (V.An) sprøyter veien før asfaltering og følger utleggermaskinen.

1 mann (A.Me) går foran og bak utleggermaskinen og skuffer og og raker asfalt

1 mann (J.Jo) stiller plate bak utleggermaskinen.

1 valsefører.

Ved asfaltverket, Hvister :

1 smører og vedlikeholdsarbeider.

5. RESULTATER

5.1 Stasjonær og mobil prøvetaking

Tabell 1 viser maksimalkonsentrasjonene av partikulært "PAH" ved de stasjonære og mobile prøvetakinger som er foretatt.

5.2 Personlig prøvetaking

I tabell 2 er gitt de maksimale konsentrasjoner av partikulært "PAH" som er funnet ved personlig prøvetaking.

TABELL 1. Maksimalkonsentrasjonen av "PAH"(filter)målt ved mobilt og stasjonært utstyr.

Sted	Prøvenr.	$\mu\text{g PAH}/\text{m}^3$
Oljegrusverk	OA 3 E	< 12,7
Oljegrusverk	OA 4 E	< 8,5
Oljegrusleggemaskin	OL 1 E	< 6,5
Oljegrusleggemaskin	OL 2 E	< 15,7
Asfaltutleggermaskin	A 268 A	< 8,9
Asfaltutleggermaskin	A 269 A	< 8,4

TABELL 2. Eksponeringsnivå målt ved personlig prøvetakingsutstyr.

Sted	Person	Jobbtype	$\mu\text{g "PAH"/m}^3$
Oljegrusverk	J.Jo	se pkt. 4.3	< 3,6
"	E.Si	"	< 6,4
Oljegruslegging	G.Ha	valsefører	< 1,7
"	R.Ha	maskinfører	< 2,2
"	D.Fu	maskinstiller	< 1,7
"	K.Ha	maskinstiller	< 3,3
Asfaltverk	R.Me	se pkt. 4.3	< 4,7
Asfaltlegging	K.Mi	se pkt. 4.3	< 1,3
"	N.Næ	utleggermaskinfører	< 13,2
"	V.An	se pkt. 4.3	< 17,5
"	A.Me	"	< 7,2
"	J.Jo	"	< 27,2
"	T.Kr	valsefører	< 4,5

6. DISKUSJON AV RESULTATENE

6.1 Forholdene under prøvetakningen

Alt arbeid ved oljegrus- og asfaltlegging og på verkene foregår ute. Prøvetakningen foregikk stort sett i lettskyet pent vær med svak vind, men med regn like før innsamling av prøvene. Fuktig grus gjorde alfaltproduksjonen sen, og det ble derfor mye venting for arbeiderne ved asfaltleggingen.

6.2 Kjemiske forbindelser i prøvene

De enkelte PAH-komponenter lot seg ikke identifisere i prøvene. Fra filterprøvene kunne vi fastslå en maksimal konsentrasjon som er grunnlaget for tabell 1 og 2. Gasskromatogrammene av opparbeidet absorpsjonsløsninger viste mye gassformig materiale i forhold til filterprøvene. Imidlertid har man for absorpsjonsløsningene ikke grunnlag ut fra kromatogrammene å anslå konsentrasjonen.

6.3 Yrkeshygieniske betraktninger

6.3.1 Vurderingsgrunnlag

Den amerikanske listen over yrkeshygieniske grenseverdier /9/ angir en grenseverdi for partikulært polysyklisk organisk materiale (PPOM) til $0,2 \text{ mg/m}^3$ benzenløselig stoff fra filter. PAH er en del av PPOM. I det benzenløselige materialet fra filter er det normalt 10-40% PAH. Typiske verdier er 20%. Ut fra dette vil amerikansk TLV tilsvare $40 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ PAH på filter. En grenseverdi av denne typen må betraktes som teknisk grense. Den er ikke basert på epidemiologiske undersøkelser, eller noen annen form for helsemessige vurderinger.

Man vet at enkelte PAH-forbindelser er kreftfremkallende. Stoffer som benzo(a)pyren, dibenzopyrener, benzo(b)fluoranten og benzo(c)-fenantren er noen av de kreftfremkallende forbindelsene som til vanlig finnes i tjære o.l. Det vites ikke på hvilken måte en blanding av PAH og andre forbindelser, som man finner i aluminiumsverk, koksverk m.m., virker. Virkningene kan forsterkes eller svekkes i forhold til de rene forbindelsene. Derfor finner en det ikke riktig nå, i yrkeshygienisk sammenheng, å vurdere mengden av enkeltforbindelser, men basere seg på total mengde PAH på filter.

Det finnes utenlandske rapporter /2, 10, 11 m.fl./ som viser at tjærestoffene kan fremkalle kreft hos mennesker ved yrkesmessig eksponering. Kreft i luftveiene er i denne sammenheng viktigst. Velkjent er også virkningen av sigarettøyk, hvis kreftfremkallende virkning gjerne tilskrives innholdet av tjærestoffer.

I litteraturen /11/ finnes eksempel på at koksverkarbeidet kan føre til økt (2,5 - 5 ganger) lungekrefthyppighet. Eksponeringen var i dette tilfelle ca. 2 mg/m^3 benzenløselig materiale (PPOM) ($\sim 0,4 \text{ mg PAH/m}^3$).

Tjærestoffene er altså kreftfremkallende. Derfor skal eksponeringen for dem være minst mulig, slik at overhyppighet av kreft unngås. Målet er lavest mulig konsentrasjon av tjærestoffer i all arbeidsatmosfære.

6.3.2 Eksponeringsvurderinger

Eksponeringsverdiene er resultater fra prøver tatt med personbåret prøvetakningsutstyr over ca. 5 timer, pauser medregnet. Prøvene er tatt i innåndingssonen til bæreren og gir et mål for eksponeringen den aktuelle arbeidsdagen. PAH lot seg som nevnt ikke identifisere i prøvene, men maksimalkonsentrasjonene som er ført opp i tabell 2 ligger alle under den grense man har valgt for PAH.

LITTERATURREFERANSER

- /1/ Schulte, Larsen, K.A., Hornung, R.W. and Crable, J.V.
Report on analytical methods used in a coke oven effluent study.
NIOSH, 1974
- /2/ Shuler, P.J. and Bierbaum, P.J.
Environmental Survey of Aluminium Reduction Plant.
NIOSH, 1974
- /3/ Bjørseth, A., Bjørseth, O. og Fjeldstad, P.E.
Kartlegging av PAH ved A/S Årdal og Sunndal verk, Sunndalsøra.
(NTNF-rapport, 1976)
- /4/ Bjørseth, A., Bjørseth, O. og Fjeldstad, P.E.
Kartlegging av PAH ved Norsk Koksverk A/S.
(NTNF-rapport, 1977)
- /5/ Fjeldstad, P.E. og Halgard, K.
Polycykliske aromatiske hydrokarboner.
Eksponeringsmålinger ved A/S Årdal og Sunndal verk, Årdal.
HD 707/770610 (YHI 1977)
- /6/ Bjørseth, A., Bjørseth, O. og Fjeldstad, P.E.
Kartlegging av PAH ved Norsk Jernverk A/S.
(NTNF-rapport, 1978)
- /7/ Bjørseth, O. og Fjeldstad, P.E.
Presisjon ved prøvetaking av støv og tjærestoffer.
HD 768/780502
- /8/ Bjørseth, A., Olufsen, B. og Skogland, M.
Teknisk rapport nr. 5, 740312

/9/ ACGIH: TLV's etc., for 1976

/10/ Konstantinov, V.G. and Kuzminyuk, A.I.

Tarry substances and 3,4-Benzpyrene in the air of electrolytic shops of Aluminium works and their carcinogenic significance.

Hygiene & Sanit 36 (1971), 368-73

/11/ Gibbs, G.W. and Horowitz, J.

Lung Cancer Mortality in Aluminium Plant Workers.

ALCAN report 1977