

Dieseleksponering i petroleumsnæringen

–

Hva vet vi etter en kunnskapsoppsummering?

Av Stine Eriksen Hammer (STAMI), Nils Petter Skaugset (STAMI), Vincent Simensen (STAMI), Morten Lunde (Ptil), Hilde Nilsen (Ptil) og Sølvi Sveen (Ptil)

Agenda

Bakgrunn

Helse

Hva består dieseleksos av?

Litteraturgjennomgang

Prøvetakingsmetoder

Veien videre

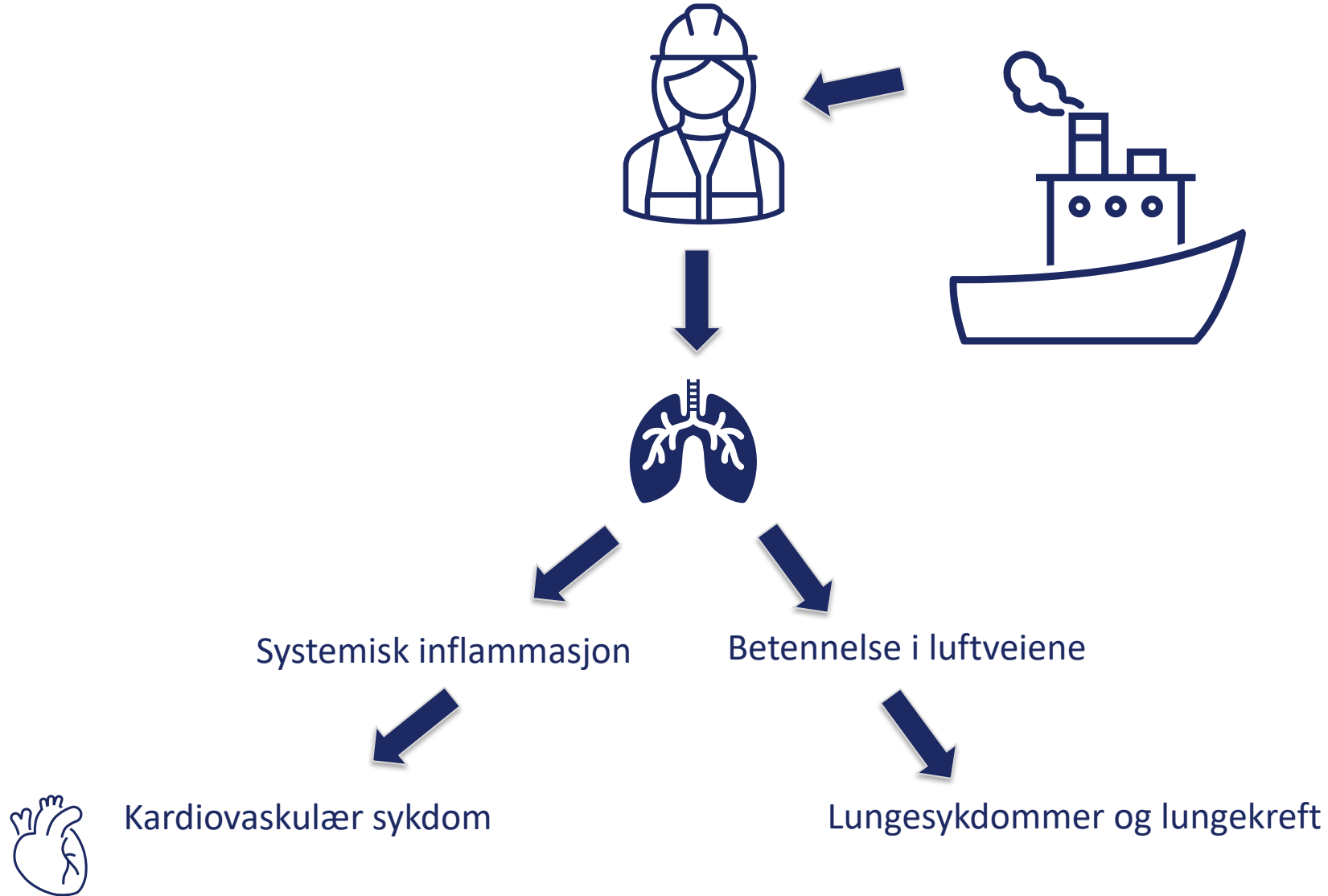
Bakgrunn for prosjektet

Grenseverdi for dieseleksos innføres fra 21. februar 2023

Usikkerhet rundt eksponeringsnivå offshore og risikostyring

Avdekke utfordringer og kunnskapshull

Helserisiko

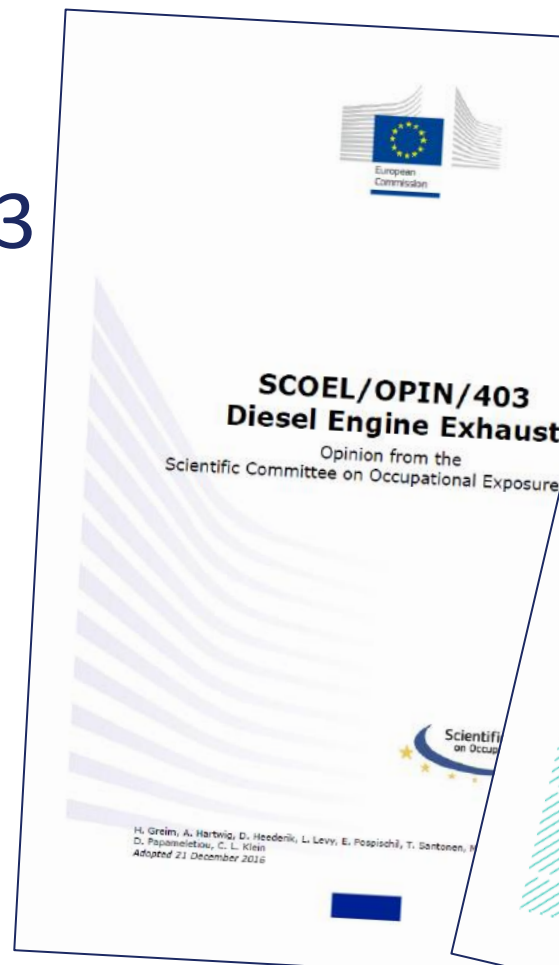


Grenseverdi for dieseleksos

Innføres fra 21. Februar 2023

50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for 8-timers skift

Tilsvarende 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for 12-timers skift i følge Aktivitetsforskriften (Ptil)



Hva er dieseleksos?

Hva består dieseleksjonen av?

Gassfase og partikulærfase

Elementært karbon

CO₂

PAH

Metaller

CO

NO_x

SO₂

VOC

Acetaldehyde
Acrolein



S
P
A
F
A
N
C
E
M
C
E

Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes
IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 105

IARC

ISBN-13 (Print Book)
978-92-832-1210-2

ISBN-13 (PDF)

Dioxins/furans

Cresol isomers
Cyanide compounds
dl-*n*-Butylphthalate
Dioxins and dibenzofurans
Ethyl benzene
Formaldehyde
Hexane
Inorganic lead
Manganese
Mercury
Methanol
Methyl ethyl ketone
Naphthalene
Nickel
4-Nitrobiphenyl

Phenol
Phosphorus
POM, including PAHs and derivatives
Propionaldehyde
Selenium
Styrene
Toluene
Xylene isomers and mixtures
ortho-Xylene
meta- and *para*-Xylenes

Gassfase

Ca. 99 % av massen i dieseleksos

Nitrogen

Karbondioksid (CO_2)

Vanndamp

Oksygen

Nitrogenoksider (NO_x)

Karbonmonoksid (CO)

Svoveldioksid (SO_2)

Flyktige organiske
komponenter (VOC)

F.eks. benzen og
formaldehyd

Gassfase

Komponenter i gassfasen med toksokologiske virkninger:

aldehyder (formaldehyd, acetaldehyd, akrolein)

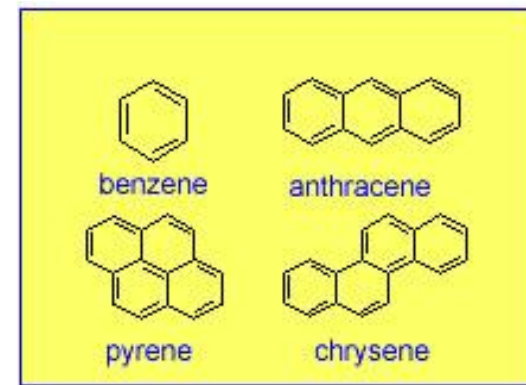
benzen

1,3-butadien

nitroaminer

PAH-er

nitro-PAH-er



Partikulærfase

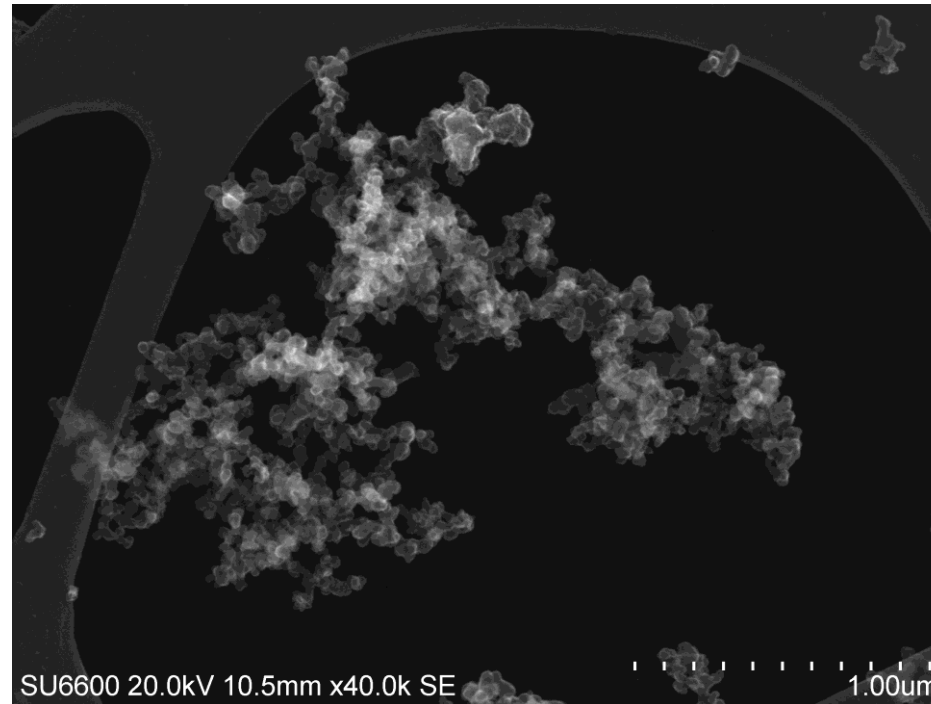
Elementært karbon (EC)

Organisk karbon (OC)

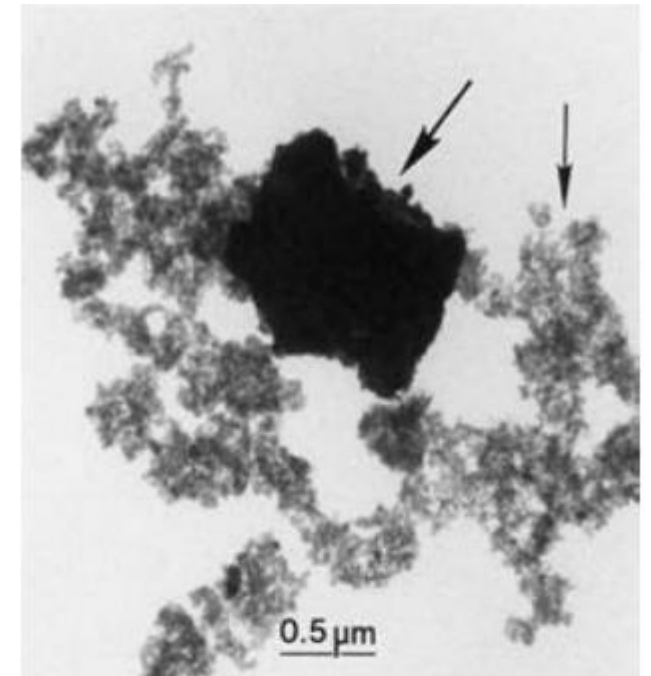
Sulfat og nitrat

Metaller

PAH



Sot fra dieselmotor (bilde: S.E. Hammer)



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

Fra STAMI-rapport; Nr. 2. Årgang 16 (2015)

Partikulærfase

Dominert av elementært karbon (EC, sot), 60 -80%

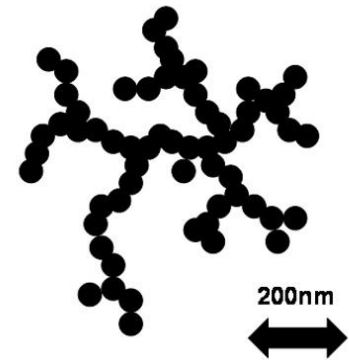
Adsorbent organiske forbindelser, 20 – 40%

i tillegg til sulfater (svovelsyre), nitrater og metaller

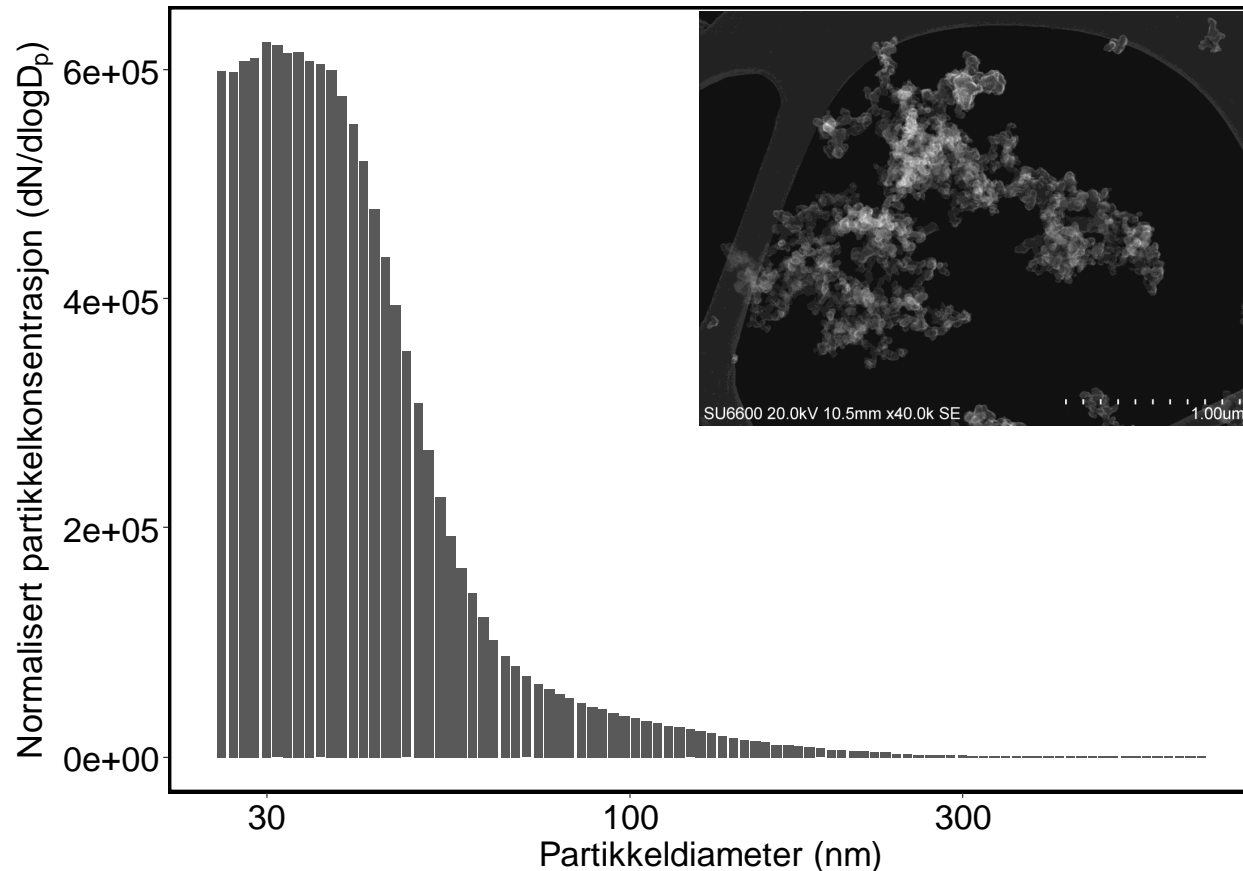
Mest relevante adsorberte forbindelser med toksiske egenskaper (mindre enn 1% av massen) :

- PAH-er
- Nitro-PAH-er
- Oksiderte derivativer av PAH-er

92% av massen er funnet i partikler som er mindre enn 1



Partikulærfase



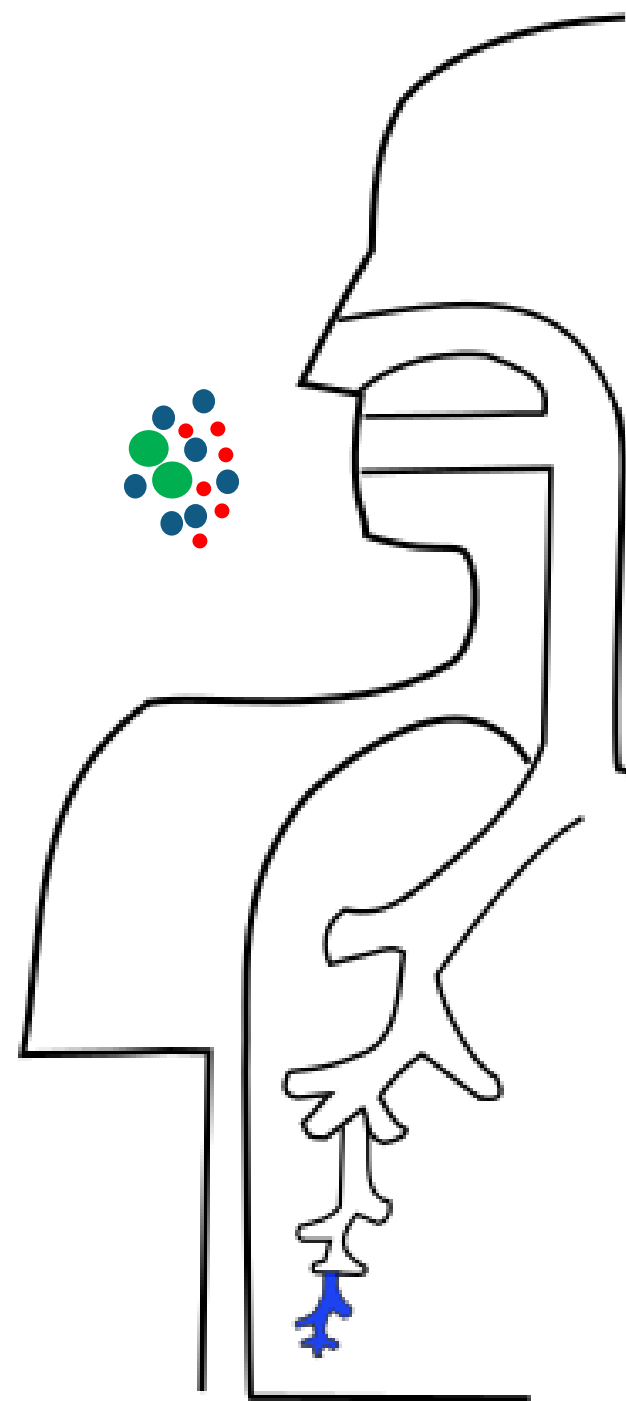
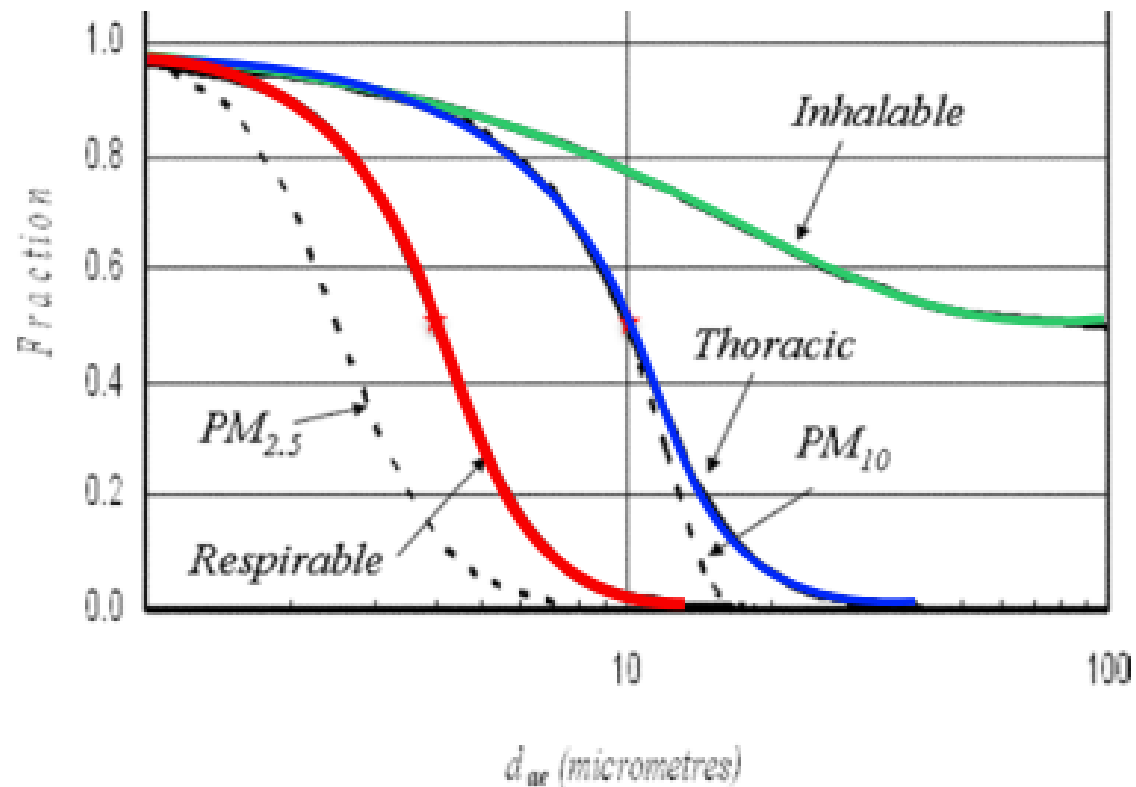
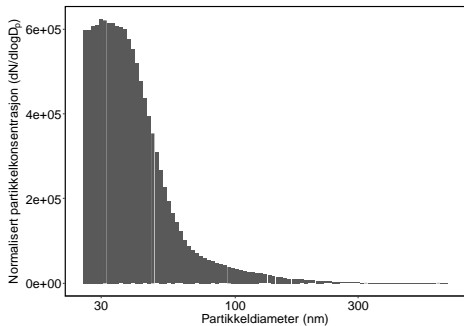
Partikkelstørrelse av dieseleksospartikler målt under arbeid i tunnel
(Fra SE.Hammer, upubliserte data)

Partiklene som dannes er små

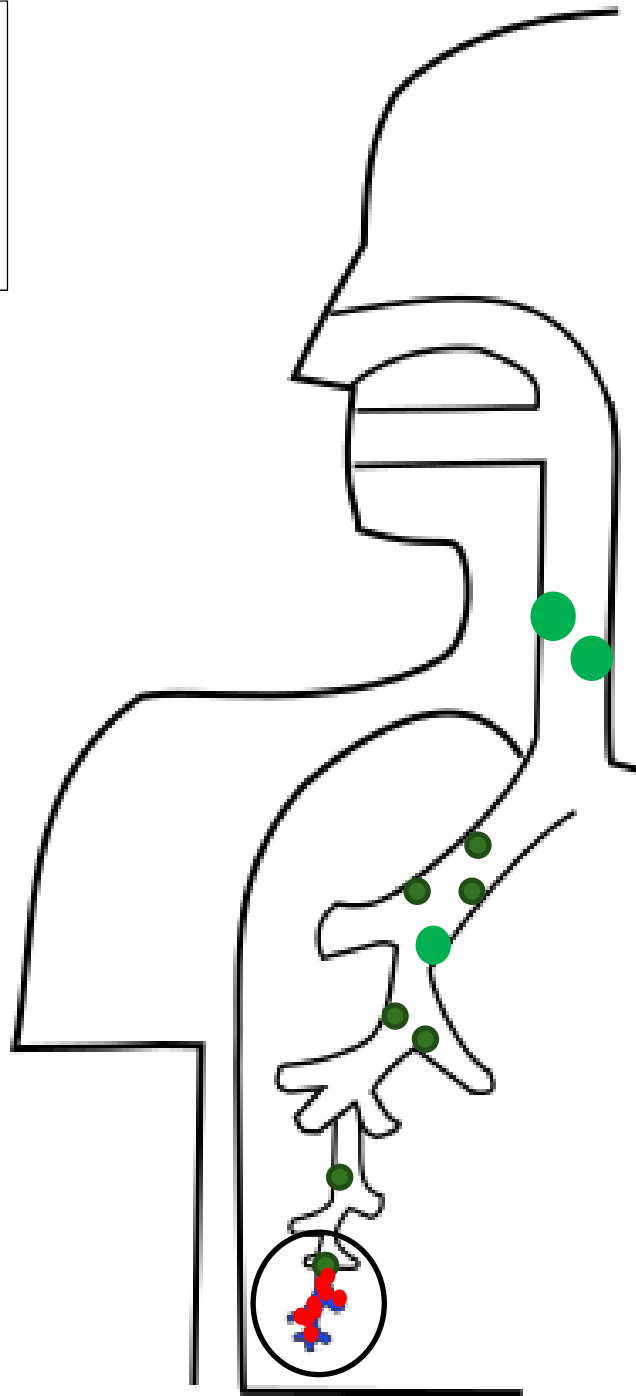
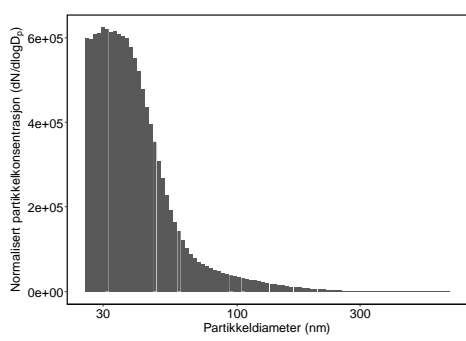
Primærpartikler er ofte < 50 nm

Det er funnet at ca. 90 % av dieseleksospartikler er < 1 µm

Inhalasjon

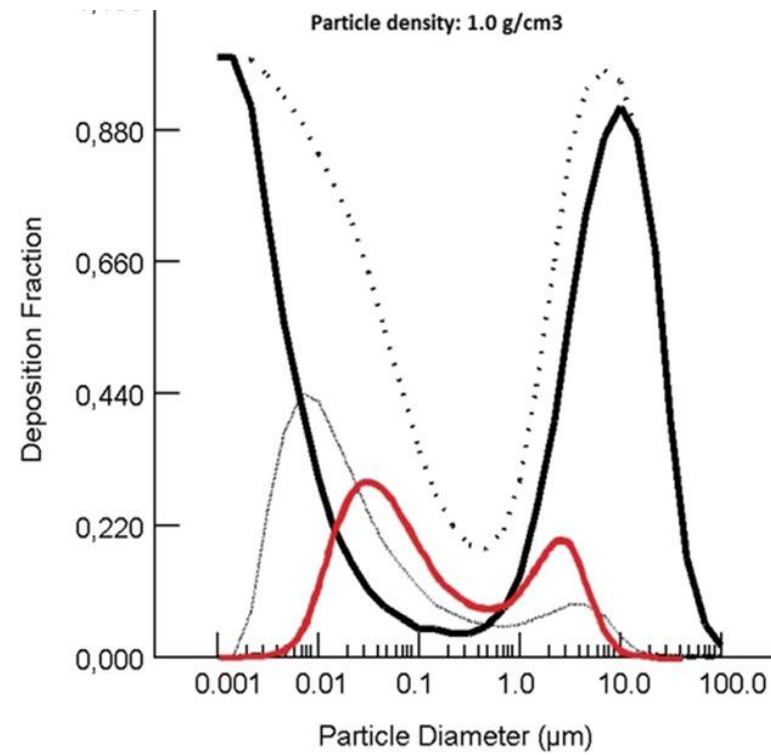


Ekshalasjon



— Extra-thoracic ····· Tracheobronchial — Alveolar ··· Total

Deponering



Kjemiske sammensetning varierer i eksosen

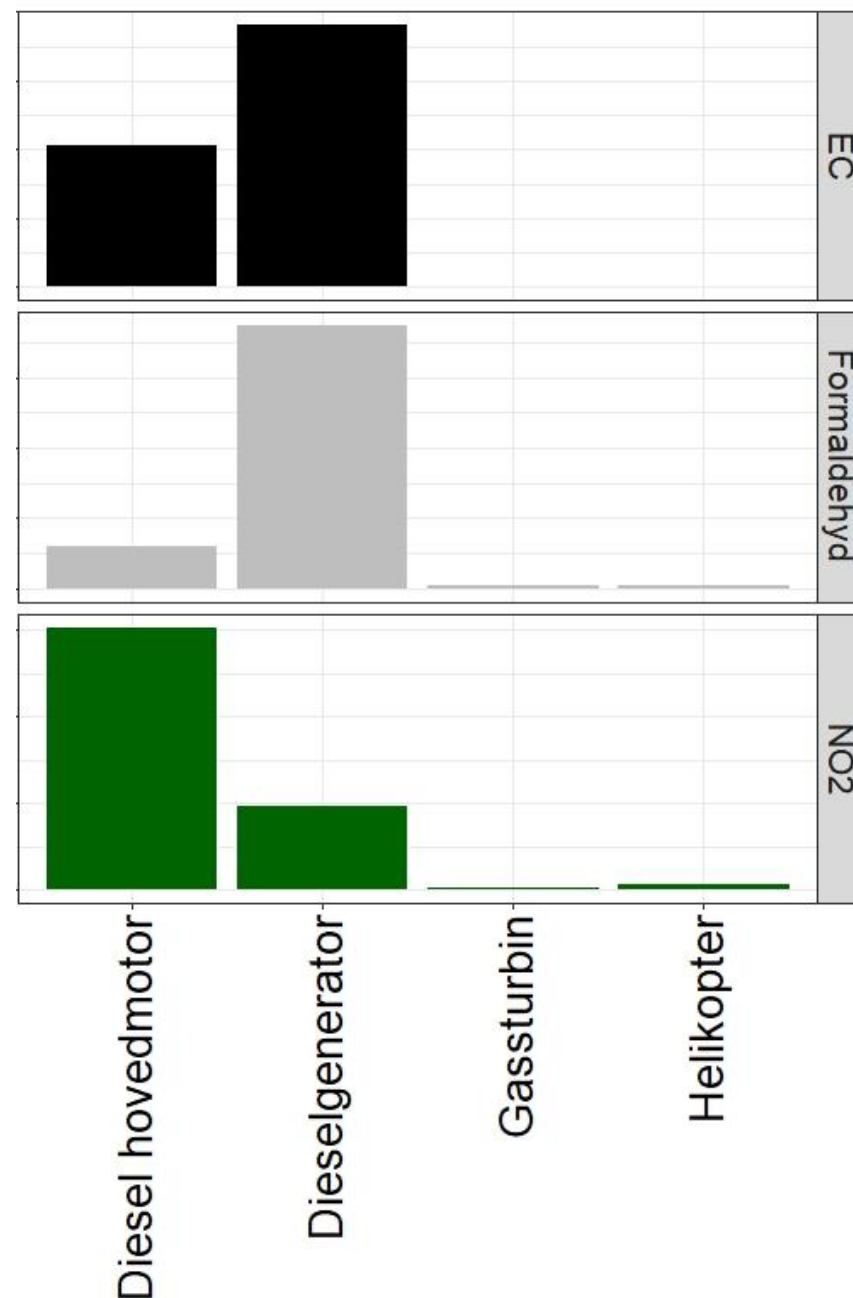
Dieseltype

Forbrenningsmotor

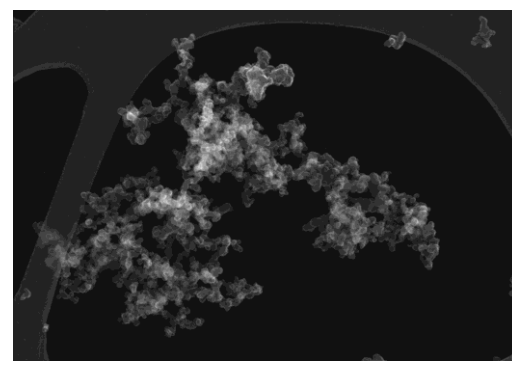
Motorpådrag

Forbrenningstemperatur

Etterbehandling av eksos
(eks. partikkelfilter)



Måling av dieseleksos- partikulærfase



Elementært karbon (EC) brukes som markør for dieseleksos.

Fordel:

I flere arbeidsmiljø er dieseleksos den eneste kilden til elementært karbon.

Ulempe:

Elementært karbon kan forekomme fra andre kilder som:

- Andre typer eksos
- Nanorør av karbon
- Arbeid med kull (utvinning og ved produksjon av metaller og legeringer)
- Elektrodematerialet i bl.a. aluminiumindustrien og batteriindustrien

Måling av dieseleksos- gassfase

Nitrogendioksid (NO_2) og karbonmonoksid (CO) vanlige markører for gassfasen til dieseleksos.

Fordel:

- Kan måles direktevisende med «enkle» sensorer

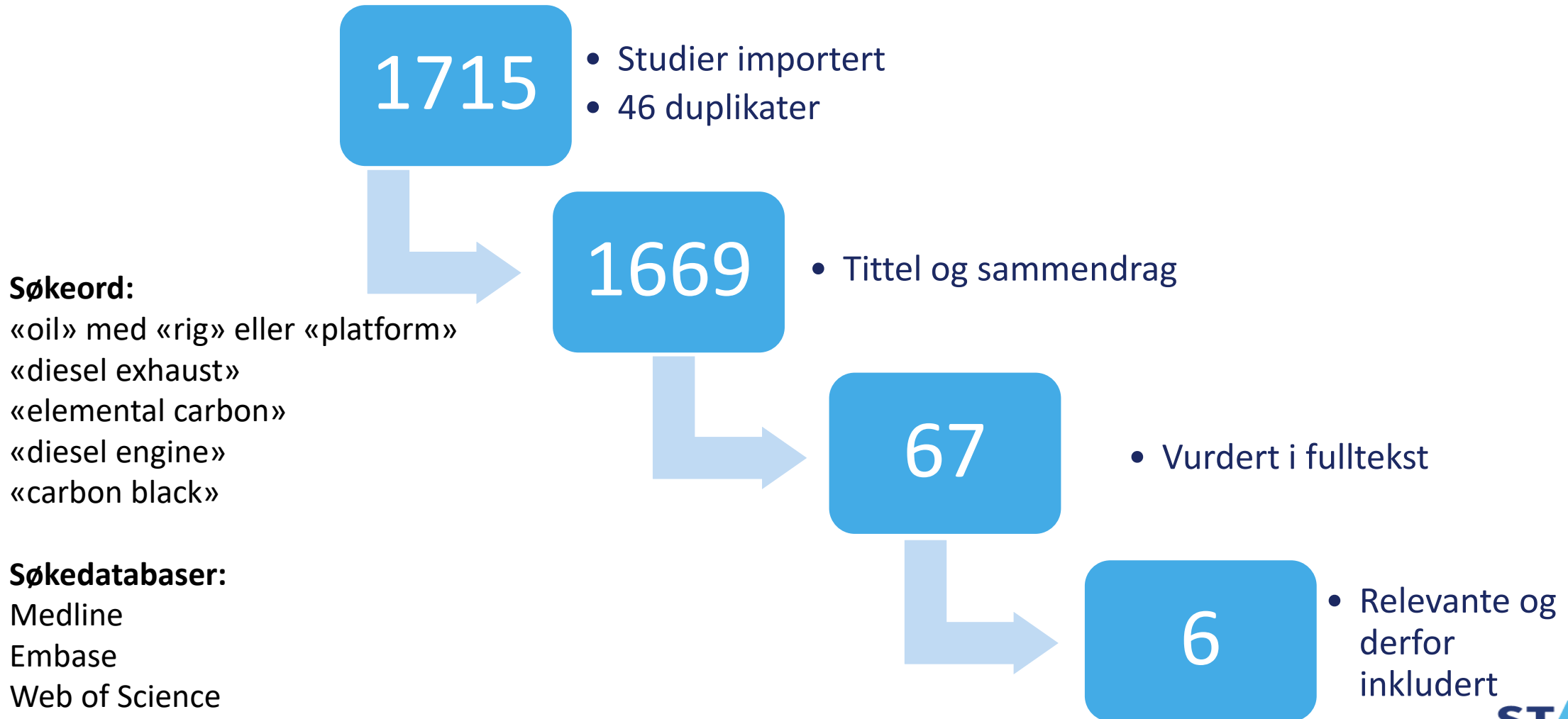
- NO_2 står for rundt 50 % av NO_x i «state-of-the-art» dieselmotorer

Ulempe:

- Mindre spesifikke markører for dieseleksos

Litteraturgjennomgang

Litteraturgjennomgang



Litteraturgjennomgang

Studie	Undersøkte komponenter	Sammendrag	Konsentrasjon av EC og/eller NO ₂ hvis tilgjengelig
Langer et al. (2020) ¹	EC, OC, CO ₂ , SO ₂ , NO _x , VOC, PAH og PM _{2.5}	Undersøkte eksponering på isbryter ved forbrenning av HFO eller MDO - stasjonære målinger innendørs og utendørs.	GM på 0,02 µg/m ³ EC utendørs (n=2) og 0,16 µg/m ³ EC innendørs (n=16)
Debia et al. (2016) ²	EC, OC, NO ₂ , NO, CO, PM _{1.0} , PM _{2.5} , PM ₄ , PM ₁₀ og PM _{tot}	Undersøkte eksponering av havarbeidere - personbårne og stasjonære målinger.	GM på 1,6 µg/m ³ EC, og maksverdi på 4,0 µg/m ³ EC (n=29)
Bondi et al. (1983) ³	NO ₂	Undersøkte eksponering for NO ₂ om bord to ubåter med personbårne og stasjonært direktevisende målinger over 12 dager sammenhengende.	Daglig AM på 0,035 ppm NO ₂ med en maksverdi på 0,200 ppm NO ₂

¹ Langer, S., Österman, C., Strandberg, B., Moldanová, J., & Fridén, H. (2020). Impacts of fuel quality on indoor environment onboard a ship: From policy to practice. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 83, 102352.

² Debia, M., Neesham-Grenon, E., Mudaheeranwa, O. C., & Ragettli, M. S. (2016). Diesel exhaust exposures in port workers. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 13(7), 549-557.

³ Bondi, K. R., Shea, M. L., & DeBell, R. M. (1983). Nitrogen Dioxide Levels Aboard Nuclear Submarines. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 44(11), 828-832. <https://doi.org/10.1080/15298668391405814>

Litteraturgjennomgang

Studie	Undersøkte komponenter	Sammendrag	Konsentrasjon av EC og/eller NO ₂ hvis tilgjengelig
Gan et al. (2010) ⁴	EC, OC og DPM	Undersøkte eksponering om bord ubåter og for arbeidere på en brygge i sammenheng med ubåtene langs bryggen.	Døgn AM 4-40 µg/m ³ EC
Zhang et al. (2021) ⁵	EC, OC, CO ₂ , CO, PAH og n-alkaner	Undersøkte utslipp fra båter som brukte HFO og sammenliknet ulike belastninger på motoren.	-
Kirrane et al. (2007) ⁶	Benzen	Undersøkte eksponeringen til fiskere om bord fiskebåter.	-

⁴ Gan, T. H., Hanhela, P., Mazurek, W., & Gillett, R. (2010). Characteristics of submarine engine diesel particulates in the maritime environment. *Journal of Aerosol Science*, 41(1), 23-35. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.09.007>

⁵ Zhang, F., Chen, Y., Su, P., Cui, M., Han, Y., Matthias, V., & Wang, G. (2021). Variations and characteristics of carbonaceous substances emitted from a heavy fuel oil ship engine under different operating loads. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 284, 117388. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117388>

⁶ Kirrane, E., Loomis, D., Egeghy, P., & Nylander-French, L. (2007). Personal exposure to benzene from fuel emissions among commercial fishers: comparison of two-stroke, four-stroke and diesel engines. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 17(2), 151-158. <https://doi.org/10.1038/sj.jes.7500487>

Resultater av litteraturgjennomgangen

Lite relevant litteratur tilgjengelig

Mange studier knyttet til dieseleksos handler om miljøutslipp

Konklusjon:

Ikke tilstrekkelig med litteratur for å danne et godt nok risikobilde

Svært få personlege målinger

Prosjekter utført av STAMI

**Dieseleksos i arbeidsatmosfæren i norsk olje- og gassindustri
(2012)**

**Chemical characterisation of diesel exhausts and assessment of
occupational exposure to helicopter deck operators on a frigate
class ship (2020)**

Dieseleksos i arbeidsatmosfæren i norsk olje- og gassindustri (2012)

Tabell 3-3: Oversikt over personlige prøver, sortert etter EC-konsentrasjon.

Arbeidsoperasjon	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO ₂ [#] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tid (min)	Eksoskilde	Drivstoff
Mottak av helikopter	74	67	9	Helikopter	Jet-fuel
Matros (lasting/lossing)	42	33	185	Båt/skip	Marine gas oil
	36	54	163		
	34	29	185		
	27	44	178		
Inspeksjon i generatorrom	30	.*	22	Hovedkraft- generator	Fossil diesel
	.*	-	21		
	-	-	21		
Laste håndtering ved truckkjøring	20	160	36	Truck	Fossil diesel
	10	-	90		
	8,3	-	84		
	-	-	26		
Kjører dieseldreven N ₂ -pumpe (anlegg)	3,7	-	185	Dieselaggregat	Fossil diesel
	-	-	70		
Kranføring	-	-	41	Gassturbin	Brenngass
	-	-	35		

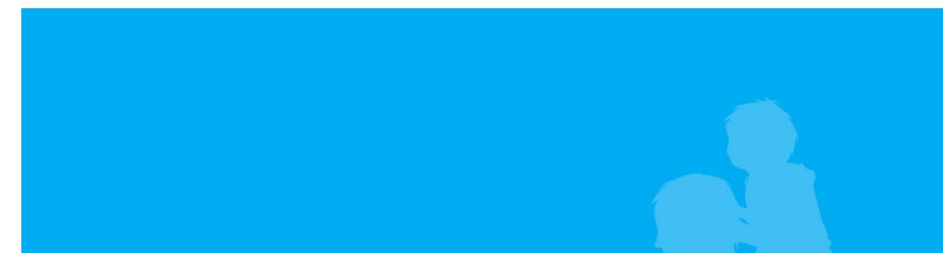
[#] Administrativ norm for NO₂ er 1,1 mg/m³ (se også Tabell 1-1)

* Mindre enn deteksjonsgrense (<LOD) er angitt med "-.". LOD for EC og NO₂ var henholdsvis 4,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ og 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for 1 times prøvetaking ved 2 L/min.



Dieseleksos i arbeidsatmosfæren i norsk olje- og gassindustri – Dagens eksponeringsbilde

Nr. 4, Årgang 13 (2012), STAMI-rapport
ISSN nr. 1502-0932



Dieseleksos i arbeidsatmosfæren i norsk olje- og gassindustri (2012):

Konklusjon

Ikke en god (statistisk) sammenheng mellom EC og NO₂

Lavere eksponeringsnivåer sammenliknet med gruve- og tunnelarbeidere

Arbeidssteder som ble pekt på med høye EC eksponeringer var helikopterdekk og forsyningsskip

For NO₂ var det plattformdekk og rør-/lastedekk

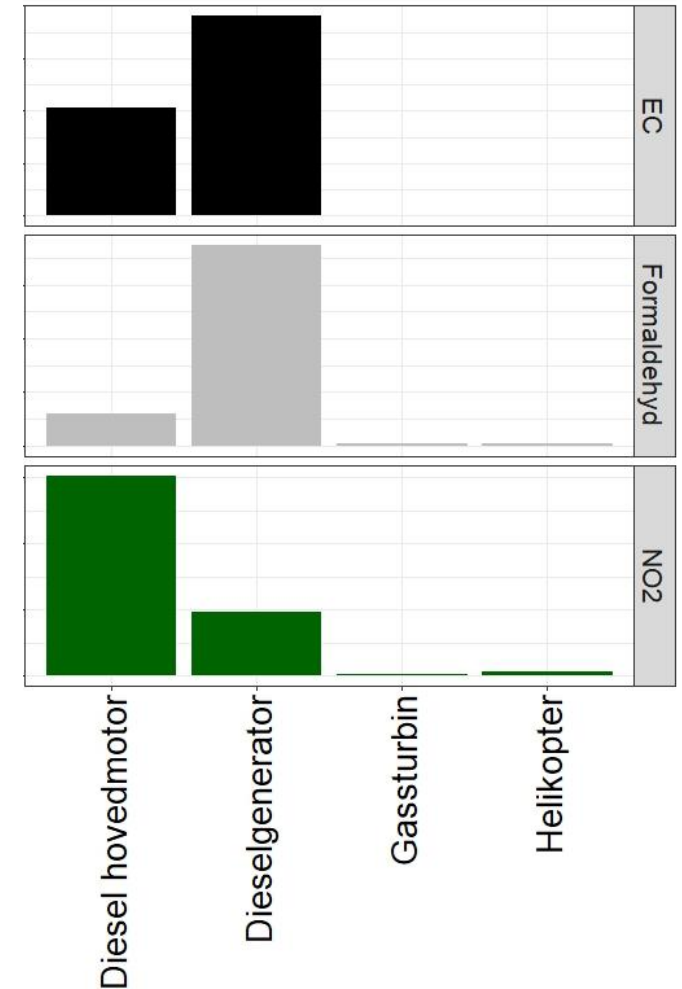
Chemical characterisation of diesel exhausts and assessment of occupational exposure to helicopter deck operators on a frigate class ship (2020)

Eksponeringsundersøkelse om bord på en fregatt (i samarbeid med forsvaret)

- Eksoskilder: dieselmotor, dieselgenerator, helikopterekсос og dieseldreven gassturbin

9 personbårne og 12 stasjonære målinger

Majoriteten av målingene ble tatt ved et helikopterdekk



Chemical characterisation of diesel exhausts and assessment of occupational exposure to helicopter deck operators on a frigate class ship (2020):

Konklusjon

Eksponeringen varierte på helikopterdekk med vekslende vindforhold

Kildekarakterisering viste at EC hovedsakelig kom fra dieselmotor og dieselgenerator

Mindre mengder av kjente irritanter ble funnet

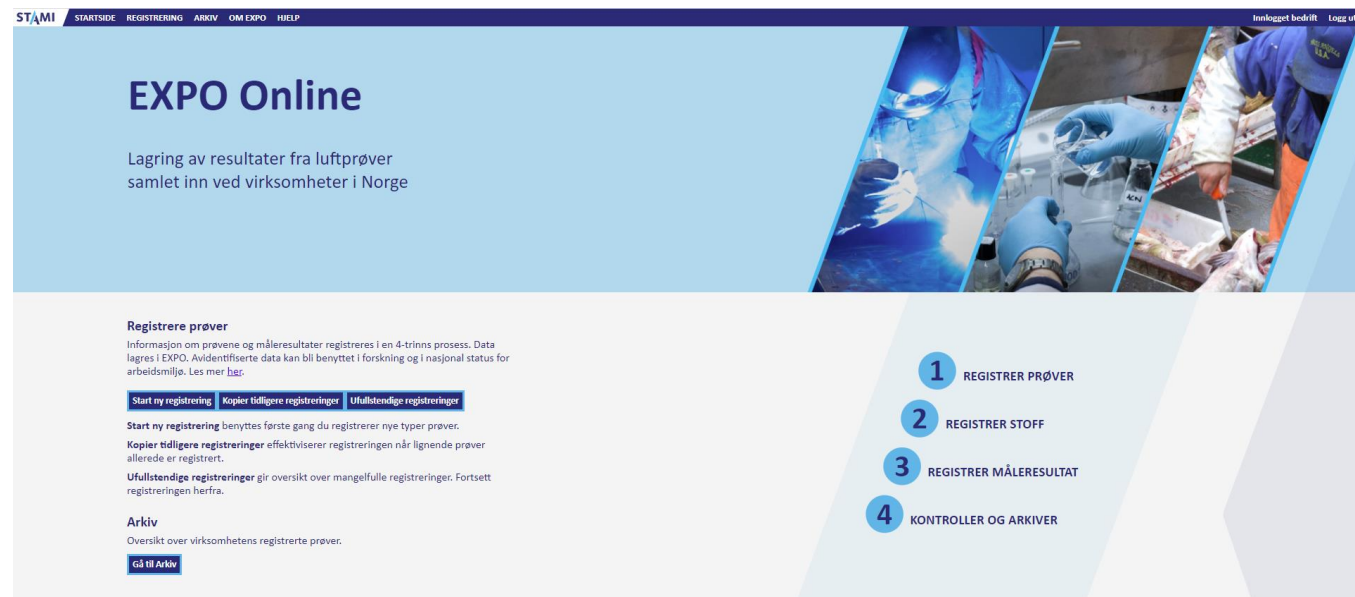
EXPO Online (EXPO Addon tilpasset offshore)

EXPO – den nasjonale eksponeringsdatabasen for kjemisk arbeidsmiljø

EXPO Online/Addon – nettbasert portal

Fordeler med bruk av EXPO Online

- Sikkert
- Gratis
- Selvbestemt kontroll av innsyn
- Bidrar til statistikkføring på næringsnivå



The screenshot shows the EXPO Online web portal. At the top, there is a navigation bar with the STAMI logo and menu items: STARTSIDE, REGISTRERING, ARKIV, OM EXPO, and HELP. The main header area features the title "EXPO Online" and a subtitle "Lagring av resultater fra luftprøver samlet inn ved virksomheter i Norge". Below this, there is a section titled "Registrere prøver" with a brief description of the 4-step registration process. Three buttons are provided: "Start ny registrering", "Kopier tidligere registreringer", and "Ufullstendige registreringer". Further down, there is an "Arkiv" section with a "Gå til Arkiv" button. On the right side of the page, there is a vertical list of four steps: 1. REGISTRER PRØVER, 2. REGISTRER STOFF, 3. REGISTRER MÅLERESULTAT, and 4. KONTROLLER OG ARKIVER. The background of the page features images of laboratory work.

EXPO Online: EC-data fra petroleumsnæring

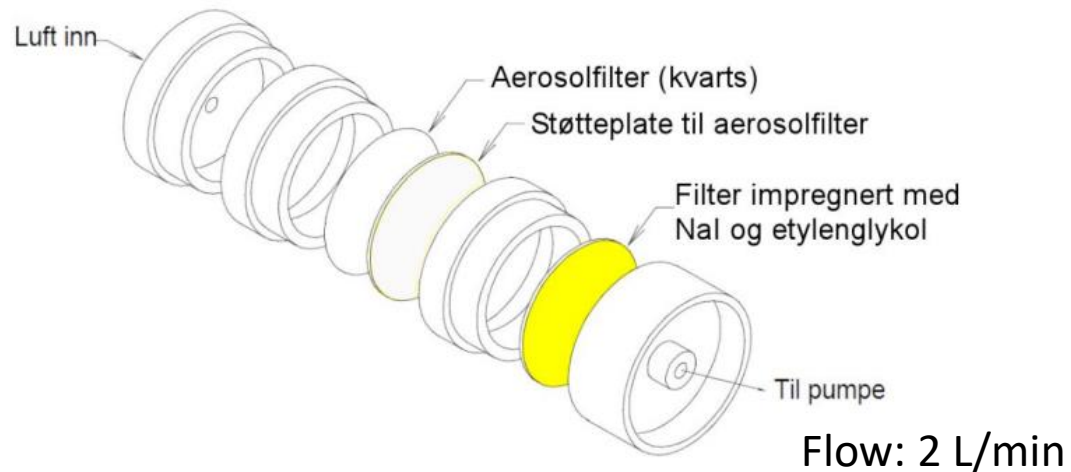
Kun stasjonære prøver, hvorav 44% under LOQ

Stort sett tatt under normale forhold og tatt utendørs

Antall prøver	AM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	GM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	25 persentil ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Median ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	75 persentil ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
140	3,9	0,90	0,19	1,2	3,4

Prøvetaking- og analysemetoder

Personbåret utstyr



Figur 2-1: Millipore prøvetakingskassett med aerosolfilter (kvarts), støtteplate (cellulose) og impregnert filter (cellulose).

Fordel:

En og samme prøvetaker for både elementært karbon og NO₂

Ulempe:

Skiller ikke på ferske «små» dieseleksospartikler mot større partikler bestående av elementært karbon

Fra STAMI-rapport; Nr. 4. Årgang 13 (2012)

Direktevisende utstyr

Elektrokjemiske sensorer (CO og NO₂)

Fordel

Identifisere tidspunkt med høyere eksponering

Ulempe

Begrenset følsomhet, spesifisitet og responstid
(Måler ikke EC)

Direktevisende stasjonært utstyr (forskning)

NO_x

Partikkelantall og partikkelstørrelse

Sotfotometer



Bilde:

https://www.draeger.com/no_no/Products/Pac-7000

Standard analysemetode for EC: NIOSH 5040

Termo-optisk metode

Flammeioniseringsdetektor

Måler også transmittans/absorbans av prøvefilter

Fordeler

God bestemmelsesgrense (0,04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Ulemper

Stasjonært utstyr

Ikke ex-godkjent

Tidkrevende analyse



Bilde: <https://www.sunlab.com/lab-oc-ec-aerosol-analyzer/>

Krav og ønsker fra næringen

Ex-godkjenning

Direktevisende, personbåren

Finnes andre indirekte metoder for EC?

Finnes andre indikatorar enn EC som kan brukes til å styre risiko for dieseleksoseksponering?

Hva finnes av alternative instrumenter for å måle og analysere EC?



Bilde: <https://mageesci.com/mproducts/dri-model-2015-series-2/>



Bilde: <https://www.flir.com/support/products/airtec/>



Bilde: <https://mageesci.com/cass/>



Bilde: <https://www.statpeel.com/products/identifier-c2/>

Alternative analyseinstrumenter

Magee Scientific

- DRI Model 2015 series 2
 - Basert på NIOSH 5040
 - Oppsamling på filter
- Fordeler
 - Bestemmer EC (DL på $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Ulemper
 - Stasjonær (50 kg)
 - Ikke direktevisende
 - Ikke ex-godkjent



Bilde: <https://mageesci.com/mproducts/dri-model-2015-series-2/>

Alternative analyseinstrumenter

Magee Scientific

– CASS – Carbonaceous Aerosol Speciation System

Oppsamling på filter

EC kan bestemmes ved innsettelse av forholdsfaktor til OC/EC for spesifikt arbeidsmiljø

Fordeler

- Kombinasjon av 2 instrumenter som bestemmer BC og TC

Ulemper

- Stasjonær (89 kg)
- Bestemmer ikke EC direkte
- Ikke ex-godkjent



Bilde: <https://mageesci.com/cass/>

Alternative analyseinstrumenter

Teledyne FLIR

- Måler partikulærfasen (DPM) av dieseleksos
- IR sensor

Fordeler

- Personbåret, direktevisende utstyr

Ulemper:

- Ikke lenger i produksjon
- Bestemmelsesgrense 9-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- Bestemmer ikke EC
- Mulige interferenser fra andre partikulære komponenter



Bilde: <https://www.flir.com/support/products/airtec/>

Alternative analyseinstrumenter

Stat Peel

Stasjonært analyseinstrument

- Ramanspektroskopisk metode

Selvutviklet personbåren prøvetakingsutstyr

- Innebygde pumper
- Utskiftbar filter

Fordeler

- Produsent undersøker muligheter for ex-godkjenning i 2023

Ulemper

- Stasjonær analyseinstrument
- Bestemmer ikke EC
- Ikke direktevisende
- Ikke ex-godkjent



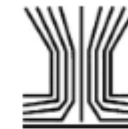
Bilde: <https://www.statpeel.com/products/identifier-c2/>

Alternative analyseinstrumenter

Under utvikling og utprøving

- Personbåren direktevisende sensor for DPM
- FTIR-sensor

AEROSOL SCIENCE AND TECHNOLOGY
2021, VOL. 55, NO. 9, 1014–1027
<https://doi.org/10.1080/02786826.2021.1917764>



Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

OPEN ACCESS Check for updates

Quantifying elemental and organic carbon in diesel particulate matter by mid-infrared spectrometry

David A. Parks^a, Peter R. Griffiths^b, Andrew T. Weakley^c, and Arthur L. Miller^a

^aNational Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Spokane, Washington, USA; ^bGriffiths Consulting, San Marcos, Texas, USA; ^cAir Quality Research Center, Davis, California, USA

Konklusjon: Kunnskapshull

Litteraturen tilgjengelig knyttet til eksponering av dieseleksos offshore er mangelfull

- Trenger et sterkere datagrunnlag
- Flere prøver må tas, spesielt personbårne

Dagens måle- og analysemetode for bestemme av dieseleksos ved EC har ingen alternativer som er personbåren, direktevisende og er ex –godkjent.

Veien videre

Forskningsprosjekt på STAMI i samarbeid med Ptil og bedrifter for å samle flere personlige målinger og dermed få et større datagrunnlag og med det tette kunnskapshull

Sjå på muligheten for samarbeid til utvikling av tilpasset måle- og analyseutstyr

Finnes det andre markører med god korrelasjon med EC?

Oppsummering

Bakgrunn

Litteratur

Alternative metoder for prøveinnsamling og bestemmelse av EC

Kunnskapshull

Veien videre

STAMI
STATENS
ARBEIDSMILJØINSTITUTT