Nr. 2 / Årgang 19 (2018) / STAMI-rapport / ISSN: 1502-0932

STAMI
STATENS ARBEIDSMILJØINSTITUTT

EKSPONERING FOR KJEMISKE OG BIOLOGISKE ARBEIDSMILJØFAKTORER VED ARBEID PÅ ANLEGG SOM RENSER OG GJENVINNER AVFALL FRA OLJEBORING

FORORD 5

SAMMENDRAG 7

KONKLUSJONER 9

FORSLAG TIL TILTAK 10

INNLEDNING 11

MÅLSETTINGER 12

DEL 1 - INNLEDENDE UNDERSØKELSER 13

INNLEDNING 15

BESKRIVELSE AV AVFALLSTYPER OG TEKONOLOGI 15

Innledende risikovurdering 17

Eksponering for kjemiske og biologiske arbeidsmiljøfaktorer 17

Generelle betraktninger 17

MATERIALE OG METODER 24

Aktuelle agens 24

Prøvetaking og analysemetoder 25

RESULTATER 30

Aerosoler 30

Endotoksiner 31

Organiske forbindelser 32

KONKLUSJONER 33

DEL 2 - PERSONLIGE EKSPONERINGSMÅLINGER 35

INNLEDNING 37

METODER 37

Kartleggingsstrategi 37

Prøvetaking og analysemetoder 38

Vurderingskriterier for personbårne eksponeringsmålinger 41

RESULTATER OG DISKUSJON **44**
Endotoksiner 44
Hydrogensulfid 45
Patogener i boreslam og slopvann 47
Flyktige organiske forbindelser (VOC) og oljetåke 48
Forhold under prøvetakingen som kan ha påvirket eksponeringsforholdene 55

KONKLUSJONER **56**

FORSLAG TIL TILTAK **57**

REFERANSER **58**

VEDLEGG **61**

VEDLEGG A: TABELLER **63**

VEDLEGG B: PATOGENE BAKTERIER **67**

FORORD

Olje- og gassproduksjon genererer mye oljeboringsavfall som sendes til mottaksanlegg på land hvor det behandles og deponeres eller destrueres. Denne typen mottaksanlegg, og teknologien som benyttes er forholdsvis ny i Norge. Etter henvendelse fra Norsk Industri gjennomførte Statens arbeidsmiljøinstitutt i 2013/2014 et forprosjekt i samarbeid med Norsk Industri og gjenvinningsbransjen for å skaffe oversikt over eksisterende kunnskap om eksponeringsfaktorer som kan tenkes å utgjøre en helserisiko ved håndtering av boreavfall på land. I forprosjektet ble det gjennomført «walk-through surveys» av i alt seks anlegg og yrkeshygieniske måledata som bedriftene selv hadde utført ble gjennomgått. Vi konkluderte med at det var grunnlag for å igangsette et større kartleggingsprosjekt hvor målet var å skaffe mer detaljert informasjon om eksponering for relevante eksponeringsfaktorer. Dette la grunnlag for et større prosjekt som ble gjennomført i perioden 2014-2017 og som denne rapporten er en oppsummering av.

Rapporten er todelt, første del gir en beskrivelse av teknologien som bransjen i dag benytter og risikoutsatte arbeidsoperasjoner, samt metodeutviklingen som ble utført for å optimalisere prøvetakings- og analysemetodikk. Inkludert i dette arbeidet ble det utført stasjonære målinger for å få oversikt over luftkonsentrasjoner i aktuelle områder av renseprosessen. Den andre delen av rapporten oppsummerer resultatene av den detaljerte eksponeringskartleggingen med personlige målinger fra alle anleggene som deltok. Referansegruppen som har fulgt prosjektet har bestått av representanter fra arbeidsgiverorganisasjonen Norsk Industri, arbeidstakerorganisasjonen LO, representanter fra deltakende bedrifter, Direktoratet for Arbeidstilsynet og STAMI. I tillegg var Norsk Forening for farlig avfall invitert til å delta som observatør.

Prosjektet er gjennomført med økonomisk bidrag fra Norsk Industri og NHOs arbeidsmiljøfond.

Vi ønsker å takke deltakende bedrifter for samarbeidet og alle ansatte som velvillig har deltatt i gjennomføringen av målingene.

Prosjektgruppen på STAMI har bestått av: Hanne Line Daae (prosjektleder 2016-2018), Kari K. Heldal (faglig ansvarlig), Helge Johnsen og Nils Petter Skaugset. I tillegg har følgende STAMI-ansatte bidratt i prosjektet: Berit Bakke (prosjektleder 2013-2014), Silvio Uhlig (prosjektleder 2015-2016), Raymond Olsen, Syvert Thorud (2013-2017), Ine Pedersen, Grete A. Friisk, Kari Dahl, Kristin Halgard, Thea Haugesten Johansen, Mariell Negård (2015-2016) og Wijnand Eduard

Statens arbeidsmiljøinstitutt, Oslo 25.01.2018

Hanne Line Daae Kari K. Heldal

SAMMENDRAG

Bedrifter som gjenvinner oljeboringsavfall er en forholdvis ny industri med behov for mer kunnskap og dokumentasjon om eksponering og eventuelle helseplager hos arbeidere som håndterer boreslam. Det blir rapportert om plager som lukt, hodepine, tretthet og kvalme. Slike diffuse plager kan ha flere årsaker og eksponering på arbeidsplassen kan være en mulig årsak.

Gjenvinningsanleggene som tar imot oljeboringsavfall behandler avfallet i forskjellige termiske prosesser. Prinsippet for prosessene er å fordampe væsken fra boreavfallet for så å separere olje og vann ut i etterkant. Grovt sett er det i dag i bruk tre ulike metoder for rensing av oljeboringsavfall på norske anlegg.

Prosjektet har bestått av to deler. Målsettingen i den første innledende delen av prosjektet har vært å karakterisere eksponering for kjemiske og biologiske forbindelser i arbeidslufta på noen av anleggene. Herunder også å optimalisere prøvetakingsstrategi og analysemetodikk, samt å skaffe mer informasjon om eksponeringsgrad ved en innledende risikovurdering av det kjemiske og biologiske arbeidsmiljøet på hvert av anleggene. Basert på resultater fra de innledende undersøkelsene i Del 1, ble det i Del 2 målt eksponering for utvalgte agens under normalt arbeid på anleggene.

Innledningsvis ble det samlet inn et begrenset antall stasjonære luftprøver på to av anleggene, hovedsakelig tok man sikte på å få en oversikt over flyktige organiske komponenter i arbeidslufta, mikrobielle faktorer som endotoksin og inhalerbare, torakale og respirable aerosoler og kvarts. På ett anlegg ble det også samlet inn prøver fra boreslammet for identifisering av sykdomsfremkallende (patogene) mikroorganismer.

Prosjektets andre del hadde til hensikt å fremskaffe kvantitative data om arbeidstakernes eksponering for kjemiske og biologiske forbindelser som kan ha betydning for helse. Det ble foretatt personlige eksponeringsmålinger av følgende agens: Oljetåke, oljedamp og løsemidler, torakal og respirabel aerosol, respirabelt kvarts, mikrobiell endotoksin og hydrogensulfid. Alle ansatte som deltok i prøvetakingen logget selv arbeidsoperasjonene som ble utført i løpet av dagen. Målingene ble utført vinter og sommer for å dekke mulige årstidsvariasjoner.

Eksponeringen for torakal og respirabel aerosol var lav sammenlignet med gjeldende grenseverdi for både α-kvarts og sjenerende støv. α-kvarts ble ikke påvist i anlegget som kun behandler slopvann. I to av de fire andre anleggene ble det påvist α-kvarts i mange nok prøver til at det kunne etableres en sammenheng med respirabel aerosol. For disse bedriftene var i gjennomsnitt 6,6 % av den respirable aerosolen α-kvarts. Ingen av de målte α-kvarts-verdiene var over ¼-del av gjeldende grenseverdi (0,1 mg/m^3).

I vinterperioden ble endotoksin målt ved to anlegg. Målingene viste lave verdier på ett anlegg, med median < 1 EU/m^3, laveste målte verdi < 1 EU/m^3 og høyeste målte verdi 7 EU/m^3. Noe høyere verdier ble målt ved det andre anlegget i forbindelse med arbeid på vannrenseanlegget (median 17 EU/m^3, laveste målte verdi < 1 EU/m^3 og høyeste målte verdi 40 EU/m^3). Målingene tatt om sommeren (n=64) viste samme tendens med høyere verdier ved arbeid på vannrenseanlegget, der hvor vannrenseanlegget var lokalisert innendørs i prosesshallen (2 (<1 - 61) EU/m^3). Ingen av målingene overskred imidlertid det anvendte kriteriet på 90 EU/m^3.

Det ble funnet et høyt antall av bakterier i både boreslam (2,1 x 10^4 CFU/mL) og slopvann (4,4x10^4 CFU/mL). De fleste bakteriene var Gram-negative bakterier, endotoksin produserende bakterier som kan være patogene og antibiotika resistente. Endotoksin har sterke inflammatoriske egenskaper. Totalt 35 forskjellige typer bakterier ble identifisert, hvorav 15 humane patogener, og av disse er seks kjent som antibiotika resistente. De fleste av de identifiserte bakteriene i boreslam og slopvann (*Enterococcus spp*, *Enterobacter spp*, *Yersinia spp*, *Bacillus cereus*) er klassifisert i smitterisikogruppe 2 (risiko for infeksjonssykdom hos mennesker), mens *Echerichia coli* er klassifisert i smitterisikogruppe 3 (risiko for infeksjonssykdom og fare for spredning). *Rhodococcus fascians* ble funnet i høye konsentrasjoner i luftprøven, samtidig som den også ble identifisert i boreslamprøven. Dette betyr at aerosoler med bakterier dannes fra boreslammet under grabbing og kan inhaleres. Det ble imidlertid ikke identifisert patogene mikroorganismer i luftprøvene. Det er viktig å påpeke at dette er få målinger og det er usikkert om dette er representativt for denne bransjen i sin helhet.

Alle gjennomsnittsmålingene av hydrogensulfid (H_2S) ble målt i sommerhalvåret (18 målinger fra fem ulike anlegg). Det ble målt topper av H_2S over luktgrensen (0,1 ppm) på alle,

bortsett fra ett anlegg. De fleste verdiene som ble målt på anleggene; (0,1 – 8 ppm) var i forbindelse med drift av vannrenseanlegg, inspeksjon av slamcontainere og tanker, tømming av sedimenteringstank og ved skifting av kullfilter i prosesshall, ved tømming av fiskeavfall fra sugebil, tømming av oljetank og fra tank med oppsamling av prosessvann og ved vanlig spyling i prosesshallen. En måling overskred takverdien på 10 ppm.

Oljetåke/oljedamp ble målt ved alle anleggene på sommeren og ved to av anleggene på vinteren. Alle målingene av oljetåke/oljedamp, bortsett fra en måling av oljetåke, var lave sammenlignet med gjeldende grenseverdier. Resultatene viser at median eksponering for oljetåke og oljedamp (alle sommermålinger; tidsmidlet; ≈6timer) ligger under 10 % av grenseverdiene og at de høyeste målte verdiene for oljetåke og oljedamp ligger på henholdsvis 32 % og 18 % av grenseverdiene. Resultatene viser videre at eksponeringen for oljetåke/oljedamp kan være forskjellig sommer og vinter. Dette bør dokumenteres ytterliggere med flere personbårne målinger.

Løsemiddelprøvene inneholdt hovedsakelig en blanding av alifater. Samlet viser prøvene svært beskjeden gjennomsnittseksponering for løsemidler med median for additiv faktor på 0,006.

KONKLUSJONER

Det ble målt generelt lave nivåer av endotoksin på anleggene. På to av anleggene ble det målt høyere nivåer ved arbeid og drift av vannrenseanlegget, der hvor dette var lokalisert inne i prosesshallen.

Det ble målt H_2S over luktgrensen (0,1 ppm) på alle anlegg, bortsett fra ett. Ved arbeid på vannrenseanlegg kan korttidsverdier overskride gjeldende takverdi (10 ppm).

Det ble identifisert humane patogene bakterier i både boreslam og slopvann, noe som kan medføre en risiko for infeksjonssykdom ved håndtering. Ingen patogene mikroorganismer ble identifisert i luftprøven, men samme bakterie identifisert i både luftprøve og boreslamprøve, indikerer at bakterier fra boreslam og slopvann kan bli frigjort til lufta og inhaleres.

Generelt var målingene av oljetåke/oljedamp lave sammenlignet med gjeldende grenseverdier. Eksponeringen kan være forskjellig sommer og vinter, noe som bør dokumenteres ytterligere.

Målingene viser en beskjeden eksponering for løsemidler.

Eksponering for de ulike aerosolfraksjonene og respirabelt α-kvarts var beskjeden.

FORSLAG TIL TILTAK

- Den største risikoen for å bli eksponert ved håndtering av boreslam og slopvann, er ved arbeidsoperasjoner der det kan dannes aerosoler. Dette gjelder ved all spyling, rengjøring, kosting og feiing i prosesshall og ellers der boreslam blir liggende. Rengjøring med høytrykkspyler bør unngås. Eksponeringsreduserende tiltak er hyppigere rengjøring med bruk av egnet verneutstyr?
- Ved enkelte typer arbeidsoppgaver, som rengjøring av tanker og skipper, bør verneutstyr (gassmaske, engangsdresser) benyttes.
- Åpne prosesser der slopvann eller boreslam er i bevegelse kan være kilde til aerosoldannelse. Eksponeringen kan reduseres ved å bygge kilden inn eller installere punktventilasjon.
- Ved behandling av boreslam og slopvann er det nødvendig å etablere gode rutiner for hygiene. Det bør lages prosedyrer for håndvask, dusjing, vasking av arbeidsklær og etablering av ren/skitten sone på anleggene.
- Arbeid på vannrenseanlegg kan medføre risiko for H_2S og endotoksin eksponering. Dette gjelder spesielt anlegg hvor biotanker er lokalisert inne i prosesshallen. Spesielt slamlagere og slamfortykkere på vannrenseanleggene bør være innelukket, likeledes all håndtering av slam.
- Stasjonære H_2S-målere bør plasseres på utsatte steder hvor utslipp kan forekomme og der hvor tanker og kummer må inspiseres. Ved inspisering av tanker i mottak av spesielt slopvann, bør det brukes personbårne, elektroniske sensorer med alarm.
- Prosessavhengige utslipp av H_2S må lokaliseres og endres ved teknologiske tiltak.

INNLEDNING

Olje- og gassproduksjon genererer årlig mye avfall som sendes til behandlingsanlegg på land, hvor det behandles og deponeres eller destrueres. I følge Statistisk Sentralbyrå ble det samlet inn i overkant av 490 000 tonn oljeholdig avfall i 2016 (SSB, 2016). Dette inkluderer bl.a. diverse oljeboringsavfall fra kontinentalsokkelen. I følge prognoser fra Olje- og energidepartementet vil økt utbygging, nye funn og intensiv letevirksomhet medføre at mengden oljeboringsavfall øker i de nærmeste årene (Reiten *et al*. 2012). Myndighetskravet om ikke å slippe ut borekaks med oljevedheng som overskrider 1 vekt % har ført til at utslipp av borekaks tilknyttet boring med oljebasert borevæske er opphørt og at kaksen i stedet sendes til land for rensing og gjenvinning. Det er derfor bygget opp et mottaksapparat langs kysten for å ta imot boreavfall. Noen operatører er også i gang med å installere renseteknologi ute på installasjonene for å redusere kostnader ved å transportere avfallet til land. Kapasiteten på disse anleggene er liten sammenliknet med anleggene på land.

I prosjektet "Eksponering for kjemikalier i norsk olje- og gassindustri – Dagens eksponeringsbilde" ble det avdekket mangelfull dokumentasjon på kjemisk eksponering i forbindelse med håndtering av boreavfall på land (Bakke *et al.*, 2013). Boreavfall inneholder et stort antall tilsetningsstoffer avhengig av hvilken boreteknologi som blir brukt og formasjonen det bores i, og sammensetningen vil variere mellom ulike leverandører og selskaper. Eksponeringsmålinger blant boreoperatører offshore har hovedsakelig vært begrenset til målinger av oljetåke, oljedamp og løsemidler som benzen, etylbenzen, toluen, xylen og n-heksan (Bakke *et al.*, 2013). Nærmere karakterisering av eksponeringen med hensyn til tilsetningsstoffer, omdannelsesprodukter og komponenter fra formasjonen det bores i er mangelfullt dokumentert.

Bedrifter som gjenvinner oljeboringsavfall er en forholdsvis ny industri med behov for mer kunnskap og dokumentasjon om eksponering og eventuelle helseplager hos arbeidere som håndterer boreslam. Fra bedriftenes bedriftshelsetjenester er det rapportert om plager som lukt, tretthet, hodepine og kvalme. Dette er diffuse plager som kan ha flere årsaker, og eksponering på arbeidsplassen kan ikke utelukkes. Etter en henvendelse fra Norsk Industri, gjennomførte Statens arbeidsmiljøinstitutt (STAMI) en forundersøkelse med befaringsrunde

i 2013-2014, på seks utvalgte anlegg og vurderte situasjonen slik at en risiko for helseskadelig eksponering burde kartlegges videre.

Arbeidet i prosjektet har vært todelt, en innledende del (Del1), der en av hensiktene var å fremskaffe informasjon om eksponeringsgrad i forkant av eksponeringskartleggingen. Dette ble gjort ved å gjennomføre befaring på de ulike anleggene og risikovurdering av ulike arbeidsoperasjoner med hensyn på kjemiske og biologiske eksponeringer. Bedriftenes eventuelle tidligere arbeidsmiljøkartlegginger ble innhentet og brukt som en del av kunnskapsgrunnlaget. I denne fasen ble det samlet inn stasjonære luftprøver av mulig eksponering for kjemiske og biologiske faktorer. Prøvetakingsutstyr og analysemetoder ble testet ut og eventuelt videreutviklet. Resultatene fra Del 1 lå til grunn for prøvetakingsstrategien som ble valgt for de personlige eksponeringsmålingene utført i prosjektets Del 2.

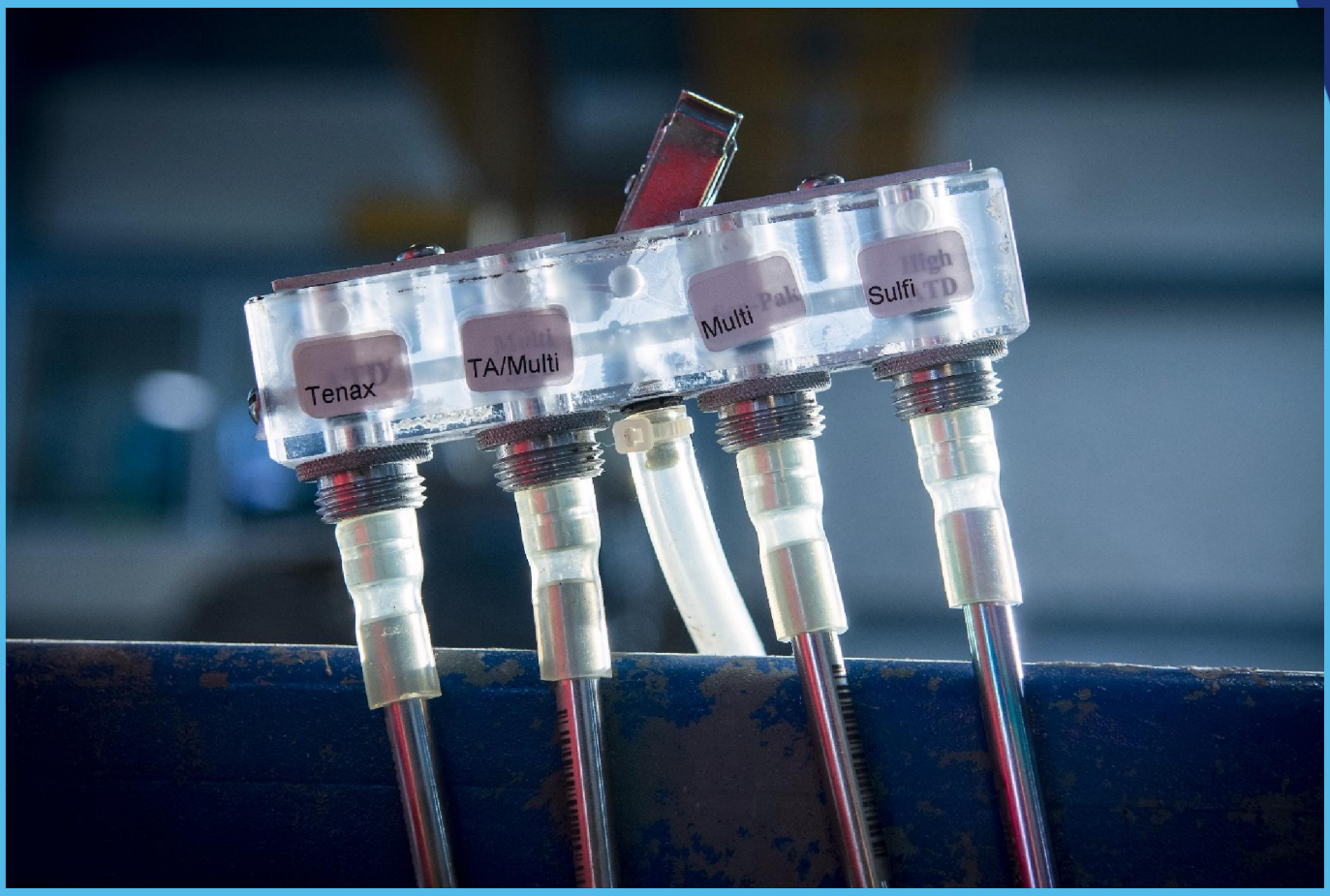
MÅLSETTINGER

Studien har hatt følgende mål:

- Utarbeide en prosessoversikt over de ulike behandlingstrinnene og risikoutsatte arbeidsoperasjoner for avfallsstrømmer fra offshorevirksomheten
- Karakterisere eksponering for kjemiske og biologiske forbindelser i arbeidslufta som dannes ved gjenvinning og behandling av boreslam, borekaks og slopvann
- Utføre eksponeringsmålinger av utvalgte agens på norske gjenvinningsanlegg
- Gi anbefalinger om eventuelle eksponeringsreduserende tiltak

EKSPONERING FOR KJEMISKE OG BIOLOGISKE ARBEIDSMILJØFAKTORER VED ARBEID PÅ ANLEGG SOM RENSER OG GJENVINNER AVFALL FRA OLJEBORING

DEL 1 - INNLEDENDE UNDERSØKELSER



INNLEDNING

En av hensiktene med denne delen av prosjektet var å fremskaffe informasjon om eksponeringsgrad i forkant av eksponeringskartleggingen, som et grunnlag for valg av prøvetakingsstrategi. Dette ble gjort ved befaring på de ulike anleggene og risikovurdering av ulike arbeidsoperasjoner med hensyn på kjemiske og biologiske eksponeringer. Bedriftenes eventuelle tidligere arbeidsmiljøkartlegginger ble innhentet og brukt som en del av kunnskapsgrunnlaget. I denne fasen ble det samlet inn stasjonære luftprøver av mulig eksponering for kjemiske og biologiske faktorer. Prøvetakingsutstyr og analysemetoder ble testet ut og eventuelt videreutviklet.

BESKRIVELSE AV AVFALLSTYPER OG TEKONOLOGI

Dette prosjektet omfatter håndtering av de avfallstypene som representerer de største mengdene fra offshoreindustrien; boreslam, borekaks og slop.

Avfallsfraksjoner som slopvann og boreslam leveres til anleggene i hovedsak via supply-båter, mens borekaksen kommer i containere (skipper). Boreslam (mud) består av borevæske (mineral/vannbasert eller syntetisk), vann/olje og kjemiske additiver som stabilisatorer, salter og emulgatorer. Borevæsken pumpes ned i borestrengen og ut gjennom dyser i borekrona under boring. Sammensetningen av boreslammet tilpasses til de formasjonene som det bores i. Hoveddelen av borevæsken består enten av vann eller olje. Borekaks er knust steinmasse fra berggrunnen som under boring transporteres fra borehullet opp til overflaten med boreslammet. Betegnelsen slopvann blir brukt som en samlebetegnelse for oljeholdig vaskevann som drenasjevann i forbindelse med bore- og brønnoperasjoner, vann fra rengjøring av tanker og boredekk etc.

Gjenvinningsbedriftene som tar imot oljeboringsavfall behandler kaks/fast stoff og boreslam i forskjellige termiske prosesser. Prinsippet for prosessene er å fordampe væsken fra kaksen, for så å separere olje og vann ut i etterkant. I dag benyttes hovedsakelig tre ulike metoder for rensing av kaks på norske anlegg:

- TCC/WOSS: TCC-maskiner (Thermomechanical Cuttings Cleaner) som baserer seg på at bevegelsesenergi omdannes til varme ved at steinmassen utsettes for friksjon inne

i en mølle med innvendige «armer» som roterer. Her blir partiklene presset mot veggen i kammeret og friksjonsvarme fordamper vann og olje i kaksen. En forbehandling for å redusere vanninnholdet, for en mer effektiv gjenvinningsprosess (WOSS, Water Oil Solid Separation) før TCC-behandlingen, er benyttet på ett av anleggene.

- Resoil-teknikk: Metoden baserer seg på den termiske prosessen med kontaktvarme (varmeveksler) i Resoil-ovner, der massen skrus fremover gjennom en rotor. Dette fører til at væske og oljevedheng fordamper og tas ut av reaksjonskammeret for videre separasjon, mens fast stoff tas ut separat. Temperaturen inne i reaksjonskammeret varierer i området ~275-400˚C. Ved temperaturer over 400-600˚C brytes de tunge hydrokarbonene ned til mindre molekyler (cracking) ved at karbonbindinger brytes. Hvor raskt dette skjer og hvilke stoffer som dannes avhenger av temperaturen som tilføres.
- Fullstendig forbrenning: Metoden baserer seg på at steinmassen varmes opp inne i en ovn med temperatur i området 850-900˚C, slik at massen gjennomgår en fullstendig forbrenning. Restproduktet fra prosessen er aske. Tørrstoff/aske/masser sendes til slutt til egnet deponi.

Oljen blir kondensert for gjenbruk eller energiutnyttelse, mens vannet blir behandlet i vannrenseanlegg før utslipp til sjø. De fleste anlegg som mottar slop kombinerer kjemisk rensing av vannet med et påfølgende biologisk rensetrinn. I det kjemiske rensetrinnet tilsettes en emulsjonsbryter, for eksempel lut, for å bryte emulsjonen og få partiklene til å synke til bunnen av tanken. Deretter tilføres vannet en flokkulant, ofte jernklorid eller aluminiumklorid, slik at oljerester i vannet flyter opp til overflaten og legger seg på toppen av vannfasen, for deretter å skyves av vannlaget oppi en beholder ved hjelp av en oljeskimmer/oljeopptaker. Slammet som skyves av går til behandling i den termiske prosessen for fast stoff. Etter at denne renseprosessen er gjennomført vil det fremdeles være en del organisk materiale igjen i vannet. Derfor føres vannet videre til en biologisk renseprosess. I den biologiske renseprosessen fjernes hovedsakelig rester av oppløst organisk materiale. Det organiske stoffet i vannet er næring for bakteriene i vannet og det tilsettes luft for å gi disse optimale vekstvilkår. Bakteriene er vanligvis suspendert i vannet. Slammet sedimenteres i egne sedimenteringstanker (settlere) og sentrifugeres eventuelt

videre i dekantere for så å tilbakeføres til prosessen. Overløpsvann fra sedimenteringstrinnene slippes ut til sjø.

INNLEDENDE RISIKOVURDERING

Eksponering for kjemiske og biologiske arbeidsmiljøfaktorer

Det ble foretatt en risikovurdering for eksponering ved hvert av anleggene som deltok i undersøkelsen. Elementer i risikovurderingen ble utarbeidet etter befaring og samtale med driftsleder eller HMS-ansvarlig ved de ulike anleggene. Det ble satt fokus på å identifisere utsatte arbeidsoperasjoner hvor eksponering for organiske forbindelser, biologiske faktorer og utvikling av toksiske nedbrytningsgasser, spesielt H_2S var viktig. Denne gjennomgangen sammen med resultatene fra denne delen av prosjektet (Del 1), skulle gi et godt utgangspunkt for å planlegge en detaljert kartlegging av hvilke kjemiske og biologiske faktorer som skulle måles, hvilke analysemetoder som skulle benyttes og valg av prøvetakingsstrategi for de personlige eksponeringsmålingene (Del 2).

Generelle betraktninger

- Utsatte arbeidsoperasjoner på alle anleggene var grabbing og/eller blanding av boreslamkomponenter før innmating. Denne arbeidsoperasjonen kan enten styres fra eget kontrollrom, fra innelukket kabin eller fra åpent arbeid inne i prosesshallen. Her er eksponering for oljerelaterte forbindelser, endotoksiner og luktsterke gasser mulig.

- Alle spyle- og rengjøringsprosesser medfører en potensiell risiko for endotoksin-eksponering, spesielt ved bruk av høytrykksspyling.

- Åpning av luker eller lignende i ellers lukkede prosesser og tanker, kan medføre eksponeringsrisiko for løsemidler og oljerelaterte forbindelser.

- Reparasjoner og vedlikehold som ved filterskifte, bytting av pumper, lekkasje fra ventiler og luker i rørsystem eller tanker, er også utsatte arbeidsoperasjoner hvor eksponering for gasser og endotoksiner kan forekomme.

- Overvåking av homogeniteten av innkommen mud og slop foregår gjerne utendørs, men kan være utsatte arbeidsoperasjoner, spesielt er det risiko for H_2S-eksponering.
- Organisering av arbeidet kan ha betydning for eksponeringen arbeideren utsettes for. Det var skiftordninger på anlegg som var døgnkontinuerlige og i full drift. Dette varierte imidlertid under prosjektperioden, avhengig av den generelle nedgangstiden i oljebransjen og med varierende tilgang på boreslam å behandle. Ett av anleggene var delvis ute av drift (tre uker i drift og tre uker opphold i produksjonen) på grunn av redusert tilgang på boreslamavfall.

Identifiserte, utsatte arbeidsoperasjoner på hvert av anleggene er listet opp nedenfor:

Bedrift 1

Anlegget behandler kaks, boreslam og oljeholdig slopvann. Det består av to enheter, tre Resoil-ovner for termisk nedbrytning av kaks og mud, og et vannrenseanlegg som behandler prosessvann fra Resoil og slopvann med kjemisk og biologisk rensing.

Kaksen mottas i skipper fra tankskip eller bil. Den mates deretter inn i eget basseng i den ene enden av hallen, slop og mud via blandetank i den andre enden av hallen. I et tredje kar blandes disse til passe konsistens før massen mates inn i tre Resoil- ovner for behandling. Det faste tørrstoffet går via transportbånd og skrubånd ut av anlegget og videre til deponi. Separering av olje og vann skjer ved henstand i tank. Vannet fra Resoil- prosessen går til viderebehandling i vannrenseanlegget. Hele prosessen foregår i lukkede systemer.

Grabbing eller blanding av borekaks med mud i blandekar før mating inn i Resoil-ovnene foregår fra et innelukket kontrollrom med utsyn over prosesshallen. Kontrollrommet ligger i flukt med kontoravdeling og pauserom. Det luktet av dekomponerte oljeprodukter på anlegget. I tillegg kan ubehagelig lukt forekomme. Anlegget har tre potensielle lekkasjepunkter i prosessen som kan bidra både til eksponering og lukt fra luktsterke gasser. Selve vannrenseanlegget er en lukket prosess og ligger inne i prosesshallen, på et plan over der arbeiderne på vannrenseanlegget beveger seg. Eventuelle tyngre gasser som H_2S, kan synke ned og bli liggende i arbeidsområdet.

Utsatte arbeidsoperasjoner:

- I tanker fra Resoil-prosessen vil det være noe vann som kan avgi luktsterke gasser. Lukten fra vann/oljetanken merkes vanligvis ikke da det er et avsug med kullfilter. Kullfilteret vil mettes over tid og mettet filter vil kunne medføre sterk lukt. Vanligvis må kullfilteret skiftes hver andre til tredje uke om sommeren, med noe lengre driftstid om vinteren.

- Drenering av kondensat fra Resoil-maskinen består av to faser, en olje- og en vannfase. Noen ganger blir det en mellomfase som må dreneres vekk og sendes tilbake til karene. Kraner må åpnes for å fjerne skummet og dette medfører risiko for H_2S- eksponering.

- Matekarene før Resoil-maskinene tømmes to ganger i uka og spyles, med risiko for aerosoldannelse. Prosessen stanses en liten stund under dette arbeidet. De store karene blir ikke spylt eller tømt.

- Tørrstoffet fra Resoil-maskinene transporteres ut av hallen med risiko for støveksponering. Det lagres ute i en egen hall før det hentes med hjullastere for deponering.

- Det tas prøver av overløpsvannet i hele vannrenseprosessen, både i blandetank og ved den kjemiske og organiske renseprosessen. Prosessen i biotankene overvåkes ved å åpne lukene på toppen og visuelt kontrollere prosessen. Vanligvis er det aerobe forhold slik at H_2S ikke skal dannes. Hvis anaerobe forhold oppstår må tanken tømmes.

- Tankene hvor bioslam sedimenteres eller fortykkes kan være et risikopunkt for H_2S-eksponering, da en ufullstendig kjemisk renseprosess kan forstyrre bakterieaktiviteten i det biologiske rensetrinnet.

- Slam fra de to sedimenteringstankene dras av eller tømmes og sentrifugeres. Dette er en lukket prosess, men må åpnes for rengjøring (1 til 2 ganger i uka). Slam fra

sentrifugeringen samles i åpen container og kjøres inn i anlegget igjen for prosessering. Dette kan medføre eksponering for både gass og bakterier fra slammet.

Bedrift 2

Anlegget behandler boreslam, slopvann og kaks. På anlegget brukes en totrinns-renseprosess for behandling av boreavfallet, WOSS (Water Oil Solid Separation) med etterfølgende TCC- maskiner (Thermomechanical Cuttings Cleaner). I TCC-maskinen omdannes bevegelsesenergi til varme ved at steinmassen utsettes for friksjon inne i en mølle med innvendige «armer» som roterer (temperatur opp til 300 °C). Her blir partiklene presset mot veggen i kammeret og friksjonsvarme fordamper vann og olje i kaksen. WOSS-prosessen foregår ved 80-90 °C i et lukket system og har som oppgave å redusere vanninnholdet for å få en mer energieffektiv gjenvinningsprosess. Anlegget har også et vannrenseanlegg med membranfiltrering og kjemisk/biologisk rensing i en lukket prosess. Under normal drift er grabbing eller blanding av kaks/slop og behandling/transport av tørrstoffet etter TCC-prosessen tydelige eksponerte arbeidsplasser. Rengjøring av skipper foregår med høytrykkspyling hvor arbeiderne er kledd i heldekkende regndresser og filtermasker. Ved styrte stopp for vedlikehold (500 - 1500 timers intervall) som skifting av mølle (etter 1500 timer), brukes fullt verneutstyr med friskluftsmaske. Behandling eller transport og lagring av tørrstoff, som er restproduktet, kan medføre støvete arbeidsoperasjoner.

Utsatte arbeidsoperasjoner:

- Slop og boreslam (mud) kommer inn til anlegget med tankbåter og lagres videre i store lagertanker før behandling. H_2S kan dannes og samles i luft/gasslommer.
- Gjennom lufterør i separatorene (separering av vann/olje i WOSS) vil det kunne lekke ut damper og eventuelle løsemidler.
- Sentrifugeslam fra WOSS og borekaks fra skipper blandes i åpne kar med grab til riktig konsistens, før det mates inn i TCC-maskinen med en egen matepumpe. Grabbing før mating i TCC-maskinen er åpne prosesser som styres av arbeidere ved åpne kar. Etterfølgende sykloner, oljekondensere og dampkondensere som skiller olje og vann, er i utgangspunktet lukkede prosesser som gir lite risiko for eksponering, med unntak av eventuell lekkasje hvor oljerelaterte forbindelser kan

lekke ut. Bioreaktorene består av flere separate store tanker. Prosessvannet fra TCC-maskinen resirkuleres i et lukket system og kan bli lagret før rensing. Vannet skal i utgangpunktet ikke lagres lenger enn 14 dager. Her kan eventuelt luktsterke forbindelser dannes og slippes ut.

Bedrift 3

Anlegget håndterer slopvann fra Nordsjøen og oljeforurenset prosess- eller vaskevann fra annen landbasert industri (for eksempel fettavskillere, tankvask etc.) som kommer inn på anlegget med transport/sugebiler. Anlegget gjenvinner ikke olje fra boreslam men består kun av et vannrenseanlegg for kjemisk rensing med filtrering. Det biologiske rensetrinnet foregår hos en annen nærliggende bedrift.

Innkommet olje/vann fordeles til ulike tanker med ulikt innhold av olje. Kun blanding med 80-90 % vann går videre til vannbehandling på anlegget, blanding med lavere vanninnhold og bunnfall (mud) sendes til andre anlegg. Vannbehandlingen foregår i to tanker hvor kjemikalier tilsettes for flokkulering og pH-justering, før vannet går videre til flere trinn med filtrering under høyt trykk, gjennom keramiske staver og nanofilter. Slam som synker til bunns går direkte til lagertank for mud/bunnfall og videre til behandling på andre anlegg. Rutinemessig rengjøres tankbiler med høytrykkspyler, både utendørs og innendørs på anlegget.

Utsatte arbeidsoperasjoner:

- Vann i den første tanken kan ofte stå noen dager før vannet blir prosessert videre med risiko for å utvikle H_2S. Luken på toppen står alltid åpen. Fylling av tanken må utføres manuelt med pumpe og fyllingen må følges med på for å unngå overfylling. Det er stasjonær overvåking av H_2S i anlegget.
- Sugebiler tømmer forurenset olje/vann emulsjoner til et mellomlager ved anlegget. Avhengig av type avfall kan dette medføre risiko for H_2S-eksponering (for eksempel slam fra fettavskillere).

- Tankbiler med tørrstoff som det kan støve av (spesielt med sement og barytt), når sekkene tømmes og behandles videre.

Bedrift 4

Bedriften behandler slop, mud og borekaks fra Nordsjøen. Innledningsvis skilles vann fra olje og slamfase med egen separat sentrifuge (dekanter). Vannet går til kjemisk/biologisk rensing, mens olje og slamfasen går til termisk behandling i en TCC-maskin. Vann og oljedamp fra prosessen ledes ut av reaksjonskammeret mot et kondenseringssystem hvor olje og vann kondenseres ut hver for seg. Tørrstoffet mates ut av reaktoren og fuktes før det slippes ned i en container for bortkjøring. Slopvann og vann fra prosessen går til kjemisk rensing, etter først å bli blandet til ønsket konsistens og pH, før behandling i det biologiske rensetrinnet i vannrenseanlegget. Det kjemiske rensetrinnet foregår innendørs i eget bygg. Det biologiske renseanlegget er plassert på utsiden i flukt med prosesshallen, kun en lukket biologisk rensetank er plassert i prosesshallen med ventilasjon til uteluft. Åtte stasjonære H_2S-målere for overvåking er plassert rundt på utvalgte steder i anlegget, blant annet ved sedimenteringsbassenget, det biologiske vannrenseanlegget og ved lagringstanker for slopvannet. Lagringstanker blir inspisert hver annen dag (ca 5-10 minutter). Høytrykksspyling med varmt (80°C) vann (steamer) varierer etter hvor skittent gulvet er, men vanligvis en gang pr uke. Karene eller bassengene blir ikke rengjort.

Utsatte arbeidsoperasjoner:

- Lekkasje fra flere trinn i dekanter prosessen kan forekomme. Etter sentrifugering går blandingen til sedimenteringsbasseng hvor oljebunnfall og vann skilles. Det er bare en ventil mellom sedimenteringsbasseng og vann/oljekammer hvor gass og aerosoler kan frigis.
- Grabbing og/eller blanding av boreslam foregår i prosesshallen og er en åpen prosess som utføres av arbeidere. Arbeidet foregår ikke kontinuerlig, men i ca 10 minutters perioder, ca hver halve eller hele time. Arbeidsoppgaven har risiko for sprut og aerosoleksponering.

- Innvendig spyling av tomme skipper foregår automatisk i en egen spylehall. Utvendig spyles skippene manuelt. Vannet blir gjenbrukt i spyleprosessen. Når vannet vurderes som for skittent til gjenbruk, blir det renset i det biologiske renseanlegget.

Bedrift 5

Bedriften behandler borekaks og slopvann med to prosesser etter mottak, fullstendig forbrenning og kjemisk biologisk vannrensing. Restproduktet fra prosessen er sot eller aske fra forbrenningsovnen. Asken kan eventuelt tilbakeføres som tørrstoff i prosessen. Etter henstand i mottakstanker tas oljefasen ut på toppen, filtreres og brukes til energiutnyttelse på anlegget (forbrenningsovn etc.). Vannfasen går over i egen tank for videre henstand før vannrensing. Slopvann samles i egen tank for videre behandling på vannrenseanlegget.

Fra tankene blandes kaks, slop og aske til passe konsistens før innmating i forbrenningsovn (800°C). Forbrenningsovnen ligger adskilt fra prosesshallen i eget bygg. Vannrenseanlegget ligger også i et eget bygg, der prosess og slopvann sedimenteres i åpen tank. Vannfasen tilsettes kjemikalier (lut, jernklorid og polymer) for flokkulering i eget åpent basseng. Slamfasen skrapes av på toppen og tilbakeføres til prosesshallen. Ved det biologiske rensetrinnet føres vannet til egne åpne biotanker inne i prosesshallen. Skipper blir rengjort med egne vaskemaskiner. Prosesshallen spyles ved behov, vanligvis ukentlig.

Utsatte arbeidsoperasjoner:

- Grabbing foregår i lukket førerhus. Spesielt ved blanding av tørrstoff fra forbrenningsovnen (aske) kan støvforholdene være kraftige. Førerhuset har ingen form for luftfiltrering eller tilførsel av friskluft.
- Rengjøring av gulvet i forbrenningshallen er en støvete arbeidsoperasjon og gjøres daglig/ukentlig. Støvet er finpartikulær aske.
- Ved mottaket sjekkes det for H_2S ved å åpne luken. Biotankene er åpne inne i prosesshallen. Det er ikke satt ut stasjonære målinger for å overvåke gassdannelse på anlegget.
- Et steinbrudd i nærheten kan, avhengig av værforholdene, gi støvete forhold på anlegget, både ute og inne.

MATERIALE OG METODER

Aktuelle agens

Basert på befaring, opplysninger om prosessen og råstoffene, samt mulig helsefare, ble følgende stoffgrupper vurdert som mest aktuelle å kartlegge i denne delen av prosjektet:

Aerosoler

Tørrstoff som er ferdig behandlet kan inneholde kvarts og metaller fra formasjonene som det er boret i. Eksponering for kvarts kan blant annet forårsake kronisk obstruktiv lungesykdom, KOLS (Hnizdo and Vallyathan, 2003) og silikose (støvlungesykdom). KOLS påvirker luftstrømmen inn og ut av lungene og forårsaker åndenød, ofte med kronisk hoste og oppspytt. Hovedsymptomene ved silikose er hoste og problemer med å puste. α-kvarts er i tillegg klassifisert som kreftfremkallende. Flere av metallene som er bestemt i bulkprøver av tørrstoffet er også klassifisert som kreftfremkallende stoffer (f. eks. krom, nikkel) (IARC, 2012).

Endotoksiner

Mikrobiell kontaminering av spesielt sulfatreduserende Gram-negative bakterier (SRB) i olje-vann emulsjoner kan være betydelig. Det vil lett kunne dannes aerosoler både ved blanding av boreslammet og ved rensing av slopvannet. En slik aerosol kan ha et høyt innhold av bakterier og endotoksiner. Endotoksiner har sterke inflammatoriske egenskaper og kan ved inhalasjon spesielt gi plager i luftveiene, men også symptomer som hodepine og tretthet (Rylander and Jacobs, 1997).

Hydrogensulfid

Risiko for eksponering for hydrogensulfid (H_2S) kan være tilstede i miljøer med mikrobiell kontaminering som under anaerobe forhold vokser og bruker oljekomponenter som energikilde. H_2S er svært toksisk ved høye konsentrasjoner, og slike utslipp er godt kjent og kontrollert i oljeindustrien. Gassen er svært luktsterk ved lave konsentrasjoner og kan gi kroniske plager som tretthet, hodepine og konsentrasjonsvansker (Health Council of the Netherlands, 2006).

Flyktige organiske forbindelser og oljetåke

Flyktige organiske forbindelser (VOC) er en fellesbetegnelse for en rekke organiske forbindelser som på grunn av lavt kokepunkt lett fordamper ved romtemperatur. VOC omfatter blant annet løsemidler (for eksempel benzen, toluen, etylbenzen, xylen, heksan), polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH), aldehyder (for eksempel formaldehyd og acetaldehyd), flyktige svovelforbindelser (for eksempel sulfider som merkaptaner) og oljedamp. Eksponering for VOC og oljetåke kan forekomme når operatørene er ute i produksjonshallen for å overvåke produksjonen, tar prøver, utfører vedlikeholdsoppgaver eller rengjør utstyr. Siden gjenvinningsprosessen medfører oppvarming av boreavfallet, vil det ved åpning av produksjonslinjen kunne dampe av flyktige organiske forbindelser. Dette kan medføre lukt, noe som flere har rapportert som ubehagelig. Flere av disse stoffene har kjente nevrotoksiske effekter (Bast-Pettersen *et al.*, 2013) og enkelte er også klassifisert som kreftfremkallende.

Perfluorerte forbindelser og alkylfenoler

Perfluorerte karboksylsyrer (PFOA) og perfluoroktylsulfonat (PFOS) er stoffer som er utbredt i miljøsammenheng og stoffene er påvist i avfall fra offshoreindustrien (Laugesen and Holsen, 2013). Stoffene finnes med karbonkjedelengder mellom C_5 og C_{14}. Flere av disse komponentene er sterkt bioakkumulerende med biologiske halveringstider på flere år. Tilstedeværelsen av disse i svært lave konsentrasjoner vil over tid oppkonsentreres og føre til forhøyede blodkonsentrasjoner. Mange av forbindelsene har ukjent toksisitet, men enkelte av dem, spesielt PFOS og PFOA (kjedelengde C_8) er mistenkt å kunne interferere med hormoner i kroppen, de er mistenkte karsinogener og kjente lever- og nyretoksiske forbindelser (Olsen *et al.*, 2000, Lau, 2007). Alkylfenoler kan finnes i produsert vann fra olje- og gassinstallasjoner og forbindelser som oktylfenol og nonylfenol (kjedelengde C_8 og C_9) antas å ha endokrin (hormonhermende) effekt.

Prøvetaking og analysemetoder

Det ble samlet inn stasjonære luftprøver for uttesting av prøvetakingsutstyr og analysemetodikk. Prøvene ble samlet inn våren 2015 ved to anlegg som benytter forskjellig teknologi til opprensning av boreavfallet. Det ble tatt 8 prøver ved forskjellige lokasjoner for å dekke flest mulig arbeidsoperasjoner over tre dager, med prøvetakingstid fra 3-6 timer. Prøvetakingen siktet hovedsakelig på å få en oversikt over mulige flyktige organiske

forbindelser i arbeidsluften, mikrobielle faktorer inklusive endotoksin og inhalerbare, torakale og respirable aerosoler samt kvarts. Det ble i tillegg tatt prøver av boreslam fra forskjellige kar og slopvann for DNA identifisering av bakterier samt prøver av vannfasen i bassengene til endotoksinmålinger (Uhlig *et al.*, 2016).

Metodeutvikling

Analyse av endotoksiner i vann/olje emulsjon og flyktige merkaptaner

Standardmetoden for bestemmelse av mengde endotoksin i luftprøver er en kinetisk kromogen Limulus Amoebocyte Lysate (LAL) metode. Denne metoden bestemmer andelen endotoksin som er biologisk tilgjengelig i vannfasen av ekstraktet. Aerosolen som dannes ved rensing og gjenvinning av boreslam vil inneholde oljeforurensninger og endotoksin, som antagelig konsentreres i grensesjiktet mellom vann- og oljefasen av emulsjonen, og vil kunne bli underestimert. En massespektrometrisk metode for å detektere og kvantifisere endotoksin i en oljeholdig aerosol ble utarbeidet ved å spalte av 3-hydroksyfettsyrer, som er en bestanddel av endotoksinmolekylet. Arbeidet er tilgjengelig og internasjonalt publisert (Uhlig *et al*., 2016)., men bør betraktes som en kjemisk kvantifisering av 3-hydroksy fettsyrer som markør for endotoksin, i motsetning til LAL-metoden som måler den biologiske aktiviteten av endotoksin. Korrelasjonen mellom metodene var lav, og standardmetoden LAL ble valgt videre i prosjektet.

En ny metode for selektiv prøvetaking av flyktige merkaptaner ble testet ut, men det trenges mer tid og uttesting før den kan anvendes i praksis (Uhlig *et al*., ikke publisert). For å samle opp eventuelle merkaptaner ble det i stedet benyttet tre ulike adsorbenter under prøvetakingen (Tabell 1).

Stasjonære målinger

Aerosoler

I denne fasen av prosjektet ble det målt inhalerbar, torakal og respirabel aerosolfraksjon. For inhalerbar fraksjon ble CIS-kassetten (Conical Inhalarble Sampler, J S Holdings, Hertfordshire, UK) valgt. Ved hjelp av batteridrevne pumper (SKC Airchek 224-PCXR8, SKC Inc., PA, USA), ble en luftstrøm på 3,5 L/min gjennom filteret opprettholdt. For torakale målinger ble det benyttet en syklon (GK 2.69, (BGI Inc., MA, US) som med en

luftgjennomstrømningshastighet på 1,6 L/min prøvetar den torakale aerosolfraksjonen. En Higgins-Dewell syklon (J S Holdings, Hertfordshire, UK) med en luftgjennomstrømningshastighet på 2,2 L/min ble benyttet for prøvetaking av respirabel aerosolfraksjon. Til begge syklonprøvetakerne ble PS 103 (STAMI, Norge) batteridrevet prøvetakingspumpe benyttet. De valgte prøvetakerne for inhalerbar, torakal og respirabel aerosol, ble alle utstyrt med 37 mm PVC-filter med 5,0 µm porestørrelse (MerkMillipore, Art.nr PVC503700). Til luftgjennomstrømningsmålingene ble det benyttet flowmeter (BIOS Defender 510, Bios International Corp., Butler, NJ, USA) for justering og kontroll. Gravimetrisk bestemmelse av inhalerbart, torakalt og respirabelt støv på filter ble gjort etter prosedyre for veiing av filtre på semi-mikrovekt (Sartorius MC5, Sartorius AG, Göttingen, Tyskland) i et klimatisert veierom (relativ luftfuktighet 40 % $\pm$2, temperatur 20°C $\pm$1) før og etter eksponering. Prosedyren for veiing av filtre inkluderer, akklimatisering på veierom ett døgn før veiing, veiing av blindfiltre (ueksponerte filtre) for blindverdikorreksjon, fjerning av statisk elektrisitet med en radioaktiv kilde (^{210}Po α-emitter, Staticmaster ®, NRD LLC, NY, USA) og kvalitetskontroll med veiing av lodd og referansefiltre. Deteksjonsgrense for gravimetrisk bestemmelse av støv på filter for prøveserien var 0,010 mg.

Endotoksiner

Endotoksin ble samlet opp med inhalerbar PAS 6-kassett (Van der Wal, 1983) utstyrt med glassfiberfilter (Whatman GF/A, Maidstone USA). Det ble tatt parallelle stasjonære prøver ved fire forskjellige lokasjoner i de to utvalgte anleggene. Batteridrevne pumper (PS 103, Stami) sugde luft gjennom filtrene med en luftstrøm på 2 L/min. Luftstrømmen ble kontrollert og målt før og etter prøvetaking med et flowmeter (BIOS Defender 510, Bios International Corp., Butler, NJ, USA). Filtrene ble deretter ekstrahert (Douwes *et al.*, 1995, Spaan *et al.* 2007) og analysert for endotoksiner med to ulike analysemetoder: Standardmetoden, kinetisk kromogen Limulus amoebocyt lysat metode (Kinetic-QCL kit, Lonza Group Ltd, Basel, Sveits) og en kjemisk metode basert på massespektrometrisk deteksjon av 3-hydroksyfettsyrer (Uhlig *et al*., 2016).

Hydrogensulfid

Eksponering for hydrogensulfid (H_2S) kan kartlegges med bærbare elektrokjemiske sensorer utstyrt med datalogging. Hydrogensulfid ble ikke målt i denne delen av prosjektet, men ble inkludert i de personlige eksponeringsmålingene (Del 2).

Screening av VOC

Flyktige organiske forbindelser (VOC) ble samlet opp på termodesorpsjonsrør. Det ble tatt fire parallelle prøver ved hjelp av en batteridrevet prøvetakingspumpe (SKC AirChek 3000, SKC Limited UK) utstyrt med en «Adjustable Low Flow Tube Holder» (SKC Quad 224-26-04, SKC PA USA). Luftgjennomstrømningshastigheten gjennom de fire parallelle termodesorpsjonsrørene var 25 mL/min. Den ble kontrollert og målt før og etter prøvetaking med et flowmeter (BIOS Defender 520, Bios International Corp., Butler, NJ, USA). Prøvetaking med termodesorpsjonsrør fylt med adsorbenten Tenax TA (Markes International Ltd, UK), er en generell metode for bestemmelse av VOC i luft (HSE, MDHS 72 1993). Den er best egnet for forbindelser med kokepunkt i området 60 – 250°C, meget flyktige forbindelser vil derfor kunne samles opp ufullstendig (NKB Committee and Work Reports, 1995:06 E). For å få en bredest mulig oversikt over VOC i lufta, og for å sikre at også eventuelle små, flyktige og reaktive organiske forbindelser ble detektert, ble det testet flere ulike typer adsorbenter (Tenax TA, Carbopack X, Carboxen 1003 og Sulficarb, Markes International Ltd, UK) med ulik evne til å samle opp VOC (Tabell 1).

En screening etter flyktige organiske forbindelser ble gjennomført og VOC -prøvene ble analysert ved hjelp av termodesorpsjon og gasskromatografi med massespektrometrisk deteksjon (TD-GC-MS). Det ble utført en semikvantitativ bestemmelse hvor de flyktige organiske forbindelsene er angitt som toluen-ekvivalenter.

Aldehyder og aceton

Aldehyder og aceton ble samlet opp på Sep-Pak DNPH-Silica patroner (Waters WAT 037500, Irland) ved hjelp av en batteridrevet prøvetakingspumpe (SKC Pocket Pump 210-1000 Series, SKC Inc., PA, USA) med en luftgjennomstrømningshastighet på 50 mL/min. Luftstrømmen ble kontrollert og målt før og etter prøvetaking med et flowmeter (BIOS Defender 520, Bios International Corp., Butler, NJ, USA). Sep-Pak DNPH-Silica patroner inneholder silicagel

belagt med 2,4-dinitrofenylhydrazin (2,4-DNPH). Oppsamlede aldehyder vil reagere med reagenset (2,4-DNPH) og danne stabile aldehyd 2,4-dinitrofenylhydrazoner.

Patronene ble eluert med acetonitril og ekstraktet analysert på væskekromatograf med massespektrometrisk detektor (LC-MS). Aldehydene ble bestemt kvantitativt mot kjente standarder av de respektive hydrazoner.

Perfluorerte hydrokarboner og alkylfenoler

Perfluorerte hydrokarboner ble samlet opp med inhalerbar prøvetaker (CIS, J S Holdings, Hertfordshire, UK) utstyrt med PVC filter (5 µm porestørrelse) ved hjelp av en batteridrevet prøvetakingspumpe (SKC Airchek 224-PCXR8, SKC Inc., PA, USA) med en luftgjennomstrømningshastighet på 3,5 L/min. Luftstrømmen ble kontrollert og målt før og etter prøvetaking med et flowmeter (BIOS Defender 510, Bios International Corp., Butler, NJ, USA).

Analysene ble utført av Norsk institutt for vannforskning (NIVA) med en etablert metode, ved hjelp av en væskekromatograf med massespektrometrisk detektor (HPLC-TOF-MS).

Alkylfenoler er flyktige organiske forbindelser som kan samles opp på termodesorpsjonsrør med adsorbent. Prøvetakingen og analysemetode er beskrevet under avsnittet «screening av VOC» ovenfor.

Tabell 1: Oversikt over prøvetakingsutstyr, stasjonære prøver

Prøvetype	Prøvetaker	Filtertype, porestørrelse, adsorbent	Antall målinger (n)	Luftflow L/min
Inhalerbar aerosolfraksjon	CIS-kassett	37 mm PVC, 5,0 µm	8	3,5
Torakal aerosolfraksjon	GK2.69	37 mm PVC, 5,0 µm	8	1,6
Respirabel aerosolfraksjon	Higgins-Dewell syklon	37 mm PVC, 5,0 µm	16	2,2
Endotoksin	PAS 6-kassett	25 mm Glassfiber	2 x 4 x 2	2,0
Aldehyder	Sep-Pak DNPH-Silica patron	Silicagel belagt med 2,4-DNPH	8	0,05
Flyktige organiske forbindelser (VOC)	Termo-desorpsjonsrør[1,2,3,4]	Tenax TA[1] Multiadsorbent[2] SulfiCarb[3]	4 x 4 x 2	0,03
Perfluorerte forbindelser	CIS-kassett	37 mm PVC, 5,0 µm	8	3,5

[1] Termodesorpsjonsrør med en adsorbent: Tenax TA

[2] Termodesorpsjonsrør med tre ulike adsorbenter (Multiadsorbent): Tenax TA, Carbopack X og Carboxen 1003

[3] Termodesorpsjonsrør med to ulike adsorbenter: Tenax TA og SulfiCarb

[4] Termodesorpsjonsrør koblet i serie: Tenax TA og Multiadsorbent

RESULTATER

Aerosoler

Målingen av inhalerbar, torakal og respirabel aerosol fra de stasjonære prøvene viste stor variasjon (Tabell 2). Den store variasjonen og få prøver gjør det vanskelig å si noe konkret om nivåene. Resultatene viser at aerosolen i stor grad er respirabel (opp mot 50% av inhalerbar). Det er midlertid viktig å understreke at prøvetakingsutstyret er laget og testet som personlige prøvetakere, noe som kan medføre at den inhalerbare støvfraksjonen er betydelig underestimert. Stor spredning i resultatene for stasjonære målinger er heller ikke

uventet på arbeidsplasser. Med bakgrunn i de utførte målingene, er det liten grunn til å gå videre med prøvetaking av inhalerbar aerosol. Siden grenseverdien for α-kvarts er lav (0,1 mg/m^3) for respirabel aerosol, kan det tenkes at gjennomsnittseksponering overskrider ¼-del av denne, dersom borekaksen kommer fra sedimenter med høy andel α-kvarts.

Tabell 2: Aerosolkonsentrasjoner av stasjonære prøver angitt i mg/m^3 som median, minimum og maksimumsverdi.

Bedrift	Antall (n)	Inhalerbar aerosol	Antall (n)	Torakal aerosol	Antall (n)	Respirabel aerosol
1	4	0,27 (<0,012-0,54)	4	0,14 (0,015-0,30)	8	0,075 (<0,012-0,24)
2	4	0,068 (<0,012-0,27)	4	0,031 (<0,012-2,04)	8	0,033 (<0,012-1,46)
Begge	8	0,10 (<0,012-0,54)	8	0,041 (<0,012-2,04)	16	0,050 (<0,012-1,46)

Siden tørrstoffet består av mye tungtløselig bariumsulfat ($BaSO_4$) vanskeliggjør dette grunnstoffbestemmelser med induktivt koblet plasma optisk emmisjonsspektrometri (ICP-OES) på aerosolfiltrene. Basert på innhentede opplysninger om grunnstoffsammensetningen i tørrstoffet, sammen med informasjon om aerosolnivåene fra de stasjonære prøvene, er det svært lite sannsynlig at eksponeringen for enkeltgrunnstoffer vil overskride ¼-del av gjeldende grenseverdier. Det er derfor ikke ansett som nødvendig å utføre kvantifisering av grunnstoffer i de personlige aerosolprøvene videre i prosjektet.

Endotoksiner

Det ble målt ubetydelige mengder endotoksin i olje/vannfasen av boreslammet (Uhlig *et al.*, 2016). I luft ble det målt små mengder i forhold til det anvendte kriteriet på 90 EU/m^3, medianen var på henholdsvis 5 EU/m^3 og 1 EU/m^3. De høyeste konsentrasjonene ble målt ved vannrenseanlegget (28 EU/m^3). Nivået vil imidlertid være avhengig av type arbeid og må derfor verifiseres med personbårne målinger som tas ved forskjellige arbeidsoperasjoner.

Organiske forbindelser

Screening av VOC

De flyktige organiske forbindelsene som ble målt i arbeidsluften ved de to anleggene, gjenspeiler at det prosesseres avfall fra oljeindustrien. Alifatiske hydrokarboner med kjedelengde C_{10} til C_{14} viste seg å være de klart dominerende flyktige forbindelsene i prøvene. Maksimums-konsentrasjonene som ble målt for normal-alkanene n-dodekan (C_{12}) og n-tridekan (C_{13}), var begge 11 mg/m^3 beregnet som toluen-ekvivalenter. Andre hovedkomponenter som ble funnet i prøvene var 2-butoksyetanol. Den høyeste konsentrasjonen som ble målt av 2-butoksyetanol var 7,0 mg/m^3, beregnet som toluen-ekvivalenter. VOC-konsentrasjonene som ble målt er lave i forhold til gjeldende grenseverdier (dekaner og andre høyere alifatiske hydrokarboner, 275 mg/m^3 og 2-butoksyetanol, 50 mg/m^3). Målingene gir oss et godt estimat på VOC-nivået i lufta, men fordi beregningene er utført som toluen-ekvivalenter kan man ikke direkte sammenligne med grenseverdiene.

Aromatiske hydrokarboner, flyktige alkoholer og svovelholdige forbindelser ble kun detektert i spormengder. For eksempel var de målte maksimums-konsentrasjonene av dimetylsulfid og dimetyldisulfid på henholdsvis 2,8 og 3,5 µg/m^3 beregnet som toluen-ekvivalenter.

Prøvene med høyest målt VOC-konsentrasjon, både for enkeltkomponenter og for sum totalmengde flyktige organiske komponenter (TVOC), ble målt ved inntaksporten hos begge bedriftene. Sum TVOC målt ved de to anleggene var 47 og 50 mg/m^3 beregnet som toluen-ekvivalenter.

Aldehyder og aceton

Mengden aldehyder og aceton som ble målt ved de to anleggene var lav i forhold til gjeldende grenseverdier. Grenseverdien og takverdien for formaldehyd er på henholdsvis 0,6 og 1,2 mg/m^3. Den høyeste konsentrasjonen av formaldehyd som ble målt i prøvene var 0,04 mg/m^3, dvs under 10 % av grenseverdien. Den høyeste konsentrasjonen av acetaldehyd som ble målt i prøvene var 1,14 mg/m^3, dvs 2,5 % av grenseverdien på 45 mg/m^3. Forbindelsene aceton, propanal og butanal ble målt i lignende konsentrasjoner, mens forbindelsen akrolein ikke kunne påvises i prøvene.

Perfluorerte forbindelser og alkylfenoler

Det ble gjort en screening etter perfluorerte forbindelser i boreslam og luftprøver. Analysene ble utført av Norsk institutt for vannforskning (NIVA), etter en etablert metode. I oljefasen av boreslammet ble det funnet opp til 9,0 µg/L av den perfluorerte sulfonsyren PFOS, mens fluortelomerene 6:2 FTS og 8:2 FTS ble funnet i konsentrasjoner opp til henholdsvis 7,7 og 3,3 µg/L. I luftprøvene ble det kun funnet små mengder av fluortelomeren 6:2 FTS (0,78 ng/m^3) i en av åtte prøver. Det ble ikke påvist alkylfenoler i arbeidsluften ved hjelp av screening med termodesorpsjonsrør og ulike typer adsorbenter.

Patogene mikroorganismer i boreslam

For identifisering av bakterier i boreslamprøven med PCR teknikker (polymerase chain reaction), ble det etablert et samarbeid med Bakteriologisk Lab på Veterinærinstituttet (VI). Prøvene var kompliserte olje-vann emulsjoner og kun en prøve fra ett anlegg ble sendt til USA for sekvensering (Next generation sequencing, Illumina) (Beckman Coulter, Genewiz, USA). Tolkning og identifisering ble utført på VI. Resultatet viste en kompleks blanding av mikroorganismer (62945 DNA sekvenser identifisert), blant annet flere humane patogener (sykdomsfremkallende bakterier) (*Pseudomonas sp*., *Enterobacter sp, Clostridium sp*.). Den store datamengden gjorde det imidlertid vanskelig å vurdere graden av smitterisiko ved håndtering av boreslam ute på anleggene. Andre analysemetoder for deteksjon av patogene mikroorganismer ble derfor vurdert.

KONKLUSJONER

De stasjonære målingene indikerer at nivåene var lave til moderate når det gjelder både kjemiske og biologiske faktorer i arbeidslufta på de to anleggene. Det må imidlertid understrekes at personbårne målinger kan gi andre resultater enn stasjonære målinger avhengig av aerosolgenerering under arbeid.

De stasjonære målingene avdekket et generelt lavt nivå av inhalerbar, torakal og respirabel aerosolfraksjon, men etter som grenseverdien for respirabel α-kvarts er lav, kan man potensielt ha eksponering over ¼ - del av denne dersom borekaksen kommer fra sedimenter med høy andel α-kvarts. Eksponeringsmålinger av respirabel og torakal aerosolfraksjon

inngår derfor i den personlige prøvetakingen (Del 2).

Det ble påvist lave nivåer av endotoksin. Høyest målte stasjonære verdi ble målt ved et av vannrenseanleggene (28 EU/m^3).

Screening etter VOC viste at hovedmengden av flyktige organiske komponenter i arbeidslufta var alifatiske hydrokarboner i moderate mengder. I Del 2 vil det derfor bli gjennomført kvantitative eksponeringsmålinger med kullrør (den mest brukte metoden for måling av løsemidler/VOC i luft).

Det ble funnet svært lave nivåer av svovelforbindelser.

Det ble ikke påvist alkylfenoler med termodesorpsjonsrør og ulike adsorbenter i luftprøvene.

Mengden aldehyder og aceton som ble målt ved de to anleggene var lav i forhold til gjeldende grenseverdier. En egen prøvetaker for måling og kvantifisering av disse komponentene vil derfor ikke bli prioritert i Del 2.

De stasjonære målingene er gjennomført på to anlegg. Tenax-rør samler opp et bredt spekter av VOC og en screening vil gi såpass mye informasjon om arbeidslufta, at prøvetakeren også vil bli inkludert i Del 2 – personlige eksponeringsmålinger.

I oljefasen av boreslammet ble det funnet lave nivå av flere perfluorerte forbindelser, mens det i kun en luftprøve ble påvist små mengder (0,8 ng/m^3) av fluortelomeren 6:2 FTS. Etter som denne undersøkelsen skal fokusere på eksponering i arbeidslufta, vil det derfor ikke bli gjennomført eksponeringsmålinger av perfluorerte forbindelser i Del 2.

Flere humanpatogene bakterier ble identifisert i boreslammet.

EKSPONERING FOR KJEMISKE OG BIOLOGISKE ARBEIDSMILJØFAKTORER VED ARBEID PÅ ANLEGG SOM RENSER OG GJENVINNER AVFALL FRA OLJEBORING

STAMI
STATENS ARBEIDSMILJØINSTITUTT

DEL 2 - PERSONLIGE EKSPONERINGSMÅLINGER

INNLEDNING

Målsettingen med denne delen av prosjektet, var å fremskaffe kvantitative data om arbeidstakernes eksponering for kjemiske forbindelser og biologiske faktorer samt gasser, som i lys av rapporterte helseplager kan ha betydning for helsa. Basert på resultater fra de stasjonære målingene i Del 1 og utprøving av prøvetakingsutstyr og analysemetodikk, ble følgende agens av kjemiske forbindelser, biologiske faktorer og gasser inkludert i måleprogrammet for personbåren eksponering:

- Biologiske faktorer:
  Endotoksin, patogene mikroorganismer
- Mikrobielle nedbrytningsgasser:
  Hydrogensulfid
- Flyktige organiske komponenter (VOC) og oljetåke:
  Løsemidler, oljetåke, oljedamp og ev. andre flyktige forbindelser
- Aerosoler:
  Respirabel fraksjon, respirabel kvarts

METODER

Kartleggingsstrategi

Fra to til syv ansatte ved hvert anlegg deltok i prøvetakingen. På grunn av kortvarige og mange ulike arbeidsoperasjoner over en arbeidsdag, ble det utarbeidet en arbeidslogg hvor hver arbeider beskrev hvor i anlegget de hadde jobbet og varigheten av oppgavene de utførte i løpet av arbeidsdagen. Dette gir en tilnærmet oversikt over mulig eksponering ved ulike arbeidsoperasjoner. For å dekke årstids- eller sesongavhengige eksponeringsvariasjoner ble målingene utført om vinteren og sommeren. Hver deltaker bar en sekk med prøvetakingsutstyr. Innsugningsåpningen på prøvetakingsenhetene var plassert på sekkens frontside nær pustesonen, slik at prøvene som ble samlet inn kan gi et estimat på hva som pustes inn. Prøvetakingstiden var 4-6 timer for alle agens bortsett fra oljetåke, oljedamp og løsemidler hvor filter og kullrør ble skiftet hver annen time. Bruk av åndedrettsvern ble også registrert.

Prøvetaking og analysemetoder

Endotoksiner

Endotoksin ble samlet opp med inhalerbare PAS 6-kassetter (Van der Wal, 1983) utstyrt med glassfiberfilter (Whatman GF/A, Maidstone USA). Batteridreven pumpe (GSA SG5200, Ratingen) sugde luft gjennom filteret med en luftstrøm på 2 L/min. Luftstrømmen ble kontrollert og målt før og etter prøvetaking med et flowmeter (BIOS Defender 510, Bios International Corp., Butler, NJ, USA).

Filtrene ble deretter ekstrahert med en løsning av Tween20 (Douwes *et al.*, 1995, Spaan *et al.* 2007) og analysert for endotoksiner med en kinetisk kromogen Limulus amoebocyt lysat metode (Kinetic-QCL kit, Lonza Group Ltd, Basel, Sveits)

Hydrogensulfid

Eksponering for hydrogensulfid ble målt med bærbare elektrokjemiske sensorer, OdaLog (App-Tek Int. Pty LTD, Brendale, Australia) og Dräger PAC 7000 (Drägerwerk AG & Co. KGaA, Lübeck, Tyskland) ble benyttet. Elektrokjemisk logging av hydrogensulfid ble satt til lagringsintervall på 15 sekunder. Bestemmelsesgrensen (DL) for målingene var 0,1 ppm.

Patogene mikroorganismer

Det ble tatt prøver for identifisering av mikroorganismer fra samme anlegg som i Del 1. Stasjonære luftprøver ble samlet opp med 25 mm 3-delt, sorte, antistatiske totalstøvkassetter (PALL cat. No. 4376 USA) utstyrt med polykarbonat filtre (Osmonics Inc. 0,8 µm, cat. No. K08CP02500 USA). Til prøvetakingen ble det benyttet prøvetakingspumpe (GSA SG5200, GSA Messgerätebau GmbH, Ratingen, Tyskland) med luftgjennomstrømningshastighet på 1,5 L/min og prøvetakingstiden var 2 timer.

Filtrene ble ekstrahert for videre utplating på egnet dyrkingsmedium. Det ble samlet bulkprøver fra vann/oljefasen i boreslambassenget og fra slopvannet før vannrensing. Bakterier og sopp ble videre identifisert med MALDI-TOF MS Biotyper System (Daltonics, Bremen, Germany). Metoden benytter laserenergi til å fragmentere mikroorganismene og massespektrometri til å detektere molekylmassen til de unike proteinfragmentene. Detaljert beskrivelse av metoden med ekstraksjon og dyrkning er beskrevet i Vedlegg B.

Oljetåke/oljedamp og løsemidler

Til oppsamling av oljetåke/oljedamp og løsemidler ble det benyttet en 37 mm 3-delt, klar plastkassett (MerckMillipore Art.no M000037A0) med glassfiberfilter (Whatman GF/A cat. No. 1820-037) og celluloseacetatfilter (MerckMillipore AAWP cat. No. AAWP03700) for oljetåke, koblet i serie med kullrør (SKC 226-01) for oljedamp og løsemidler. Til prøvetakingen ble det benyttet SKC EX (SKC 224-PCTX4, SKC Ltd. UK) pumper med en luftgjennomstrømningshastighet på 1,4 L/min. Et flowmeter (BIOS Defender 510, Bios International Corp., Butler, NJ, USA) ble brukt til å måle luftgjennomstrømningshastigheten før og etter prøvetaking.

Filtrene (oljetåke) ble ekstrahert med Freon 113 og analysert ved hjelp av Fourier Transform Infrarød Spektroskopi (FTIR, PerkinElmer Spectrum 100, Perkin Elmer Inc., Waltham, MA, USA). Kullrørsprøvene (oljedamp og løsemidler) ble desorbert med karbondisulfid (CS_2) og analysert på gasskromatograf med kapillærkolonne og flammeionisasjonsdetektor (GC-FID, Agilent 7890A, Agilent Technologies, Inc. Wilmington, DE, USA). Med denne metoden kunne flyktige organiske forbindelser (løsemidler) som ikke stammer fra oljen bestemmes separat.

Screening av VOC

Til den personlige prøvetakingen ble det benyttet termodesorpsjonsrør med Tenax TA (Markes International Ltd, UK) som adsorbent. Dette er en generell metode for bestemmelse av flyktige organiske forbindelser (VOC) i luft (HSE, MDHS 72 1993). Den er best egnet for forbindelser med kokepunkt i området 60 – 250 ^{o}C, dvs. meget flyktige forbindelser vil derfor kunne samles opp ufullstendig (NKB Committee and Work Reports, 1995:06 E). Til prøvetakingen ble det benyttet batteridrevet prøvetakingspumpe (GSA SG350, GSA Messgerätebau GmbH, Ratingen, Tyskland) med luftgjennomstrømningshastighet på 25 – 30 mL/min. Luftgjennomstrømningshastigheten ble kontrollert før og etter prøvetakingen med et flowmeter (BIOS Defender 520, Bios International Corp., Butler, NJ, USA).

VOC-prøvene ble analysert ved hjelp av termodesorpsjon og gasskromatografi med massespektrometrisk deteksjon (TD-GC-MS, Unity series2 Markes UK, Agilent 6890 GC, Agilent 5973 MS, Agilent USA). Det ble utført en semikvantitativ bestemmelse hvor de flyktige organiske forbindelsene er angitt som toluen-ekvivalenter.

Aerosoler

Til prøvetaking av torakal aerosolfraksjon ble det benyttet forhåndsveide PVC filtre (37mm 5,0 µm porestørrelse, MerckMillipore Art.nr PVC503700) i plastkassett (MerckMillipore Art.no M000037A0) montert på BGI GK 2.69 syklon (BGI Inc., MA, US). En batteridrevet prøvetakingspumpe (PS 103, STAMI) med luftgjennomstrømningshastighet 1,6 L/min ble benyttet.

Til prøvetaking av respirabel aerosolfraksjon ble det benyttet samme utstyr som for torakal aerosolfraksjon, men med GSA-prøvetakingspumpe (GSA SG5200, GSA Messgerätebau GmbH, Ratingen, Tyskland) og luftgjennomstrømningshastighet 4,2 L/min. Luftstrømmen ble kontrollert før og etter prøvetakingen med et flowmeter (BIOS Defender 510, Bios International Corp., Butler, NJ, USA) for både torakal og respirabel aerosolfraksjon.

Gravimetrisk bestemmelse av torakalt og respirabelt støv på filter ble gjort etter prosedyre for veiing av filtre på semi-mikrovekt (Sartorius MC5, Sartorius AG, Göttingen, Tyskland) i klimatisert veierom (relativ luftfuktighet 40% $\pm$2, temperatur 20°C $\pm$1) før og etter eksponering. Prosedyren for veiing av filtre inkluderer, akklimatisering på veierom ett døgn før veiing, veiing av blindfiltre (ueksponerte filtre) for blindverdikorreksjon, fjerning av statisk elektrisitet med en radioaktiv kilde (^{210}Po α-emitter, Staticmaster ®, NRD LLC, NY, USA) og kvalitetskontroll med veiing av lodd og referansefiltre. Bestemmelsesgrense (DL) for gravimetrisk bestemmelse av støv på filter for prøveserien var 0,010 mg.

Bestemmelse av α-kvarts på aerosol filtre ble utført med røntgen diffraksjonsspektrometri (XRD) – sølvfiltermetode basert på metode NIOSH 7500 SILICA, CRYSTALLINE, med XRD (filter redeposition) kalibrert med NIST SRM 2950. Aerosolfiltrene ble forasket med lavtemperatur/plasma forasker (TePla 100-E Plasma Processor, PVA MPS GmbH, Wettenberg, Tyskland) før filtrering ned på et sølvfilter, etterfulgt av scan i XRD instrument (X´Pert^3 Powder, Malvern PANalytical B.V., Almelo, Nederland). Bestemmelsesgrensen (DL) for bestemmelse av α-kvarts på filter var 0,002 mg.

Vurderingskriterier for personbårne eksponeringsmålinger

Risikoen for arbeidsrelaterte helseeffekter er avhengig av mengde og varighet av det man utsettes for. For mange stoffer kjenner vi til nivåer som kan føre til sykdom, og denne kunnskapen danner grunnlaget for de grenseverdiene som Arbeidstilsynet har fastsatt. Disse er også satt ut fra tekniske og økonomiske vurderinger og kan være høyere enn verdier satt ut fra det rent medisinske grunnlag. Selv om grenseverdiene overholdes, er man derfor ikke sikret at helsemessige skader og ubehag ikke kan oppstå. Med en vurdering av resultatene ut fra Arbeidstilsynets anbefalinger skal tiltak iverksettes ved overskridelse av grenseverdi, likeledes anbefales overvåkning av arbeidsmiljøet med periodevise målinger ved overskridelse av ¼-del av grenseverdien.

Endotoksiner

For endotoksiner er det ikke fastsatt en yrkeshygienisk grenseverdi/effektverdi i Norge. I Nederland brukes det et anvendt kriterium på 90 EU/m^3 som et gjennomsnitt for en 8 timers arbeidsdag. Det er forventet stor variasjon i endotoksineksponeringen, også fra dag til dag, selv om samme arbeidsoperasjon utføres. På grunn av usikkerheten som er knyttet til målingene og de vurderinger som anvendes, er det viktig å tilstrebe eksponeringsnivå betydelig lavere enn den foreslåtte effektgrensen.

Hydrogensulfid

Ved eksponering for hydrogensulfid (H_2S) er grenseverdien satt som en takverdi på 10 ppm og en 8-timers gjennomsnittsverdi på 5 ppm. Det betyr at eksponering for H_2S aldri skal overskride 10 ppm, i noen tilfeller i løpet av arbeidsdagen. Luktgrensen for H_2S ligger i området 0,005-0,13 ppm.

Patogene mikroorganismer

Arbeidstilsynet har klassifisert mikroorganismene i smitterisikogrupper etter evne til å kunne gi infeksjonssykdommer hos mennesker (Forskrift om tiltaks- og grenseverdier, Arbeidstilsynet). De fleste bakteriene er klassifisert i smitterisikogruppe 2, noe som betyr at bakterien kan medføre infeksjonssykdom hos mennesker. Noen få er klassifisert i smitterisikogruppe 3, som i tillegg til å kunne forårsake infeksjonssykdom, også betyr at det er risiko for spredning til samfunnet.

Oljetåke / oljedamp og løsemidler

Til oppsamling av oljetåke og oljedamp ble det benyttet filterkassett (oljetåke) i serie med kullrør (oljedamp og løsemidler). På grunn av avdampning fra filteret inn i kullrøret under prøvetakingen, vil metoden til en viss grad kunne underestimere aerosolfasen (oljetåken) og overestimere dampfasen (oljedampen), for å redusere denne effekten er prøvetakingstiden på kun 2 timer. Flyktigheten av oljen vil være avgjørende for hvor stor denne effekten er. For å dekke et helt arbeidsskift, for å få et bedre mål på eksponeringen og for å kunne sammenligne med grenseverdi, ble det målt oljetåke/oljedamp og løsemidler tre ganger to timer per dag. Målingene ble deretter tidsmidlet.

For å få en best mulig kvantitativ bestemmelse av oljetåken er det nødvendig med kalibrering mot den aktuelle oljen. Ettersom avfallet består av en blanding av mange forskjellige oljer og denne sammensetningen også vil variere med mottak av avfall, har det ved analysen av prøvene blitt benyttet en «gjennomsnittsolje», som er snittet av mange relevante mineraloljer.

Til vurderingen av oljetåkeresultatene, er Arbeidstilsynets fastsatte grenseverdi for oljetåke (mineraloljepartikler) på 1 mg/m^3, målt med «totalstøvkassetten» og midlet over 8 timer, benyttet.

Oljedamp er i dette prosjektet definert som alifatiske hydrokarboner med kjedelengde over C_{13}. Vurderingen av oljedamp er gjort ved en sammenligning med den fastsatte grenseverdien for oljedamp, 50 mg/m^3 midlet over 8 timer.

Arbeidstilsynets grenseverdier (gjeldende fra desember 2016) for løsemidlene som er omtalt i denne rapporten er gjengitt i Tabell 3.

Tabell 3: Grenseverdier for utvalgte løsemiddel per desember 2016

Navn	***ppm***	***mg/m³***	***anm.***
Benzen	1	3	G,H,K
2-butoksyetanol	10	50	E,H
Alifater C_3-C_4 (satt lik grenseverdi for heksan (unntatt n-heksan))	250	1050	
Alifater C_5-C_8 (satt lik grenseverdi for heksan (unntatt n-heksan))	250	1050	
Alifater C_9-C_{13} (satt lik grenseverdi for dekaner og andre høyere alifatiske hydrokarboner)	40	275	
n-heksan	20	72	E,R
Tetrakloretylen	6	40	(H,K,R)
Toluen	25	94	E,H

(E): Egen veiledende grenseverdi i EU

(G): EU har fastsatt en bindende grenseverdi for stoffet

(H): Kan tas opp gjennom huden

(K): Klassifisert som kreftfremkallende

(R): Klassifisert som reproduksjonstoksisk

Enheten ppm (parts per million) er den enheten som normalt brukes for å angi konsentrasjonen av gasser og damper i luft (1 ppm = 1 cm^3 gass/damp per m^3 luft). Når flere organiske løsemidler forekommer samtidig, kan den samlede påvirkningen beregnes ved hjelp av den additive faktor som er gitt ved formelen:

$$\sum C/N = C1/N_1+C_2/N_2+.....C_n/N_n$$

C_1 angir målt konsentrasjon av løsemiddel nr. 1 og N_1 er grenseverdien for løsemiddel nr. 1.

C_2 angir målt konsentrasjon av løsemiddel nr. 2 og N_2 er grenseverdien for løsemiddel nr. 2 osv.

Dersom summen av disse brøkene er større enn 1, anses grenseverdien for løsemiddelblandingen som overskredet.

Screening av VOC

Screening med termodesorpsjonsrør (TD-rør) ble brukt som et supplement til den kullrørsbaserte løsemiddelmetoden, for å få en kvalitativt bred oversikt over hvilke flyktige organiske forbindelser som var i arbeidslufta. Kvantifiseringen ble gjort med toluen som standard og VOC er angitt som toluen-ekvivalenter i mg/m^3. Metoden må da betraktes som en semikvantitativ metode og er ikke egnet til en direkte sammenligning med grenseverdier.

Aerosoler

Grenseverdiene for aerosol er i forskriften gitt med „Totalstøvkassetten“ som aerosolprøvetaker, hvis ikke annet er angitt. I tillegg skal enkeltkomponentene i aerosolen overholdes. For sjenerende støv er grenseverdien 10 mg/m^3 for totalstøv og 5 mg/m^3 for respirabel fraksjon. Også α-kvarts har to grenseverdier, 0,1 mg/m^3 og 0,3 mg/m^3 for henholdsvis respirabel og totalstøv. α-kvarts er å betrakte som kreftfremkallende, og en summasjonsformel (som for løsemiddel) skal anvendes hvis støvet også inneholder kvartsformene kristobalitt og /eller tridymitt.

RESULTATER OG DISKUSJON

Endotoksiner

Analyseresultatene og antall målinger tatt i sommerhalvåret er listet i Tabell 4 og angitt som median (midterste verdi) og laveste til høyeste verdi. I vinterperioden ble det tatt elleve målinger i hver av bedriftene 1 og 2. Målingene viste lave konsentrasjoner på Bedrift 2 (<1 (<1-7) EU/m^3) med noe høyere verdier på Bedrift 1 (17 (<1-40) EU/m^3). Enkeltmålinger (sommermålingene) viste at høyere eksponeringer for endotoksin kan forekomme ved arbeid på vannrenseanleggene. På Bedrift 1 (5 (<1-61) EU/m^3) og Bedrift 5 (3 (<1-53) EU/m^3) var noen enkeltmålinger høye ved vedlikeholdsarbeid som tømming og rengjøring på vannrenseanlegg og bioanlegg. Også på Bedrift 4 (1 (<1-17) EU/m^3) var en enkeltmåling moderat høy ved testing og prøvetaking på vannrenseanlegget. På bedriftene 2 og 3 var konsentrasjonene lave og ingen av målingene overskred 10 EU/m^3.

Eksponering for endotoksin ved arbeid med boreslam viste lave konsentrasjoner og ingen av målingene overskred det anvendte kriteriet på 90 EU/m^3. Denne er satt i Nederland som en effektgrense på fall i lungefunksjonen over en arbeidsdag. Ved langt lavere eksponeringer er det imidlertid vist endringer i biomarkører målt i serum, både lungespesifikke og systemiske, blant avløpsarbeidere (30 (3-3000) EU/m^3) og komposteringsarbeidere (3 (1-310) EU/m^3) (Heldal *et al.*, 2010, 2016).

Tabell 4: Endotoksin målt i personlige prøver, vinter og sommer. Verdier angitt som median, minimum og maksimum

Årstid	Bedrift	Antall målinger (n)	Endotoksin, EU/m^3	Antall målinger under DL*
Vinter	1	11	17 (<1 - 40)	1
	2	11	<1 (<1 - 7)	6
Sommer	1	15	5 (<1 - 61)	2
	2	16	2 (<1 - 4)	2
	3	6	6 (<1 – 10)	2
	4	12	1 (<1 – 17)	5
	5	15	3 (<1 – 53)	7
	Alle sommer	64	2 (<1 - 61)	18

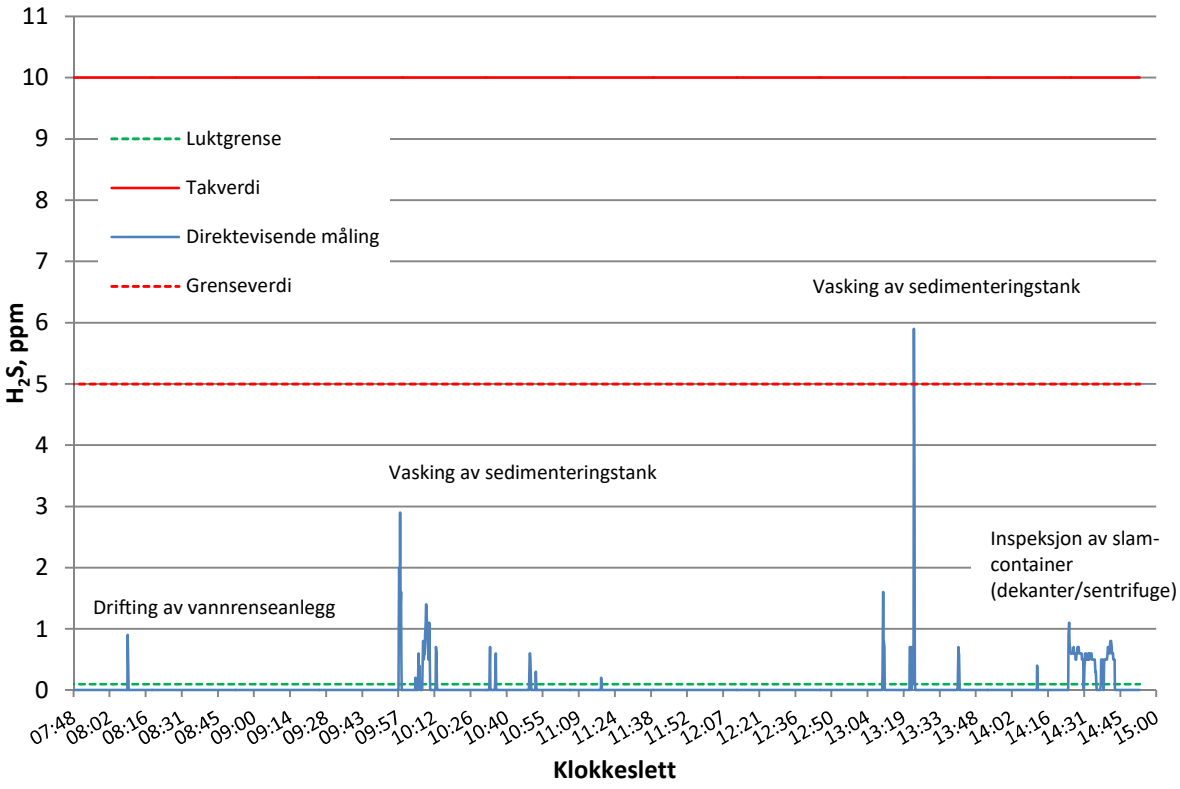
** Antall målinger under bestemmelsesgrensen (DL)*

Hydrogensulfid

Det ble tatt 12 personbårne målinger på tre anlegg og 6 målinger på 2 anlegg fordelt over tre dager i sommerhalvåret, mens ingen målinger ble tatt i vinterhalvåret. Det ble målt H_2S-verdier over luktgrensen (0,1 ppm) på alle, bortsett fra ett anlegg (Bedrift 2). Lukt kan derfor være sjenerende på anleggene og eventuelt føre til hodepine og kvalme. En måling overskred takverdi på 10 ppm. Takverdi på 10 ppm er satt fra Arbeidstilsynet på grunn av begynnende øyeirritasjon. Symptomer fra sentralnervesystemet som hodepine, glemsomhet, tretthet og konsentrasjonsevne rapporteres ved lavgradig, kronisk eksponering (1-3 ppm) som ved arbeid med avløpsvann (Tvedt *et al.,*1991).

De fleste H_2S-verdiene som ble registrert på anleggene var i forbindelse med arbeid på vannrenseanlegget, et eksempel er gitt i figur 1. På ett anlegg ble det målt over takverdi (11 ppm) i forbindelse med tømming av sedimenteringstank på vannrenseanlegget. På dette anlegget var det lavere verdier (1-8 ppm) ved vanlig drift av vannrenseanlegget og ved inspeksjon av slam-container (dekanter/sentrifuge). Vannrenseanlegget lå plassert inne i prosesshallen, skifting av kullfilter i prosesshallen viste verdier fra 1 til 8 ppm ute i driftshallen. Vanlig spyling i hallen viste H_2S-verdier opp mot 1 ppm. Det må bemerkes at målingene ble utført etter prosesshenstand i 3 uker og at det samtidig oppsto lekkasje fra Resoil-ovnene.

Et anlegg med TCC-teknologi viste lave H_2S-verdier (0,1-0,5 ppm) ved grabbing, sjekkrunder på bioanlegget og prøvetaking ved tank, for blanding før kjemisk rensing. Ingen målinger over 0,1 ppm ble målt på anlegget med WOSS/TCC-teknologi.



Figur 1: Eksempel på fullskift direktevisende personlig måling av H_2S fra et av anleggene.

På anlegget med fullstendig forbrenning ble det målt syv lave enkeltverdier (0,1 ppm) av H_2S ved åpning av tank, ved mottaket for tømming og rengjøring.

Målinger på anlegget som kun hadde vannrensing, viste flere topper (n=4) opp mot 1 ppm, ved tømming av fiskeavfall fra sugebil, tømming av oljetank og fra tank med oppsamling av prosessvann.

Patogener i boreslam og slopvann

For identifisering av patogener, ble det tatt to parallelle luftprøver og to parallelle bulkprøver fra olje/vann fasen i boreslambasseng og fra slopvannet ved ett anlegg. De stasjonære luftprøvene ble samlet opp over ett av blandebassengene under grabbing. Prøvene ble fraktet direkte til det Det Nationale Forskningscenter for Arbejdsmiljø i København hvor bakteriene ble kvantifisert og identifisert med MALDI-TOF metoden.

For både boreslam (2,1 x 10^4 CFU/mL) og slopvann (4,4x10^4 CFU/mL) viste resultatene et høyt antall av bakterier, hvor de fleste var Gram-negative bakterier. Disse bakteriene er av spesiell interesse siden de produserer endotoksin, som har sterke inflammatoriske egenskaper, og kan være patogene og resistente mot antibiotika. Det var et mindre antall gjærceller (0,8x10^2 CFU/mL) og sopp (0,2x10^2 CFU/mL) i prøvene. Luftprøvene (4-6x10^2 CFU/m^3) viste ca 10 ganger mer bakterier enn i vanlig uteluft (Vedlegg B). Det var stor diversitet av bakterier i prøvene og totalt 35 ulike typer bakterier ble identifisert, 16 typer fra boreslam og 23 typer i slopvannet. Bakteriene er tidligere identifisert fra flere miljøer (marine bakterier), ballastvann/ferskvann, avløpsvann og oljekontaminert prosessvann. 15 humane patogene bakterier ble identifisert, og av disse er 6 kjent som resistente mot antibiotika. De fleste av de identifiserte bakteriene i boreslam og slopvann (*Enterococcus spp*, *Enterobacter spp*, *Yersinia spp*, *Bacillus cereus*) er klassifisert i klasse 2 (Vedlegg B), mens *Echerichia coli* er klassifisert i klasse 3. Humanpatogene sopparter (*Scedosporium apiospermum, Candida spp*) er klassifisert i klasse 2. Det ble ikke identifisert patogene mikroorganismer i luftprøven.

Stenotrophomonas maltophilia ble identifisert i både boreslam og slopvann i høye konsentrasjoner. Dette er et viktig opportunistisk patogen (risiko for sykdom blant immunsvekkede) som koloniserer epitelvev i luftveiene og kan forårsake lungebetennelse hos mennesker med dårlig immunforsvar. Bakterien er vanskelig å behandle på grunn av høyt nivå av resistens mot antibiotika. Spesielt i slopvann ble *Shewanella baltica* identifisert, en H_2S produserende bakterie. *Rhodococcus fascians* ble funnet i høyest konsentrasjoner i

luftprøven, samtidig som den også ble identifisert i boreslamprøven. Dette tilsier at aerosoler med bakterier kan dannes fra boreslammet under grabbing. Det må understrekes at dette er resultater fra få målinger og det er usikkert om dette er representativt for denne bransjen i sin helhet. Vedlegg B inneholder detaljert liste over identifiserte mikroorganismer med referanser.

Flyktige organiske forbindelser (VOC) og oljetåke

Oljetåke og oljedamp

Det er totalt foretatt 211 og 209 personbårne eksponeringsmålinger av henholdsvis oljetåke og oljedamp. Alle prøver var over bestemmelsesgrensene for oljetåke og oljedamp. Det ble gjennomført målinger både sommer og vinter ved to av bedriftene (Bedrift 1 og 2). Resultatene av disse målingene er oppsummert i Tabell 5 og 6, mens alle enkeltmålinger ved Bedrift 1 til 5 er angitt i Vedlegg A (A. 1 og A. 2). Tabellene angir median (midterste verdi) samt laveste og høyeste verdi. I forbindelse med sommermålingene ble det gjennomført 3 målinger av oljetåke og oljedamp per person per dag, slik at total prøvetakingstid per dag ble omtrent 6 timer. I tabellene 5 og 6, samt A. 1 og A. 2 er en tidsmidlet verdi for disse tre målingene angitt, og det er denne tidsmidlede verdien som bør sammenlignes med de gjeldende grenseverdiene for oljetåke (1 mg/m^3; gjennomsnitt 8 timer) og oljedamp (50 mg/m^3; gjennomsnitt 8 timer). Median eksponering (alle sommermålinger; tidsmidlet; ≈6timer) for oljetåke (n=67) og oljedamp (n=67) var henholdsvis 0,086 mg/m^3 (laveste verdi: 0,028 mg/m^3; høyeste verdi: 0,32 mg/m^3) og 2,2 mg/m^3 (laveste verdi: 0,035 mg/m^3; høyeste verdi: 9,0 mg/m^3). Dersom vi ser på enkeltmålingene, så var det kun en oljetåkeprøve på 9,4 mg/m^3, målt på en mekaniker, som overskred grenseverdien for oljetåke, mens ingen av prøvene av oljedamp overskred grenseverdien. Resultatene viser at median eksponering for oljetåke og oljedamp (alle sommermålinger; tidsmidlet; ≈6timer) ligger under 10 % av grenseverdiene og at de høyeste målte verdiene for oljetåke og oljedamp ligger på henholdsvis 32 % og 18 % av grenseverdiene.

I Tabell 7 og 8 er måleresultatene fra Bedrift 1 og 2, hvor det ble gjennomført prøvetaking både sommer og vinter, oppsummert. Tabellene angir median (midterste verdi), laveste og høyeste verdi. Det er utført en tosidig Student t-test på disse målingene og resultatet av disse beregningene viser at vintermålingene ved Bedrift 2 er signifikant forskjellig fra

sommermålingene for både oljetåke (P=0,004) og oljedamp (P<0,001). Resultatene viser dermed at eksponeringen for oljetåke og oljedamp kan være forskjellig sommer og vinter og at dette bør dokumenteres med personbårne målinger.

Tabell 5: Oljetåkekonsentrasjoner sommer og vinter (alle prøver; median, laveste og høyeste verdi; mg/m^3)

Årstid	Prøve	Antall (n)	Median (min – maks)
Sommer	1 (0 - 2 timer)	66	0,10 (0,019 - 0,40)
	2 (2 - 4 timer)	64	0,074 (0,010 - 0,37)
	3 (4 - 6 timer)	58	0,092 (0,025 - 0,32)
	Tidsmidlet (~6 timer)	67	0,086 (0,028 - 0,32)
Vinter	1 (0 -2 timer)	23	0,16 (0,033 - 0,34*)

*En målt verdi på 9,4 mg/m^3 ble ekskludert etter outlier test (Dixon´s Q)

Tabell 6: Oljedampkonsentrasjoner sommer og vinter (alle prøver; median, laveste og høyeste verdi; mg/m^3)

Årstid	Prøve	Antall (n)	Median (min – maks)
Sommer	1 (0 - 2 timer)	66	2,1 (0,034 - 12)
	2 (2 - 4 timer)	63	1,8 (0,027 - 9,6)
	3 (4 - 6 timer)	56	2,0 (0,034 - 13)
	Tidsmidlet (~6 timer)	67	2,2 (0,035 - 9,0)
Vinter	1 (0 - 2 timer)	24	6,3 (2,3 - 20)

Tabell 7: Oljetåkekonsentrasjoner ved Bedrift 1 og 2 sommer og vinter (0-2 timer; median, laveste og høyeste verdi; mg/m^3)

Årstid	Bedrift	Prøve	Antall (n)	Median (min – maks)
Sommer	1	1 (0 - 2 timer)	15	0,059 (0,028 - 0,11)
	2	1 (0 - 2 timer)	18	0,089* (0,019 - 0,40)
Vinter	1	1 (0 - 2 timer)	11	0,094 (0,033 - 0,25)
	2	1 (0 - 2 timer)	12	0,18* (0,065 - 0,34**)

* Vintermålingene ved bedrift 2 er signifikant forskjellig fra sommermålingene P=0,004

** En målt verdi på 9,4 mg/m^3 ble ekskludert etter outlier test (Dixon´s Q)

Tabell 8: Oljedampkonsentrasjoner ved Bedrift 1 og 2 sommer og vinter (0-2 timer; median, laveste og høyeste verdi; mg/m^3)

Årstid	Bedrift	Prøve	Antall (n)	Median (min – maks)
Sommer	1	1 (0 - 2 timer)	15	4,0 (0,71 - 7,7)
	2	1 (0 - 2 timer)	18	3,1* (0,33 - 12,2)
Vinter	1	1 (0 - 2 timer)	11	3,5 (2,3 - 11)
	2	1 (0 - 2 timer)	12	9,8* (2,5 - 20)

* Vintermålingene ved bedrift 2 er signifikant forskjellig fra sommermålingene P<0,001

Løsemidler

Det er gjennomført totalt 209 personlige målinger av løsemidler (Vedlegg A.3 og A.4). Ved to bedrifter ble det gjennomført målinger både sommer og vinter. Løsemidler ble samlet opp på samme prøvetaker (kullrør) som oljedamp. Av metodiske grunner bør prøvetakingstiden ikke overskride 2 timer. For å kunne sammenligne resultatene med gjeldende grenseverdier, ble det i forbindelse med sommermålingene, gjennomført 3 etterfølgende målinger av løsemidler per person og per dag. En tidsmidling av disse tre målingene sammen med

resultatet av de personbårne vintermålingene, er oppsummert i Tabell 9. Tabellen angir median (midterste verdi) samt laveste og høyeste verdi.

Samlet viser prøvene svært beskjeden gjennomsnittseksponering for løsemidler med median for additiv faktor på 0,006 for tidsmidlede sommermålinger, (Tabell 9).

Tabell 9. Alle personlige løsemiddelmålinger. Verdier angitt som median, laveste og høyeste verdi; ppm

	Tidsmidlede sommer (~6 timer)		**Vinter (2 timer)**	
Eksponeringskomponent	**Antall (n)**	**Median (Min-Maks)**	**Antall (n)**	**Median (Min-Maks)**
2-butoksyetanol (ppm)	57	0,020 (0,0008-0,13)	24	0,036 (0,003-0,83)
Alifater C_3-C_4 (ppm)	67	0,013 (0,0004-0,25)	24	0,035 (0,004-2,2)
Alifater C_5-C_8 (ppm)	67	0,030 (0,0046-1,9)	24	0,083 (0,020-10)
Alifater C_9-C_{13} (ppm)	67	0,071 (0,0028-0,37)	24	0,053 (0,015-0,41)
n-heksan (ppm)	62	0,001 (0,0001-0,046)	24	0,004 (0,001-0,31)
Tetrakloretylen (ppm)	12	0,002 (0,0004-0,31)		
Toluen (ppm)	67	0,004 (0,0003-0,28)	24	0,004 (0,002-0,036)
Additiv faktor	67	0,006 (0,0001-0,052)	24	0,007 (0,002-0,15)

Løsemiddelprøvene inneholder hovedsakelig en sammensatt blanding av alifater og svært beskjedne mengder aromater.

I Del 1 viste målingene med termodesorpsjonsrør at 2-butoksyetanol (tilsetningstoff brukt som emulsjonsbryter, Bråtveit og Moen 2007), sammen med alifatene, var en av hovedkomponentene i prøvene. Gjennomsnittsmålingene for 2-butoksyetanol med median 0,020 ppm (tidsmidlede sommermålinger), viser svært beskjeden eksponering i forhold til gjeldende grenseverdi på 10 ppm.

Tetrakloretylen ble funnet i 12 prøver fra ett av anleggene. Dette er en forbindelse man ikke vil forvente å finne i denne type arbeidsmiljø. Det ble senere fastslått at denne komponenten sannsynligvis stammet fra et engangsforsøk som ble utført ved dette anlegget samtidig som eksponeringsmålingene foregikk.

Benzen

Løsemiddelprøvene i denne undersøkelsen er samlet opp på kullrør og analysert ved hjelp av gasskromatografi og flammeionisasjonsdetektor (GC-FID), en vanlig metode for måling av løsemidler (benzen) i luft. Prøvene består av en kompleks, sammensatt blanding av hydrokarboner som overlapper hverandre, noe som gjør det vanskelig å bestemme benzen ved hjelp av (GC-FID).

Benzen ble også samlet opp på termodesorpsjonsrør (TD-rør) og analysert ved hjelp av termodesorpsjon og gasskromatografi med massespektrometrisk deteksjon (TD-GC-MS). I denne undersøkelsen ønsket vi å identifisere et bredt spekter av VOC i lufta, derfor ble det gjort en screening av TD-rørene, metoden må da betraktes som en semikvantitativ metode hvor benzen er bestemt mot toluen som standard og oppgitt i toluen-ekvivalenter.

Totalt ble det gjennomført 67 målinger med TD-rør. Ved screening av disse ble benzen påvist i 46 prøver. Median (midterste verdi), laveste- og høyeste verdi for benzen var: 3,3 (0,45 – 47) µg/m^3 beregnet som toluen-ekvivalenter. Selv om det er knyttet stor usikkerhet til de målte verdiene på grunn bruk av en semikvantitativ metode, er dette svært lave verdier i forhold til gjeldende grenseverdi for benzen (3 mg/m^3).

Aerosoler og α- kvarts

Totalt ble det gjennomført 21 personlige målinger av torakal aerosol i vinterhalvåret, fordelt på 11 målinger ved Bedrift 1 og 10 ved Bedrift 2 (Tabell 10). Avhengig av partikkelstørrelsesfordelingen i den aktuelle arbeidsatmosfæren, vil torakal aerosolfraksjon kunne være tilnærmet lik målinger utført med «totalstøvkassetten» (Skaugset *et al.*, 2013), men det er også vist at mengden torakal aerosolfraksjon kan være betydelig mindre enn målinger utført med «totalstøvkassetten» (Notø *et al.*, 2016). Sammenlignet med dagens grenseverdi for sjenerende totalstøv på 10 mg/m^3, var verdiene lave, med median på; 0,15 mg/m^3 (0,03-0,43) og 0,18 mg/m^3 (0,05-0,46) ved henholdsvis Bedrift 1 og 2. Siden avfallet brukt i prosessen er borekaks, ble det vurdert at eksponering for α-kvarts kunne forekomme, og at denne konsentrasjonen skulle bestemmes i den torakale aerosolfraksjonen. α-kvarts har grenseverdi for støv samlet opp med både «totalstøvkassetten» (300 µg/m^3) og for respirabel fraksjon (100 µg/m^3). Nivåene som ble bestemt av torakalt α-kvarts var lave; 19

µg/m^3 (6 - 35) og 16 µg/m^3 (9 - 32) for henholdsvis Bedrift 1 (n=4) og Bedrift 2 (n=5). Siden mengden α-kvarts i enkeltprøvene var 2-12 % av grenseverdi, kan eksponering for α-kvarts opp mot ¼-del av gjeldende grenseverdi i denne industrien ikke utelukkes.

Tabell 10: Torakal aerosol og α-kvarts for personlige prøver, vinter. Verdier angitt som median, minimum og maksimum.

Bedrift	Antall (n)	Torakalt støv mg/m^3	Antall (n)	Torakalt α-kvarts µg/m^3
1	11	0,15 (0,03-0,43)	4	19 (6-35)
2	10	0,18 (0,05-0,46)	5	16 (9-32)
Totalt	21	0,16 (0,03-0,46)	9	16 (6-35)

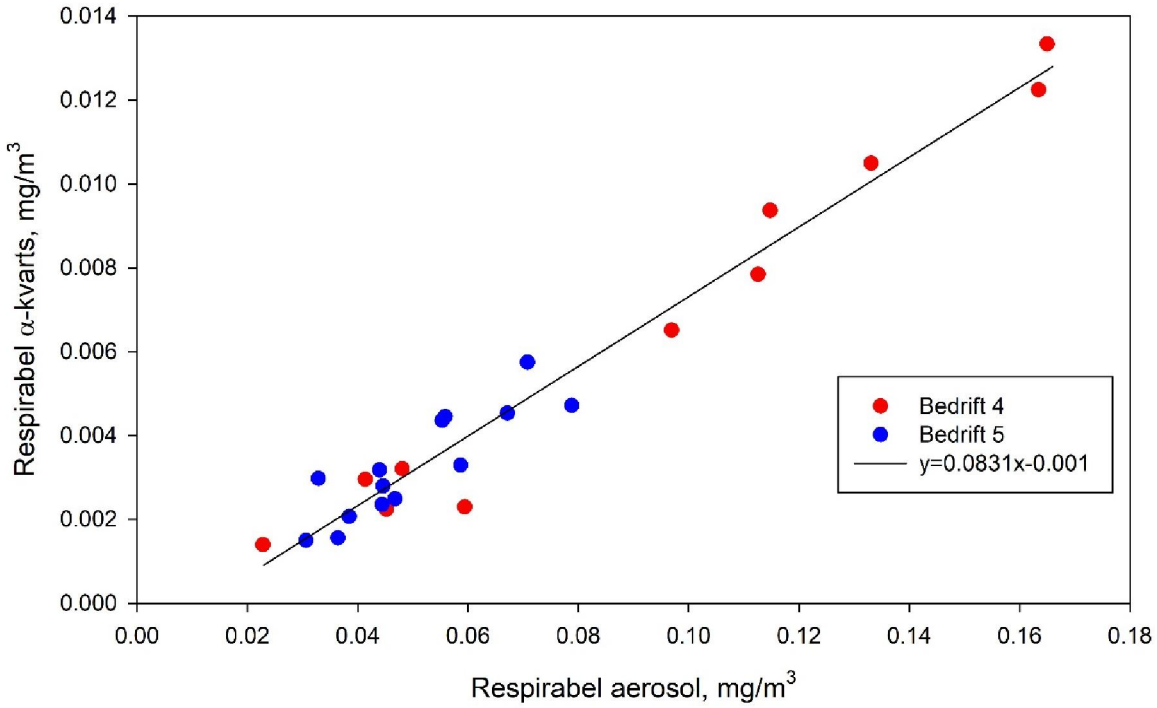
For resten av anleggene ble det besluttet å måle på den respirable aerosolfraksjonen, da det som oftest er denne man forholder seg til i forbindelse med kvartseksponering. Metoden for kvantifisering av α-kvarts er avhengig av partikkelstørrelsesfordelingen og av kalibrering mot en standard med kjent partikkelstørrelse. Det ble derfor vurdert at måling av respirabel fraksjon ville være riktig for en vurdering av α-kvarts eksponeringen (Tabell 11).

Tabell 11: Respirabel aerosol og α-kvarts for personlige prøver, sommer. Verdier angitt som median, laveste og høyeste verdi.

Bedrift	Antall (n)	Respirabel aerosol mg/m³	Antall målinger under DL*	Respirabelt α-kvarts µg/m³	Antall målinger under DL*
1	15	0,02 (<0,01-0,09)	2	2 (<2-3)	13
2	18	0,04 (0,02-0,10)	0	<2 (<2-18)	14
3	6	0,01 (<0,01-0,02)	2	<2 (<2- <2)	6
4	11	0,10 (0,02-0,17)	0	7 (<2-13)	1
5	15	0,05 (0,03-0,40)	0	3 (<2-6)	1
Alle målinger	65	0,04 (<0,01-0,40)	4	<2 (<2-18)	35

** Antall målinger under bestemmelsesgrensen (DL)*

Resultatene for respirabel aerosol er lave i forhold til gjeldende grenseverdier. Det generelle nivået for respirabel kvarts var heller ikke høyt, med alle enkeltverdiene mindre enn 1/4-del av grenseverdien. På bedrift 3 (som kun behandler slop) ble det ikke målt α-kvarts verdier over bestemmelsesgrensen, noe som også var tilfellet for 1/3-del av de respirable aerosolmålingene. For bedriftene 1 og 2 ble det målt lave verdier av respirabel aerosol, og henholdsvis 87 og 78 % av målingene for α-kvarts ved disse bedriftene var lavere enn bestemmelsesgrensen. På bedriftene 4 og 5 ble α-kvarts påvist i 24 av 26 prøver. På disse bedriftene var det i gjennomsnitt 6,6 % α-kvarts i prøvene (6,7 % for bedrift 4 og 6,4 % for bedrift 5). Mengden α-kvarts vil variere ut fra mengden kaks og kvartsinnholdet i sedimentene som borekasen kommer fra. Man kan derfor ikke utelukke eksponering for kvarts, selv om resultatene viser at det var lave nivå på anleggene under prøvetakingsperiodene. Ved prosessering av kaks med høyere kvartsinnhold, vil man kunne forvente høyere kvartseksponering enn det som er målt i dette prosjektet.



Figur 2: Sammenligning mellom respirabel aerosol og α-kvarts for to bedrifter.

Sammenligning av respirabel aerosol og respirabel α-kvarts for bedriftene 4 og 5 viser en god korrelasjon (R^2=0,961) mellom disse to målte komponentene (Figur 2). Hver for seg var det bedre korrelasjon i bedrift 4 (R^2=0,972) enn for bedrift 5 (R^2=0,764). Dette viser en god sammenheng mellom mengden respirabel α-kvarts og mengden respirabel aerosol. For de andre bedriftene er det liten eller ingen korrelasjon (R^2=0,176 for bedrift 1, R^2=0,001 for bedrift 2 for verdier over bestemmelsesgrensene). For å kunne holde α-kvarts eksponeringen innenfor akseptabelt nivå kan man måle mengden respirabel aerosol og evt. gjøre tiltak slik at den holder seg tilstrekkelig lav. Å vite kvartsinnholdet i kaksen som kommer inn til anlegget, vil være nyttig for fremtidige vurderinger av mulig α-kvarts eksponering.

Forhold under prøvetakingen som kan ha påvirket eksponeringsforholdene

Et av de undersøkte anleggene hadde på grunn av lite boreavfall fra Nordsjøen gått over til tre ukers oppholdsperioder i produksjonen. Under prøvetakingsuken var det lekkasje i flere

av Resoil-ovnene. Den mest sannsynlige årsaken var overbelastning og treg start etter henstand av anlegget.

Det var forholdsvis lav aktivitet på et av anleggene under prøvetakingsuken. Dette kan medføre at målt eksponering ved denne bedriften var lavere enn ved normal aktivitet. Imidlertid var det høy aktivitet med tømming av lagrede (15 kubikkmeter) boreslamtanker til blandetank inne i prosesshallen (ca. 10 tømming per dag). Tømmingen ble observert å medføre en del søl og sprut.

På et anlegg med fullstendig forbrenning var det regn og sterk vind alle dagene, noe som reduserte støvforholdene fra et pukk/steinbrudd som lå ved siden av. Under prøvetakingsperioden var det liten aktivitet på vannrenseanlegget, og anlegget var tidvis nedstengt i påvente av slopvann å behandle.

KONKLUSJONER

- Lave nivå av løsemidler ved alle anlegg sammenlignet med gjeldende grenseverdier.
- Alle målingene av oljetåke/oljedamp, bortsett fra en måling av oljetåke, var lave sammenlignet med gjeldende grenseverdier, men resultatene viser at eksponeringen for oljetåke/oljedamp kan være høyere om vinteren enn om. Dette bør dokumenteres ytterligere med personbårne målinger.
- Beskjeden eksponering for de ulike aerosolfraksjonene og respirabelt α-kvarts. Mengden α-kvarts er avhengig av mengden respirabel aerosol og kvartsinnholdet i borekaksen som behandles.
- Det ble målt generelt lave nivåer av endotoksin på anleggene. På to av anleggene ble det målt høyere nivåer ved arbeid og drift av vannrenseanlegget. Her var vannrenseanlegget lokalisert inne i prosesshallen.
- Det ble målt H_2S over luktgrensen (0,1 ppm) på alle, bortsett fra ett anlegg. Spesielt i forbindelse med arbeid på vannrenseanlegget ble det målt verdier opp mot takverdi (10 ppm) og en måling overskred takverdien (10 ppm).
- Det ble identifisert humane patogener i boreslam og slopvann. Dette kan medføre en risiko for infeksjonssykdom ved håndtering av slam og slop.

FORSLAG TIL TILTAK

- Den største risikoen for å bli eksponert ved håndtering av boreslam og slopvann, er ved arbeidsoperasjoner der det kan dannes aerosoler. Dette gjelder ved all spyling, rengjøring, kosting og feiing i prosesshall og ellers der boreslam blir liggende. Rengjøring med høytrykkspyler bør unngås. Eksponeringsreduserende tiltak er hyppigere rengjøring.
- Ved enkelte typer arbeidsoppgaver, som rengjøring av tanker og skipper, bør egnet verneutstyr (f.eks. gassmaske, engangsdresser) benyttes (se Forskrift om utførelse av arbeid, bruk av arbeidsutsyr og tilhørende tekniske krav).
- Åpne prosesser der slopvann eller boreslam er i bevegelse kan være kilde til aerosoldannelse. Eksponeringen kan reduseres ved å bygge kilden inn eller bruke punktventilasjon.
- Ved behandling av boreslam og slopvann er det nødvendig å etablere gode rutiner for hygiene. Det bør lages prosedyrer for håndvask, dusjing, vasking av arbeidsklær og etablering av ren/skitten sone på anleggene.
- Arbeid på vannrenseanlegg kan medføre risiko for H_2S og endotoksin eksponering. Dette gjelder spesielt anlegg hvor biotanker er lokalisert inne i prosesshallen. Spesielt slamlagere og slamfortykkere på vannrenseanleggene bør være innelukket, likeledes all håndtering av slam.
- Stasjonære H_2S-målere bør plasseres på utsatte steder hvor utslipp kan forekomme og der hvor tanker og kummer må inspiseres. Ved inspisering av tanker i mottak av spesielt slopvann, bør det brukes personbårne elektroniske sensorer med alarm.
- Prosessavhengige utslipp av H_2S må lokaliseres og endres ved teknologiske tiltak.

Mer detaljerte beskrivelser av spesielle utsatte arbeidsoperasjoner hvor det kan gjøres eksponeringsreduserende tiltak er beskrevet for hvert enkelt anlegg i denne rapporten (Del 1, innledende risikovurdering for eksponering).

REFERANSER

Bakke B, Solbu KF, Thorud S, *et al*. Eksponering for kjemikalier i norsk olje- og gassindustri – dagens eksponeringsbilde. Oslo, Norway: Statens arbeidsmiljøinstitutt, 2013, Årg. 14, nr. 3. ISSN nr. 1502-0932.

Bast-Pettersen R, Grahnstedt S, Andersen GS, *et al*. Nevropsykologiske effekter etter eksponering for løsemidler – en litteraturstudie med vekt på sammenheng mellom eksponering og effekt, Oslo, Norway: Statens arbeidsmiljøinstitutt, 2013, Årg. 14, nr. 1. ISSN nr. 1502-0932.

Bråtveit M, Moen BE. Kjemisk eksponering i petroleumsvirksomheten, relatert til produksjonsstrømmer, produsert vann og boreslam. Universitetet i Bergen, Rapport nr. 3, 2007 ISSN 0806-9662.

Douwes J, Versloot P, Hollander A *et al* (1995) Influence of various dust sampling extraction methods on the measurements of endotoxin. *Appl Environ Microbial* 61:1763-1769.

Forskrift om tiltaks og grenseverdier for fysiske og kjemiske faktorer i arbeidsmiljøet samt smitterisikogrupper for biologiske faktorer, FOR-2011-12-06-1358, Arbeidstilsyet, tilgjengelig fra URL: https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2011-12-06-1358 (lastet ned 25.02.2014)

Forskrift om utførelse av arbeid, bruk av arbeidsutstyr og tilhørende tekniske krav (forskirft om utførelse av arbeid, FOR-2011-12-06-1357, Arbeidstilsynet, tilgjengelig fra URL: https://www.arbeidstilsynet.no/regelverk/forskrifter/forskrift-om-utforelse-av-arbeid/ (lastet ned 20.01.2018)

Heldal KK, Barregard L, Ellingsen DG. (2016) Biomarkers of inflammation in workers exposed to compost and sewage dust. *In Arch Occup Environ Health* 89:711-718.

Heldal KK, Madsø L, Huser PO, Eduard W. (2010) Exposure, work-related symptoms and airway inflammation among sewage workers handling dry sludge. *Ann Agric Environ Med*; 17, 263-268

Health Council of the Netherlands. Hydrogen sulphide; health-based recommended occupational exposure limit in the Netherlands. The Hague: Health Council of the Netherlands, 2006. Publication no. 2006/07OSH. ISBN 90-5549-600-6.

Hnizdo E and Vallyathan V. (2003) Chronic obstructive pulmonary disease due to occupational exposure to silica dust: A review of epidemiological and pathological evidence. *Occup Environ Med*; 60: 237-243.

HSE (Health and Safety Executive) MDHS 72 (Methods for the Determination of Hazardous Substances), Volatile organic compounds in air (1993).

International Agency for Research on cancer (IARC). A review of human carcinogens: Arsenic, metals, fibres, and dusts. Lyon: IARC, 2012. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol 100C.

Lau C, Anitole K, Hodes C, *et al*. (2007) Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol Sci*; 99: 366-394.

Laugesen J and Holsen A. Kartlegging av perfluorerte forbindelser i farlig avfall. Det Norske Veritas, 2013.

NKB Committee and Work reports 1995:06 E, Tenax as a Collection Medium for Volatile Organic Compounds, Literature Survey. Tiina Tirkkonen, Ulla-Maija Mroueh, Inka Orko, Helsingfors, Finland.

Notø HP, Nordby KC and Eduard W (2016) Relationships between Personal Measurements of "Total" Dust, Respirable, Thoracic, and Inhalable Aerosol Fractions in the Cement Production Industry. *Ann. Occup. Hyg;* 60, **4**; 453-466

Olsen GW, Burris JM, Burlew MM, *et al*. (2000) Plasma cholecystokinin and hepatic enzymes, cholesterol and lipoproteins in ammonium perfluorooctanoate production workers. *Drug Chem Toxicol;* 23: 603-620.

Reiten EO, Berdal M, Brækken G, *et al*. Økt bore- og brønnaktivitet på norsk sokkel. Utredning fra en ekspertgruppe oppnevnt av olje- og energidepartementet. Olje- og energidepartementet, 2012 .

Rylander R and Jacobs RR. (1997) Criteria document on endotoxin in the environment. *Int J Occup Environ Health*; 3: 1-48.

Silica, Crystaline, by XRD (filter redeposition) NIOSH Method 7500, NIOSH Manual of Analytical Metodes, Issue 4, dated 15 March 2003, tilgjengelig fra URL: https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7500.pdf (lastet ned 25.02.2014)

Skaugset NP, Ellingsen DG, Notø H, Jordbekken L and Thomassen Y (2013) Intersampler Field Comparison of Respicon®, IOM and closed face 25-mm personal aerosol sampling during primary production og aluminium. *Ann. Occup. Hyg.;* 57, **8**: 1054-1064

Spaan S, Heederik DJ, Thorne PS, et al.(2007) Optimization of airborne endotoxin exposure assessment:effects of filter types, transport conditions, extraction solutions, and storage of samples and extracts, *Appl Environ Microbiol* 73:6134-43.

Statistisk sentralbyrå (SSB), Statistikk farlig avfall for (2016). Tilgjengelig fra: URL: http://ssb.no/natur-og-miljo/statistikker/spesavf (lastet ned 22.01.2018).

Tvedt B, Skyberg K, Aaserud O et al., (1991) Brain damage caused by hydrogen sulphide: a follow-up study of patients. *Am J Ind Med*; 20(1):91-101.

Uhlig S, Negård M, Heldal KK, Straumsord A, Madsø L, Bakke B, Eduard W (2016) Profiling of 3-hydroxy fatty acid as environmental markers of endotoxins using liquid chromatography couples to tandem mass spectrometry. *J Chrom A;* 1434:119-126.

VEDLEGG

VEDLEGG A: TABELLER

Tabell A.1: Oljetåkekonsentrasjoner sommer ved Bedrift 1 til 5 (median, laveste og høyeste verdi; mg/m^3)

Årstid	Bedrift nr.	Prøve/prøvetid	Antall målinger (n)	Oljetåke, mg/m^3
SOMMER	1	1 (0 - 2 timer)	15	0,059 (0,028 - 0,11)
		2 (2 - 4 timer)	14	0,046 (0,026 - 0,11)
		3 (4 - 6 timer)	11	0,088 (0,048 - 0,12)
		Tidsmidlet (≈6 timer)	15	0,056 (0,028 - 0,088)
	2	1 (0 - 2 timer)	18	0,089 (0,019 - 0,40)
		2 (2 - 4 timer)	18	0,063 (0,010 - 0,22)
		3 (4 - 6 timer)	16	0,044 (0,025 - 0,14)
		Tidsmidlet (≈6 timer)	19	0,065 (0,031 - 0,18)
	3	1 (0 - 2 timer)	6	0,044 (0,036 - 0,082)
		2 (2 - 4 timer)	6	0,043 (0,032 - 0,061)
		3 (4 - 6 timer)	4	0,051 (0,043 - 0,060)
		Tidsmidlet (≈6 timer)	6	0,047 (0,035 - 0,057)
	4	1 (0 - 2 timer)	12	0,21 (0,073 - 0,22)
		2 (2 - 4 timer)	11	0,21 0,077 - 0,37)
		3 (4 - 6 timer)	12	0,18 (0,048 - 0,32)
		Tidsmidlet (≈6 timer)	12	0,20 (0,054 - 0,32)
	5	1 (0 - 2 timer)	15	0,11 (0,056 - 0,29)
		2 (2 - 4 timer)	15	0,10 (0,055 - 0,16)
		3 (4 - 6 timer)	15	0,11 (0,067 - 0,19)
		Tidsmidlet (≈6 timer)	15	0,11 (0,083 - 0,17)

Tabell A. 2: Oljedampkonsentrasjoner sommer ved Bedrift 1 til 5 (median, laveste og høyeste verdi; mg/m^3)

Årstid	Bedrift nr.	Prøve/prøvetid	Antall målinger (n)	Oljedamp*, mg/m^3
SOMMER	1	1 (0 - 2 timer)	15	4,0 (0,71 - 7,7)
		2 (2 - 4 timer)	14	3,0 (0,53 - 7,0)
		3 (4 - 6 timer)	10	5,7 (0,87 - 13)
		Tidsmidlet (≈6 timer)	15	5,0 (0,64 - 6,8)
	2	1 (0 - 2 timer)	18	3,1 (0,33 - 12)
		2 (2 - 4 timer)	17	2,4 (0,22 - 8,1)
		3 (4 - 6 timer)	15	2,0 (0,81 - 4,6)
		Tidsmidlet (≈6 timer)	19	3,1 (0,33 - 9,0)
	3	1 (0 - 2 timer)	6	0,047 (0,034 - 0,13)
		2 (2 - 4 timer)	5	0,036 (0,027 - 0,042)
		3 (4 - 6 timer)	5	0,036 (0,034 - 0,069)
		Tidsmidlet (≈6 timer)	6	0,042 (0,035 - 0,066)
	4	1 (0 - 2 timer)	12	3,4 (0,85 - 9,0)
		2 (2 - 4 timer)	12	5,3 (0,45 - 9,6)
		3 (4 - 6 timer)	11	4,5 (0,55 - 8,7)
		Tidsmidlet (≈6 timer)	12	5,3 (0,64 - 8,3)
	5	1 (0 - 2 timer)	15	1,3 (0,27 - 2,4)
		2 (2 - 4 timer)	15	0,95 (0,11 - 1,8)
		3 (4 - 6 timer)	15	1,2 (0,34 - 3,2)
		Tidsmidlet (≈6 timer)	15	1,3 (0,23 - 1,7)

*Oljedamp er i dette prosjektet definert som alifatiske hydrokarboner med kjedelengde over C^{13}

Tabell A. 3: Alle personlige enkeltmålinger av løsemidler, sommer og vinter ved Bedrift 1 og 2 (median, laveste og høyeste verdi; ppm)

Årstid	Bedrift nr.	Eksponeringskomponent	Antall (n)	Median (Min-Maks)
SOMMER	1	2-butoksyetanol (ppm)	39	0,059 (0,0032-0,21)
		Alifater C_3 – C_4 (ppm)	39	0,073 (0,0031-1,06)
		Alifater C_5 – C_8 (ppm)	39	0,032 (0,0074-2,2)
		Alifater C_9 – C_{13} (ppm)	39	0,12 (0,015-0,85)
		n-heksan (ppm)	38	0,003 (0,00026-0,10)
		Tetrakloretylen (ppm)		
		Toluen (ppm)	39	0,018 (0,0016-0,54)
		Additiv faktor	39	0,009 (0,0008-0,047)
VINTER	1	2-butoksyetanol (ppm)	12	0,010 (0,003-0,12)
		Alifater C_3 – C_4 (ppm)	12	0,118 (0,014-0,98)
		Alifater C_5 – C_8 (ppm)	12	0,118 (0,046-0,51)
		Alifater C_9 – C_{13} (ppm)	12	0,146 (0,035-0,410)
		n-heksan (ppm)	12	0,005 (0,001-0,029)
		Tetrakloretylen (ppm)		
		Toluen (ppm)	12	0,009 (0,002-0,036)
		Additiv faktor	12	0,006 (0,002-0,026)
SOMMER	2	2-butoksyetanol (ppm)	47	0,015 (0,0020-0,15)
		Alifater C_3 – C_4 (ppm)	50	0,006 (0,0004-0,40)
		Alifater C_5 – C_8 (ppm)	49	0,016 (0,0020-4,0)
		Alifater C_9 – C_{13} (ppm)	50	0,068 (0,0030-0,52)
		n-heksan (ppm)	32	0,001 (0,00010-0,12)
		Tetrakloretylen (ppm)		
		Toluen (ppm)	45	0,001 (0,0002-0,25)
		Additiv faktor	50	0,004 (0,0003-0,033)
VINTER	2	2-butoksyetanol (ppm)	12	0,086 (0,012-0,83)
		Alifater C_3 – C_4 (ppm)	12	0,0,013 (0,004-2,2)
		Alifater C_5 – C_8 (ppm)	12	0,047 (0,020-10,4)
		Alifater C_9 – C_{13} (ppm)	12	0,041 (0,015-0,094)
		n-heksan (ppm)	12	0,001 (0,001-0,31)
		Tetrakloretylen (ppm)		
		Toluen (ppm)	12	0,004 (0,002-0,009)
		Additiv faktor	12	0,010 (0,002-0,15)

Tabell A. 4: Alle personlige enkeltmålinger av løsemidler sommer, ved Bedrift 3 til 5 (median, laveste og høyeste verdi; ppm)

Årstid	Bedrift nr.	Eksponeringskomponent	Antall (n)	Median (Min-Maks)
SOMMER	3	2-butoksyetanol (ppm)		
		Alifater $C_3 – C_4$ (ppm)	16	0,005 (0,0005-0,63)
		Alifater $C_5 – C_8$ (ppm)	16	0,008 (0,0031-0,071)
		Alifater $C_9 – C_{13}$ (ppm)	16	0,004 (0,0010-0,050)
		n-heksan (ppm)	5	0,001 (0,00009-0,001)
		Tetrakloretylen (ppm)		
		Toluen (ppm)	16	0,001 (0,0003-0,015)
		Additiv faktor	16	0,0002 (0,0001-0,003)
SOMMER	4	2-butoksyetanol (ppm)	30	0,010 (0,0010-0,098)
		Alifater $C_3 – C_4$ (ppm)	35	0,007 (0,0005-0,022)
		Alifater $C_5 – C_8$ (ppm)	35	0,021 (0,0047-0,070)
		Alifater $C_9 – C_{13}$ (ppm)	35	0,088 (0,0089-0,19)
		n-heksan (ppm)	34	0,002 (0,00035-0,007)
		Tetrakloretylen (ppm)	31	0,001 (0,0003-0,58)
		Toluen (ppm)	35	0,006 (0,0010-0,017)
		Additiv faktor	35	0,010 (0,0010-0,098)
SOMMER	5	2-butoksyetanol (ppm)	25	0,007 (0,0019-0,049)
		Alifater $C_3 – C_4$ (ppm)	44	0,023 (0,0021-0,33)
		Alifater $C_5 – C_8$ (ppm)	45	0,025 (0,0048-2,1)
		Alifater $C_9 – C_{13}$ (ppm)	45	0,032 (0,0020-0,13)
		n-heksan (ppm)	45	0,001 (0,0002-0,33)
		Tetrakloretylen (ppm)		
		Toluen (ppm)	45	0,001 (0,0002-0,008)
		Additiv faktor	45	0,001 (0,0001-0,013)

VEDLEGG B: PATOGENE BAKTERIER

Bacteria and fungi in bulk and air samples from a Norwegian drilling waste treatment plant

By: Anne Mette Madsen, The National Research Centre for the Working Environment, Copenhagen, Denmark

Methods

Air sampling

The air sample is collected stationary during grabbing operations of the drilling mud from one basin to another. The samples are called L1-1 to L1-3 and L2-1 to L2-3.

Bulk samples

V1 is a bulk sample from oil/water emulsion on the top of one of the drilling mud basin.

V2 is a sampled from slop water direct from slop tank and before the slop water cleaning process. Slop water is washing water from cleaning operations of empty oil tank and flushing operation offshore.

Extraction

The same day as the sampling was performed, the bacteria and fungi collected on polycarbonate filters were extracted in 4.0 ml sterile water solution (with 0.05% Tween 80, 0.85% NaCl) by orbital shaking for 15 min (500 rpm) at room temperature.

Quantification of bacteria and fungi

Extracts from polycarbonate filters were plated. Amounts of 20, 100 and 500 µl aliquots were plated on 100% Nutrient agar (Oxoid) plates with actidione (cycloheximide; 50 mg/l; Serva, Germany) and incubated at 25°C for quantification and identification of bacteria; 500 µl aliquots were plated on Dichloran Glycerol agar (DG18 agar, Oxoid, Basingstoke, England) and incubated at 25°C for quantification and identification of fungi. The numbers of fungi on DG18 agar were counted after 2, 3 and 7 days of incubation. DG-18 agar plates were used as

they in most studies give higher counts than other agar media (Jo & Lee, 2008). The numbers of bacteria were quantified after 1, 2, and 7 days of incubation on NA. The data are presented as time weighted average exposures (TWA) in colony forming units (CFU) per m^3 air. The 'bulk samples', V1 and V2, were plated on NA and DG-18 immediately after arriving to the laboratory. Amounts of 10, 20, 100, and 500 µl aliquots were plated on NA and incubated at 25°C for quantification and identification of bacteria, in addition aliquots of 500 µl were plated on NA and incubated at 7°C. Aliquots of 20, 100, and 500 µl were plated on DG18 and incubated at 25°C for quantification and identification of fungi. The number of fungi and bacteria were counted as described above and identified. Concentrations are expressed as CFU/ml 'bulk sample'.

Identification

Bacteria and fungi were identified when visible colonies were seen on the agar plates – which was from 1 day to 7 days after plating. Bacterial and fungal isolates were identified using the MALDI-TOF MS Biotyper System (Bruker Daltonics, Bremen, Germany). Bacterial isolates were prepared using the extended direct transfer method according to manufacturer's recommendations. Briefly, a small amount of bacterial colony was smeared onto the MALDI-TOP MS target plate (MSP 96 target polished steel BC; Bruker Daltonics) and 1 µl of 70% formic acid was added. The mixture was allowed to dry at room temperature before being overlaid with 1 µl of HCCA matrix solution (α-cyano-4-hydroxycinnamic acid; Bruker Daltonics). Bacterial isolates that failed to give a positive identification using the extended direct transfer were subsequently extracted using the ethanol extraction method as described elsewhere (Madsen *et al.*, 2015). Fungal isolates were processed using a more elaborate sample preparation method based on ethanol extraction of liquid overnight cultures in Sabouraud Growth Medium (SGM; Oxoid) as previously described (Madsen *et al.*, 2015). A Microflex LT mass spectrometer (Bruker Daltonics) was used for the analysis and spectras were analysed using Bruker Biotyper 3.1 software with the BDAL standard library and filamentous library 1.0. Extractions and MALDI-TOF analysis were repeated up to three times in attempt to obtain positive identifications of fungal or bacterial isolates. A bacterial test standard (Bruker Daltonics) was used to calibrate the instrument.

Results and discussion

The concentration of bacteria in V1 and V2 on 2-4x10^4 CFU/ml was higher than concentrations found in e.g. North Sea water (0.1-44x10^2 CFU/ml) (Zweifel & Hagstrom, 1995). In total 35 different bacterial species were found; 16 species were found in V1 and 23 species in V2 – only 7 species were found in both samples. A large fraction of all isolates was Gram-negative (Fig. 1).

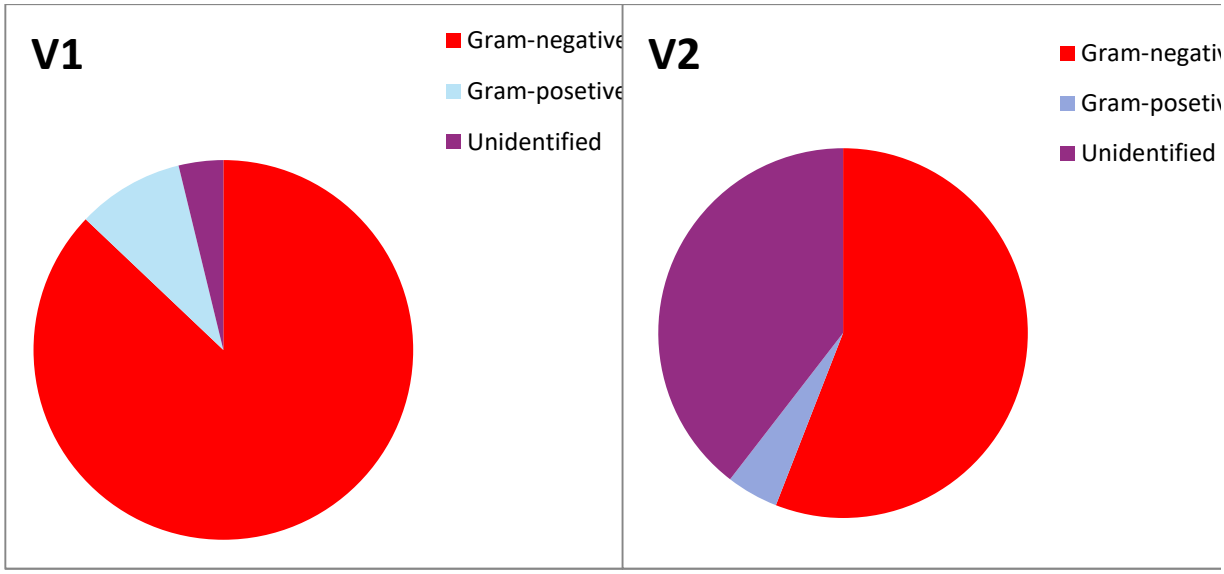


Fig. 1. Fractions of bacteria in sample V1 and V2 belonging to Gram-negative or Gram-positive bacteria.

Some of the found species have earlier been found in sea-water, examples are: the 3 *Shewanella* species (Vogel *et al.*, 2005; Ziemke *et al.*, 1998), *Pseudomonas libanensis* and *P. veronii* (Mergaert *et al.*, 2001), *Klebsiella oxytoca* (Podschun *et al.*, 2001) and *Shewanella frigidimarina* (Mergaert et al., 2001). The bacterial species found in this study showed no similarity with species found on sponges along the Norwegian coast (Dieckmann *et al.*, 2005), only two species, *Proteus vulgaris* and *Serratia liquefaciens*, found in this study were also found in Ballast-water (Emami *et al.*, 2012), and only 2 species found in this study, *Bacillus cereus* and *Enterococcus aquimarinus*, were also identified in a collection of marine bacteria (Stafsnes *et al.*, 2013). Some of the found species have earlier been found in waste-water, examples are: *Acinetobacter junii* (Wiedmann-al-Ahmad *et al.*, 1994) and *Ochrobactrum tritici* (You et al., 2007). Several species have also earlier been found in fresh-water, examples are: *Acinetobacter parvus, Acinetobacter tjernbergiae, Acinetobacter junii,*

and *Acinetobacter parvus* (Narciso-da-Rocha et al., 2013) and *Klebsiella oxytoca* (Podschun *et al.*, 2001) . Some species have also been found associated with oil contamination; examples are *Raoultella ornithinolytica* (Shin et al., 2013) and *Pseudomonas fragi* (Adelowo et al., 2006). Only few fungal species were found in the samples and most were yeast species. The yeast species *Candida norvegica* and *Candida zeylanoides* have earlier been found in sea-water (reviewed in (Wang *et al*., 2008)). *Candida* can cause skin infections; prolonged exposure to water can predispose the skin to *Candida* infection. At risk occupations include dishwashing, laundering, and exposure to cutting oils (Harries & Lear, 2004). The air samples contained bacteria and fungi which are normally found in indoor and outdoor air (Madsen *et al*., 2016; Uhrbrand *et al*., 2017; Knudsen *et al*., 2017); however other species were also found including a fungal species not present in the MALDI-TOF database. The concentrations of airborne bacteria were, except in sample L1-3, about 10 times higher than what has earlier been found in outdoor air in Copenhagen (Frankel *et al*., 2012). The elevated levels of bacteria seem to be caused by presence of *Rhodococcus fascians*. This bacterium is a plant pathogen, however it has also been isolated from petroleum contaminated soil and its ability to biodegrade diesel contaminated sea-water has been studied (Koo *et al*, 2009). The concentrations of airborne fungi were at least 3 times higher than what has earlier been found in outdoor air in Copenhagen in the winter/spring season (Frankel *et al*., 2012).

Table 1. Microorganisms in bulk sample V1 and V2 from a drilling waste treatment plant.

Bacterium	**V1**	**V2**
	CFU/ml	**CFU/ml**
Total bacteria	**21,260**	**43,989**
Acinetobacter*		**1750**
Acinetobacter haemolyticus		250
*Acinetobacter junii**		1000
Acinetobacter parvus		250
Acinetobacter tjernbergiae		250
Aerococcus	**485**	
Aerococcus viridans	485	
Bacillus	**890**	**1250**
Bacillus cereus	728	1000
Bacillus flexus	81	
Bacillus weihenstephanensis	81	250

Brevundimonas*		**1500**
Brevundimonas diminuta		1500
Citrobacter*		**250**
Citrobacter braakii		250
Corynebacterium	**81**	
Corynebacterium callunae	81	
Enterobacter*	**81**	
Enterobacter asburiae	81	
Enterococcus		**500**
Enterococcus aquimarinus		250
Enterococcus avium		250
Escherichia*		
Escherichia coli		**7**
Hafnia*	**323**	**1500**
Hafnia alvei	323	1500
Klebsiella*		
Klebsiella oxytoca		14
Lactobacillus	**404**	
Lactobacillus coryniformis	404	
Lelliottia(*)	**566**	**500**
Lelliottia amnigena	566	500
Ochrobactrum*		**250**
Ochrobactrum tritici		250
Proteus*	**566**	
Proteus vulgaris	566	
Pseudomonas*	**81**	**254**
Pseudomonas fragi	81	
Pseudomonas libanensis		3.5
Pseudomonas veronii		250
Rahnella*	**162**	
Rahnella aquatilis	162	
Raoultella*	**485**	**4999**
Raoultella ornithinolytica	485	3499
Raoultella planticola		1500
Rhodococcus	**81**	
Rhodococcus erythropolis	81	
Serratia*		**2000**
Serratia grimesii		7
Serratia liquefaciens		1000
Serratia proteamaculans		1000
Shewanella*		**5999**

*Shewanella baltica***		4999
*Shewanella frigidimarina***		750
Shewanella profunda		250
Stenotrophomonas*	**14,874**	**3749**
Stenotrophomonas maltophilia	14,874	3749
Yersinia*	**1374**	**2249**
Yersinia intermedia	1374	2249
Not identified	**808**	**17,496**
Species richness	**16**	
Yeast	**80**	**42**
Candida boidinii		3.5
Candida norvegica	50	38
Candida zeylanoides	8.4	
Geotrichum silvicola	18	
Yarrowia lipolytica	4.2	
Other fungi	**6.1**	**18**
Cladosporium herbarum		8.9
Scedosporium apiospermum	6.1	8.9

*Gram-negative species. ** grow at 7 °C;

The following genera or species belong to group 2 bacteria according to the European directive: *Enterococcus* spp., *Klebsiella oxytoca*, *Yersinia* spp., and *Proteus vulgaris*. *Scedosporium apiospermum* belongs to group 2 fungi. Group 2 biological agent means one that can cause human disease and might be a hazard to workers; it is unlikely to spread to the community; there is usually effective prophylaxis or treatment available (Directive 89/391/EEC, 2000). *Escherichia coli* belongs to Group 2 or 3 bacteria. Group 3 bacteria are bacteria that can cause severe human disease and present a serious hazard to workers. According to the British Health and Safety Executive (Health and Safety Executive, 2013): *Bacillus cereus*, *Corynebacterium* spp., *Enterobacter* spp., *Enterococcus* spp., *Klebsiella oxytoca, Proteus vulgaris,* and *Yersinia* spp. belong to group 2 bacteria; *Candida* spp., *Scedosporium apiospermum* and *Geotrichum* spp. to group 2 fungi. Group 2 organisms can cause human disease and may be a hazard to employees; it is unlikely to spread to the community and there is usually effective prophylaxis or treatment available. In this list *Escherichia coli* also belongs to Group 2 or 3 bacteria. In V1 *Stenotrophomonas maltophilia* was found in the highest concentration. *Stenotrophomonas maltophilia* is an important opportunistic pathogen in debilitated hosts. It has the ability to colonise the epithelial cells

of the respiratory-tract and can cause blood-stream infections and pneumonia in immunosuppressed patients. Management of infection is hampered by high-level intrinsic resistance to many antibiotic classes and the increasing occurrence of acquired resistance to the first-line drug co-trimoxazole (Looney *et al*., 2009). *S. maltophilia* was also found in high concentrations in the V2 sample; however *Shewanella baltica* was found in a slightly higher concentration in the V2 sample. *Shewanella baltica* is a H_2S producing bacterium not recognized as a human pathogen. *Raoultella ornithinolytica* was found in high concentrations in V1 and V2, and this species has caused infections in e.g. a diabetic foot lesion (Solak *et al*., 2011). *Hafnia alvei* was also found in high concentrations – especially in V2, this species has caused community as well as nosocomial infections (Ramos & Damaso, 2000). *Klebsiella oxytoca found in V2 has been associated with outbreaks of Klebsiella oxytoca* infections at hospitals, and the source of exposure was handwashing sinks (Lowe *et al.*, 2012).

Table 2. Bacterial and fungal species in air samples (CFU/m^3) from a drilling waste treatment plant.

Bacterium	**L1 -1**	**L1-2**	**L1-3**	**L2-1**	**L2-2**	**L2-3**
Total bacteria	**423**	**351**	**30**	**636**	**461**	**186**
Arthrobacter flavus				15		
Bacillus cereus	14			15		
Dermacoccus				15		
Dietzia natronolimnaea[a)]				15		
Kocuria palustris		22				
Micrococcus luteus	56	22	15	182	17	124
Rhodococcus fascians	353	307	15	394	444	62
Total fungi	**257**	**211**	**502**	**336**	**168**	**160**
Cladosporium herbarum	91			92	42	
Penicillium glabrum			386			
Thanatephorus cucumeris	15					
Unidentified fungi	**151**	**211**	**116**	**244**	**126**	**160**

CFU= Colony forming units. [a)]Alkaliphilic

Perspectives

High concentrations of Gram-negative bacteria were found in the bulk samples. Gram-negative bacteria are of special interest because they produce endotoxin, which is a strong inflammogen, but also because many Gram-negative bacteria can cause infections in weakened people, and some also in healthy people, and are often resistant to antibiotics. It will be relevant to get knowledge on whether the found bacteria are resistant to antibiotics. Air samples sampled during one working day were analyzed for bacterial and fungal species. As a) high concentrations of bacteria were found in bulk samples, b) several of the found bacteria and fungi are opportunistic pathogens, c) some are categorized as group 2 microorganisms, and as d) the concentration of airborne bacteria was elevated it would be relevant to study the potential aerosolisation of bacteria and exposure to bacteria during several working days. Some bacteria might die during the air sampling, thus it would be relevant to use different sampling equipment with different advantages.

Note

It should be noted that the methods for identification of especially bacteria has developed significantly the last 3-7 years, and some bacteria are re-classified and some bacteria in older studies might not have been identified correctly. For fungi the methods for identification has also developed significantly through the last years, and in most studies about occupational exposure fungi are not identified or only identified to genus level.

References

Adelowo,O.O., Alagbe,S.O., Ayandele,A.A., 2006. Time-dependent stability of used engine oil degradation by cultures of Pseudomonas fragi and Achromobacter aerogenes. African Journal of Biotechnology 5, 2476.

An,D., Brown,D., Chatterjee,I., Dong,X., Ramos-Padron,E., Wilson,S., Bordenave,S., Caffrey,S.M., Gieg,L.M., Sensen,C.W., 2013. Microbial community and potential functional gene diversity involved in anaerobic hydrocarbon degradation and methanogenesis in an oil sands tailings pond. Genome 56, 612-618.

Dieckmann,R., Graeber,I., Kaesler,I., Szewzyk,U., Von D+Âhren,H., 2005. Rapid screening and dereplication of bacterial isolates from marine sponges of the Sula Ridge by Intact-Cell-MALDI-TOF mass spectrometry (ICM-MS). Appl Microbiol Biotechnol 67, 539-548.

Directive 89/391/EEC, 2000. DIRECTIVE 2000/54/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 September2000 on the protection of workers from risks related to exposure to biological agents at work (seventh individual directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EEC). Official Journal of the European Communities L 262/31.

Dunn,R.R., Fierer,N., Henley,J.B., Leff,J.W., Menninger,H.L., 2013. Home life: factors structuring the bacterial diversity found within and between homes. PloS one doi: 10.1371/journal.pone.0064133.

Emami,K., Askari,V., Ullrich,M., Mohinudeen,K., Anil,A.C., Khandeparker,L., Burgess,J.G., Mesbahi,E., 2012. Characterization of bacteria in ballast water using MALDI-TOF mass spectrometry. PloS one 7, e38515.

Frankel,M., Beko,G., Timm,M., Gustavsen,S., Hansen,E.W., Madsen,A.M., 2012. Seasonal variation of indoor microbial exposures and their relations to temperature, relative humidity and air exchange rates. Applied and Environmental Microbiology 78, 8289-8297.

Gilbert,Y., Veillette,M., M+®riaux,A., Lavoie,J., Cormier,Y., Duchaine,C., 2010. Metalworking fluid-related aerosols in machining plants. Journal of Occupational and Environmental Hygiene 7, 280-289.

Harries,M.J., Lear,J.T., 2004. Occupational skin infections. Occup Med 54, 441-449.

Health and Safety Executive2013. The Approved List of biological agents Advisory Committee on Dangerous Pathogens.

Jo,W.K., Lee,J.H., 2008. Airborne fungal and bacterial levels associated with the use of automobile air conditioners or heaters, room air conditioners, and humidifiers. Archives of environmental & occupational health 63, 101-107.

Knudsen,S.M., Gunnarsen,L., Madsen,A.M., 2017. Airborne fungal species associated with mouldy and non-mouldy buildingsGÇôeffects of air change rates, humidity, and air velocity. Building and Environment.

Lauber,C.L., Hamady,M., Knight,R., Fierer,N., 2009. Pyrosequencing-based assessment of soil pH as a predictor of soil bacterial community structure at the continental scale. Appl Environ Microbiol 75, 5111-5120.

Looney,W.J., Narita,M., Mühlemann,K., 2009. Stenotrophomonas maltophilia: an emerging opportunist human pathogen. The Lancet infectious diseases 9, 312-323.

Lowe,C., Willey,B., OGÇÖShaughnessy,A., Lee,W., Lum,M., Pike,K., Larocque,C., Dedier,H., Dales,L., Moore,C., 2012. Outbreak of extended-spectrum +¦-lactamaseGÇôproducing Klebsiella oxytoca infections associated with contaminated handwashing sinks. Emerging infectious diseases 18, 1242.

Madsen,A.M., Alwan,T., Ørberg,A., Uhrbrand,K., Jørgensen,M.B., 2016. Waste workers´ exposure to airborne fungal and bacterial species in the truck cab and during waste collection . Ann Occup Hyg oi:10.1093/annhyg/mew021.

Madsen,A.M., Zervas,A., Tendal,K., Nielsen,J.L., 2015. Microbial diversity in bioaerosol samples causing ODTS compared to reference bioaerosol samples as measured using Illumina sequencing and MALDI-TOF. Environ Res 140, 255-267.

Mergaert,J., Verhelst,A.N., Cnockaert,M.C., Tan,T.L., Swings,J., 2001. Characterization of Facultative Oligotrophic Bacteriafrom Polar Seas by Analysis of their Fatty Acidsand 16S rDNA Sequences. System Appl Microbiol 24, 98-107.

Miteva,V.I., Sheridan,P.P., Brenchley,J.E., 2004. Phylogenetic and physiological diversity of microorganisms isolated from a deep Greenland glacier ice core. Appl Environ Microbiol 70, 202-213.

Narciso-da-Rocha,C., Vaz-Moreira,I., Svensson-Stadler,L., Moore,E.R., Manaia,C.l.M., 2013. Diversity and antibiotic resistance of Acinetobacter spp. in water from the source to the tap. Appl Microbiol Biotechnol 97, 329-340.

Neufeld,J.D., Mohn,W.W., 2005. Unexpectedly high bacterial diversity in arctic tundra relative to boreal forest soils, revealed by serial analysis of ribosomal sequence tags. Appl Environ Microbiol 71, 5710-5718.

Pakarinen,J., Hyvarinen,A., Salkinoja-Salonen,M., Laitinen,S., Nevalainen,A., Makela,M.J., Haahtela,T., von,H.L., 2008. Predominance of Gram-positive bacteria in house dust in the low-allergy risk Russian Karelia. Environ Microbiol. 10, 3317-3325.

Perkins,S.D., Angenent,L.T., 2010. Potential pathogenic bacteria in metalworking fluids and aerosols from a machining facility. FEMS microbiology ecology 74, 643-654.

Podschun,R., Pietsch,S., H+Âller,C., Ullmann,U., 2001. Incidence of Klebsiella species in surface waters and their expression of virulence factors. Appl Environ Microbiol 67, 3325-3327.

Ramos,A., Damaso,D., 2000. Extraintestinal infection due to Hafnia alvei. European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases 19, 708-710.

Shin,S.H., Um,Y., Beak,J.H., Kim,S., Lee,S., Oh,M.K., Kim,Y.R., Lee,J., Yang,K.S., 2013. Complete genome sequence of Raoultella ornithinolytica strain B6, a 2, 3-butanediol-producing bacterium isolated from oil-contaminated soil. Genome announcements 1, e00395-13.

Solak,Y., Gül,E.E., Atalay,H., Genc,N., Tonbul,H.Z., 2011. A rare human infection of Raoultella ornithinolytica in a diabetic foot lesion. Annals of Saudi medicine.

Stafsnes,M.H., Dybwad,M., Brunsvik,A., Bruheim,P., 2013. Large scale MALDI-TOF MS based taxa identification to identify novel pigment producers in a marine bacterial culture collection. Antonie van Leeuwenhoek 103, 603-615.

Uhrbrand,K., Schultz,A.C., Koivisto,A.J., Nielsen,U., Madsen,A.M., 2017. Assessment of airborne bacteria and noroviruses in air emission from a new highly-advanced hospital wastewater treatment plant. Water Res 112, 110-119.

Vogel,B.F., Venkateswaran,K., Satomi,M., Gram,L., 2005. Identification of Shewanella baltica as the most important H2S-producing species during iced storage of Danish marine fish. Appl Environ Microbiol 71, 6689-6697.

Wang,L., Chi,Z., Yue,L., Chi,Z., Zhang,D., 2008. Occurrence and diversity of Candida genus in marine environments. Journal of Ocean University of China (English Edition) 7, 416-420.

Wiedmann-al-Ahmad,M., Tichy,H.V., Schön,G., 1994. Characterization of Acinetobacter type strains and isolates obtained from wastewater treatment plants by PCR fingerprinting. Appl Environ Microbiol 60, 4066-4071.

You,S.J., Tseng,D.H., Ou,S.H., Chang,W.K., 2007. Performance and microbial diversity of a membrane bioreactor treating real textile dyeing wastewater. Environmental technology 28, 935-941.

Ziemke,F., Höfle,M.G., Lalucat,J., Rossell+Â-Mora,R., 1998. Reclassification of Shewanella putrefaciens Owen's genomic group II as Shewanella baltica sp. nov. International journal of systematic and evolutionary microbiology 48, 179-186.

Zweifel,U.L., Hagstrom,A., 1995. Total counts of marine bacteria include a large fraction of non-nucleoid-containing bacteria (ghosts). Appl Environ Microbiol 61, 2180-2185.