

6EM16019
Hermann Þórðarson
Guðjón Atli Auðunsson
Wojciech Sasinowski

Mæling á PAH- og PCDD/F-efnum í ræstilofti kerskála Norðuráls á Grundartanga 2016

Efnagreiningar
Nýsköpunarmiðstöð Íslands
Mars 2017

Ágrip

Mældir voru fjölarómatísk vetniskolefni (PAH) og fjöklóruð díbensódíoxín og fúrön (PCDD/PCDF) í ræstilofti kerskála álvers Norðuráls á Grundartanga í ágúst og nóvember, 2016.

Í heildina voru mældar tvær mæliraðir af PAH efnum með svokölluðum XAD túbum á tveimur mismunandi stöðum á þaki kerskálanna (D91-130 og B31-60) og svo hvorttveggja PAH og PCDD/PCDF efni í tveimur settum af svokölluðum PUF hólkum á sömu stöðum.

PAH, XAD túbur ágúst

Þessir tveir staðir eru nokkuð mismunandi og töluvert hærra gildi greinast á síðari staðnum, B31-60. Á fyrri staðnum D91-130 greinast eingöngu tiltölulega meinlítill PAH efni. Á síðari staðnum greinast mælanleg gildi í flestum efnispáttum, þar á meðal bensó(a)þýren (B(a)P) í fjórum túbum af sex og að meðaltali 9 ng/m³ í útblæstrinum á þeim stað. Meðaltal greinanlegra PAH efna alls í mæliröðunum tveimur eru 44 ng/m³ – 400 ng/m³ eftir staðsetningu.

PCDD/PCDF og PAH, PUF hólkar nóvember

Heildarjafngildi PCDD/F mælist á bilinu 0,16-0,29 pg/m³ á D91-130, en 0,47-0,79 pg/m³ á B31-60.

B(a)P mælist á bilinu 0,49-2,15 ng/m³. Greinanleg PAH efni alls eru á bilinu 22-87 ng/m³.

Efnisyfirlit

Ágrip.....	2
Efnisyfirlit	3
Inngangur	4
Framkvæmd	4
Niðurstöður	5
VIÐAUKI – Mæligögn	8

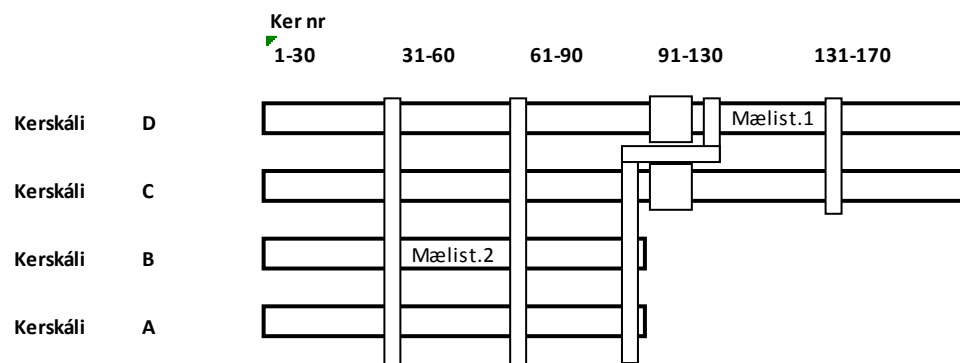
Inngangur

Dagana 22.-24.8, 2016 var safnað sýnum af PAH-16 í útblæstri frá rjáfri kerskála á svokallaða XAD-safnnetju í glertúbur frá Supelco, ORBO 43, sem ætluð er til þeirra nota. Þá var sýnum af PCDD/PCDF efnum safnað á PUF hólka einnig frá Supelco, ORBO 2000, í útblæstrinum dagana 1-10.11. og 16.-22.11.2016. Í þessum sömu hólkum voru einnig mæld PAH efni.

Framkvæmd

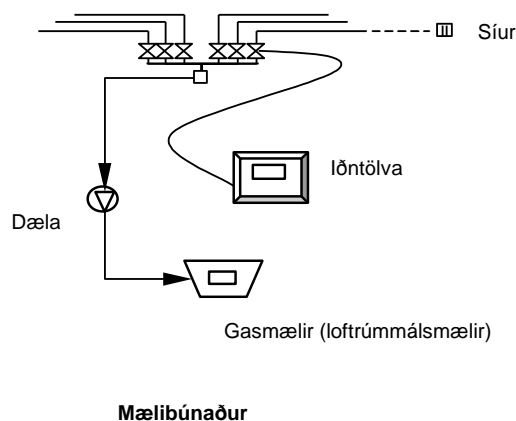
Búnaður og sýnataka- XAD safntúbur fyrir PAH mælingu

Settur var upp safnbúnaður í rjáfri kerskála Norðuráls fyrir sýnatöku úr útstreymi frá kerskálum. Í hverri mæliröð voru 6 tvöfaldar safntúbur úr gleri og tvær blanktúbur. Búnaði var komið fyrir í rjáfri eða mænisopi kerskála og náði yfir um 170 m bil á mæniásnum. Bil á milli sía var um 30 m og síurnar voru hengdar niður um opið. Sýnatöku var þannig háttað að sögið var í 10 mín. í gegnum hverja safntúbu á hverri klukkustund. Sýnataka var keyrð að jafnaði sólarhring á hverri mæliröð og alls voru teknar 2 nothæfar síuraðir á tímabilinu á tveim stöðum, sbr. mynd.



Mynd 1. Mælistaðir

Sýnatökubúnaður samanstendur af kvörðuðum gasmæli, loftdælu og iðntölvu sem stjórnar sýnatöku í gegnum 6 innganga/safntúbur. Forritun iðntölvunnar er einföld, skipt er stöðugt á milli innganga á 10 mínútna fresti. Með 6 inngöngum þýðir þetta að síað er í 10 mín. í gegnum hverja túbu á hverri klst. eins og fram kom hér ofar. Safnað er alls um 2-3 m³ eða um 300-500 L í hverja túbu í sólarhring eða tæpum 2 L/mín með þessum hætti.



Mynd 2. Uppstilling búnaðar

Túbur

Á hverjum sýnatökupunkti voru hafðar tvær glertúbur í röð, sú síðari til að sjá hvort fyrri túba mettast og tryggja sýnatöku. Alls eru þá 12 túbur sem greina þarf í á hvorum stað, samtals 24 á stöðunum tveimur auk blanktúba, sem hengdar eru opnar á sömu stöðum.

Greining

Greining er gerð hjá Eurofins GmbH, Þýskalandi.

Útreikningar

Heildarloftmagnið sem dregið er alls í gegnum túburnar í hverri keyrslu er mælt með gasmæli. Þrýstifall í sýnatökulögninni er svolítið enda lengsta leið sýnis frá dælu um 70 m. Munur er því á loftmagni frá síunum sem voru lengst frá loftdælunni og þeim sem voru nær og er leiðrétt fyrir þessu í útreikningi. Hins vegar getur verið einhver munur sem ekki er leiðrétt fyrir og reiknað með að sé smávægilegur, enda hefur hann ekki áhrif á meðaltal né heildarniðurstöðu. Loftmagn sem dregið var í gegnum hverja síu er þá reiknað svo

$$V_i = V_{\text{tot}} \times b_i/C$$

þar sem b_i/C er leiðréttingarstuðull fyrir síur eftir fjarlægð frá dælubúnaði (og $\sum_{i=1-6} b_i/C = 1$). Styrkur efnisþáttar í $\mu\text{g}/\text{m}^3$ eða mg/m^3 reiknast síðan

$$c = (m - m_{bl})/V_i .$$

Búnaður og sýnataka- PUF safnhólkur fyrir PCDD/PCDF ásamt PAH mælingu

Búnaður í þessari sýnatöku er heldur einfaldari, safnað er í gegnum hólka sem komið er fyrir í rjáfri og stýrðu loftrúmmáli safnað með dælu og rúmmál mælt með kvörðuðum gasmæli. Hægt er að safna mun stærra sýni og alls var safnað um 200-280 m³ í hverjum safnpunkti í alls 4 hólka sem staðsettir voru á sömu tveimur sýnatökustöðum og fyrri söfnun fyrir PAH efnin. Söfnun var samfelld og gerð í 7-10 daga.

Niðurstöður PAH, XAD túbur

Meðaltöl fyrir alla mæliþætti þeirra tveggja mæliraða sem teknar voru má sjá hér að neðan (tafla 1 og 2).

Tafla 1. Mælingar í XAD túbum, staðsetning 1, D91-130

Merking	133132 1	133134 2	133136 3	133138 4	133140 5	133142 6	133145
Rúmmál (20°C, 1 atm), m3	0,343	0,377	0,412	0,412	0,377	0,343	
Dags. upphaf	22.8.2016	22.8.2016	22.8.2016	22.8.2016	22.8.2016	22.8.2016	
Dags. lok	23.8.2016	23.8.2016	23.8.2016	23.8.2016	23.8.2016	23.8.2016	
							Blankur ígi
	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3
Naphthalene	<101	<92	<84	<84	<92	<101	<90
Acenaphthylene	<6	<5	<5	<5	<5	<6	<5
Acenaphthene	<30	<27	<25	<25	<27	<30	<25
Fluorene	25	12	16	<10	72	37	<10
Phenanthrene	20	<16	15	15	19	24	<15
Anthracene	<6	<5	<5	<5	<5	<6	<5
Fluoranthene	<6	<5	<5	<5	<5	6	<5
Pyrene	<12	<11	<10	<10	<11	<12	<10
Benz(a)anthracene	<6	<5	<5	<5	<5	<6	<5
Chrysene	<6	<5	<5	<5	<5	<6	<5
Benzo(b/j)fluoranthene	<6	<5	<5	<5	<5	<6	<5
Benzo(k)fluoranthene	<6	<5	<5	<5	<5	<6	<5
Benzo(a)pyrene	<6	<5	<5	<5	<5	<6	<5
Dibenz(a,h)anthracene	<6	<5	<5	<5	<5	<6	<5
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	<6	<5	<5	<5	<5	<6	<5
Benzo(ghi)perylene	<6	<5	<5	<5	<5	<6	<5
Alls 16 EPA-PAHs utan LOQ	46	12	31	15	92	68	ND
Alls 16 EPA-PAHs með LOQ	253	217	204	198	280	269	<200

Tafla 2. Mælingar í XAD túbum, staðsetning 2, B30-60

Merking	133146 7	133148 8	133150 9	133152 10	133154 20	133156 21	133158
Rúmmál (20°C, 1 atm), m3	0,402	0,442	0,482	0,482	0,442	0,402	
Dags. upphaf	23.8.2016	23.8.2016	23.8.2016	23.8.2016	23.8.2016	23.8.2016	
Dags. lok	24.8.2016	24.8.2016	24.8.2016	24.8.2016	24.8.2016	24.8.2016	
ildi							Blankur ígi
	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3	ng/m3
Naphthalene	<71	<78	<86	<71	<78	89	<80
Acenaphthylene	9	9	9	7	8	17	<5
Acenaphthene	<21	25	149	<21	<23	<25	<25
Fluorene	77	98	54	77	99	97	<10
Phenanthrene	65	107	261	39	<14	87	<15
Anthracene	7	12	43	<4	<5	8	<5
Fluoranthene	33	57	189	11	7	25	<5
Pyrene	29	41	134	9	<9	21	<10
Benz(a)anthracene	11	19	57	<4	<5	8	<5
Chrysene	10	16	48	<4	<5	7	<5
Benzo(b/j)fluoranthene	15	20	47	6	<5	10	<5
Benzo(k)fluoranthene	<4	5	16	<4	<5	<5	<5
Benzo(a)pyrene	8	7	23	<4	<5	6	<5
Dibenz(a,h)anthracene	<4	<5	<5	<4	<5	<5	<5
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	8	8	13	<4	<5	<5	<5
Benzo(ghi)perylene	8	10	12	<4	<5	<5	<5
Alls 16 EPA-PAHs utan LOQ	279	432	1058	148	114	375	ND
Alls 16 EPA-PAHs með LOQ	379	514	1149	275	279	420	<200

Þessir tveir staðir eru nokkuð mismunandi og töluvert hærra gildi greinast á síðari staðnum, B31-60. Á fyrri staðnum D91-130 greinast eingöngu tiltölulega meínlítill PAH efni. Á síðari staðnum B31-60 greinast mælanleg gildi í flestum efnispáttum, þar á meðal bensó(a)þýren (B(a)P) í fjórum túbum af sex og að meðaltali 9 ng/m^3 í útblæstrinum á þeim stað. Meðaltal greinanlegra PAH efna alls í mæliröðunum tveimur eru $44 \text{ ng/m}^3 - 400 \text{ ng/m}^3$ eftir staðsetningu.

Niðurstöður PCDD/PCDF og PAH, PUF hólkur

Meðaltöl fyrir alla mæliþætti þeirra 4 sýna sem teknar voru á sömu mælistöðum má sjá hér að neðan (tafla 3).

Merking	D-HV - 136446	D-V - 136447	B-HV - 136448	B-V - 136449
Rúmmál (20°C, 1 atm), m ³	279,8	197,3	273,3	278,6
Staður	D91-130	D91-130	B31-60	B31-60
Dags.	1.-7.11.2016	1.-3.11.2016	16.-22.11.2016	16.-22.11.2016
		7-10.11.2016		
	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³
WHO (2005) PCDD/Fs TEQ LB	0,29	0,16	0,80	0,48
WHO (2005) PCDD/Fs TEQ MB	0,29	0,16	0,79	0,47
WHO (2005) PCDD/Fs TEQ UB	0,29	0,16	0,79	0,47
	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
Naphthalene	0,31	0,49	0,63	0,46
Acenaphthylene	<0,036	<0,051	0,10	0,12
Acenaphthene	0,29	0,45	0,87	2,48
Fluorene	0,30	0,52	0,84	1,13
Phenanthrene	4,68	5,07	11,27	16,94
Anthracene	0,34	0,32	0,88	1,43
Fluoranthene	7,36	5,17	16,25	22,94
Pyrene	3,93	2,96	9,04	12,82
Benz(a)anthracene	2,25	1,34	4,72	6,03
Chrysene	2,80	1,66	5,27	6,32
Benzo(b/j)fluoranthene	3,40	1,78	6,15	7,14
Benzo(k)fluoranthene	0,93	0,48	1,71	2,06
Benzo(a)pyrene	0,85	0,49	1,84	2,15
Dibenz(a,h)anthracene	0,29	0,12	0,56	0,60
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1,09	0,60	2,11	2,45
Benzo(ghi)perylene	0,96	0,60	1,86	2,03
Alls 16 EPA-PAHs utan LOQ	29,7	22,0	64,0	87,2
Alls 16 EPA-PAHs með LOQ	29,8	22,0	64,0	87,2

Eins og í fyrri mælingu eru mæligildi heldur hærra á síðari staðnum B31-60. Heildarjafngildi PCDD/F mælist á bilinu $0,16-0,29 \text{ pg/m}^3$ á D91-130, en $0,47-0,79 \text{ pg/m}^3$ á B31-60.

Mæligildi PAH efna fylgja svipuðu mynstri og mælast um tvöfalt til fjórfalt hærra á síðari staðnum. Þar sem sýnið er miklu stærra en hægt er að taka á XAD túburnar verða greiningarmörk miklum mun betri. B(a)P mælist á bilinu $0,49-2,15 \text{ ng/m}^3$. Greinanleg PAH efni alls eru á bilinu $22-87 \text{ ng/m}^3$.

Nokkur munur gæti virst á þessum tveimur gerðum mælinga, þ.e. á XAD túbun og PUF hólk, en rétt er að taka fram að munurinn á aðstæðum við sýnatöku var verulegur. Þegar sýni voru tekin á XAD túburnar í ágúst var allheitt í veðri, raunar með heitari dögum þessa sumars og um 15°C útihitastig en sýnasöfnunin á PUF hólka var gerð í nóvember og orðið svalt, hitastig á

Því tímabili var $-3 - 10^{\circ}\text{C}$ og um 3°C að meðaltali. Gera má ráð fyrir að verulega muni í loftskiptum kerskála vegna þessa hitastigsmunar og má hugsanlega ætla að sæmileg mynd fái af dreifingu gilda sem geta orðið vegna mismikils loftstreymis í kerskálunum.

VIÐAUKI – Mæligögn

Norðurl mælingar á ræstilofti											
										Tip:	3,7 mm
Staðsetning	D91-130										
Málm nr. 1	Dags.	Kl.				Gasmælir (m ³)	kv. St	0,91			
Upphaf	22.8.2016	13:52				v0 (m ³)	17234,144				
Lok	23.8.2016	11:32				v1 (m ³)	17236,752				
Staðsetning			1	2	3	4	5	6	Bl1.	Bl2.	
Sía nr.			6 - 1st	5 - 1st	4 - 1st	3 - 1st	2 - 1st	1 - 1st	26 - blank	25 - blank	
			133142	133140	133138	133136	133134	133132	133145	133144	
			6 - 2nd	5 - 2nd	4 - 2nd	3 - 2nd	2 - 2nd	1 - 2nd			
			133143	133141	133139	133137	133135	133133			
			l	m	s	s	m	l			
V (m ³)	2,373	2,373	0,360	0,396	0,432	0,432	0,396	0,360	0,396	0,396	
V (m ³ , 20°C, 1 atm)			0,343	0,377	0,412	0,412	0,377	0,343	0,377	0,377	
Tími alls (klst)	21,7 ca.										
Tími per síu (mín)			216,65	216,65	216,65	216,65	216,65	216,65			
V (L/mín)			1,7	1,8	2,0	2,0	1,8	1,7			
	1	2	Meðaltal								
Sýnatökuhitastig	37,9	37,2	37,6								
Hitast. mælíbúnaðar	30,8	34,4	32,6								

Norðurl mælingar á ræstilofti											
										Tip:	3,7 mm
Staðsetning	B31-60										
Staður nr. 2	Dags.	Kl.				Gasmælir (m ³)	kv. St	0,91			
Upphaf	23.8.2016	14:07				v0 (m ³)	17236,752				
Lok	24.8.2016	12:06				v1 (m ³)	17239,876				
Staðsetning			1	2	3	4	5	6	Bl1.	Bl2.	
Sía nr.			21 - 1st	20 - 1st	10 - 1st	7 - 1st	8 - 1st	9 - 1st	28 - blank	27 - blank	
			133156	133154	133152	133146	133148	133150	133159	133158	
			21 - 2nd	20 - 2nd	10 - 2nd	7 - 2nd	8 - 2nd	9 - 2nd			
			133157	133155	133153	133147	133149	133151			
			l	m	s	s	m	l			
V (m ³)	2,843	2,843	0,431	0,474	0,517	0,517	0,474	0,431	0,474	0,474	
V (m ³ , 20°C, 1 atm)			0,402	0,442	0,482	0,482	0,442	0,402	0,442	0,442	
Tími alls (klst)	22,0 ca.										
Tími per síu (mín)			219,8	219,8	219,8	219,8	219,8	219,8			
V (L/mín)			2,0	2,2	2,4	2,4	2,2	2,0			
	1	2	Meðaltal								
Sýnatökuhitastig	45,4	40,7	43,1								
Hitast. mælíbúnaðar	36,8	44,8	40,8								

Roof Norðurál PUF							
Sample:	D-HV - 136446	D-V - 136447	B-HV - 136448	B-V - 136449			
Volume (m3):							
Start	21272,4127	18852,4481	21568,8929	19054,4239			
Finish	21551,5887	19054,4232	21840,4796	19336,5353			
Total	284,2012	200,9652	276,4753	280,7008		HV	1,018
						V	0,995
Run time (h):	146,82	99,52	142,01	141,5			
Roof - Incoming temp (°C):							
Start	23,4	25,1	25,5	25,1			
Finish	31,8	26,1	25,4	24,6			
Volume meter temp (°C):							
Start	18,6	19,5	16,7	13,9			
Finish	30,6	31,4	30,2	30,6			
Speed:	1,9	2,0	1,9	2,0			
l/min	32,3	33,7	32,4	33,1			