

NILU OR: 27/91

NILU OR : 27/91
REFERANSE : O-91037
DATO : APRIL 1991
ISBN : 82-425-0247-1

Målinger av hydrogen- cyanid rundt oljeraffineriet på Mongstad i mars 1991

Trond Bøhler

INNHOOLD

| | Side |
|--------------------------------------|------|
| SAMMENDRAG | 2 |
| 1 INNLEDNING | 3 |
| 2 MÅLEPROGRAM OG ANALYSEMETODE | 3 |
| 3 VINDFORHOLD..... | 5 |
| 4 ANALYSERESULTATER..... | 6 |
| 5 DISKUSJON OG KONKLUSJONER..... | 7 |
| 6 REFERANSER..... | 9 |

SAMMENDRAG

Norsk institutt for luftforskning (NILU) har på oppdrag fra Statoil utført målinger av hydrogencyanid rundt oljeraffineriet på Mongstad. Målingene ble utført i perioden 19. -24. mars med samtidig innsamling på fire stasjoner av tre prøver pr. døgn. Analysene ble utført av SINTEF, avdeling for teknisk kjemi.

Vindmålinger utført av Statoil på det gamle administrasjonsbygget nede ved raffineriet er bearbeidet for å vurdere forekomst av vind mot de fire målestedene i måleperioden. Lokaliseringen av vindsensoren gir at vind mellom nordvest og nordnordøst (300° - 30°) trolig vil være influert av bygningsstrukturene på raffineriet.

Resultatet av målingene ga verdier av cyanid over deteksjonsgrensen på ca. $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i ca 60% av tiden totalt for alle stasjonene. Målestedet Hope, ca. 3 km syd for raffineriet, hadde oftest verdier over deteksjonsgrensen. Konsentrasjonene var som oftest lave, og nær deteksjonsgrensen. De høyeste konsentrasjonene av hydrogencyanid som ble målt på stasjonene var fra $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ til $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ midlet over åtte timer.

Forekomst av vindretning i disse periodene gir at det kan ha forekommet maksimale timesverdier av hydrogencyanid på 3-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ved å benytte typiske verdier for forholdstall mellom timesverdier og kortvarige konsentrasjoner, gir dette at det på målestedet kan ha forekommet cyanidkonsentrasjoner med noen få minutters varighet på 30-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Administrativ norm for arbeidsatmosfære for hydrogencyanid er $5 \text{ mg}/\text{m}^3$. Det er vanlig å bruke 1/30 av denne normen som retningslinje for uteluft for timesmiddel. De estimerte maksimale timesverdiene på målestedene i denne korte måleperioden er ca. 2-3% av forslag til retningslinje for uteluft og langt under lukteterskelen.

MÅLINGER AV HYDROGENCYANID RUNDT OLJERAFFINERIET PÅ MONGSTAD I MARS 1991

1 INNLEDNING

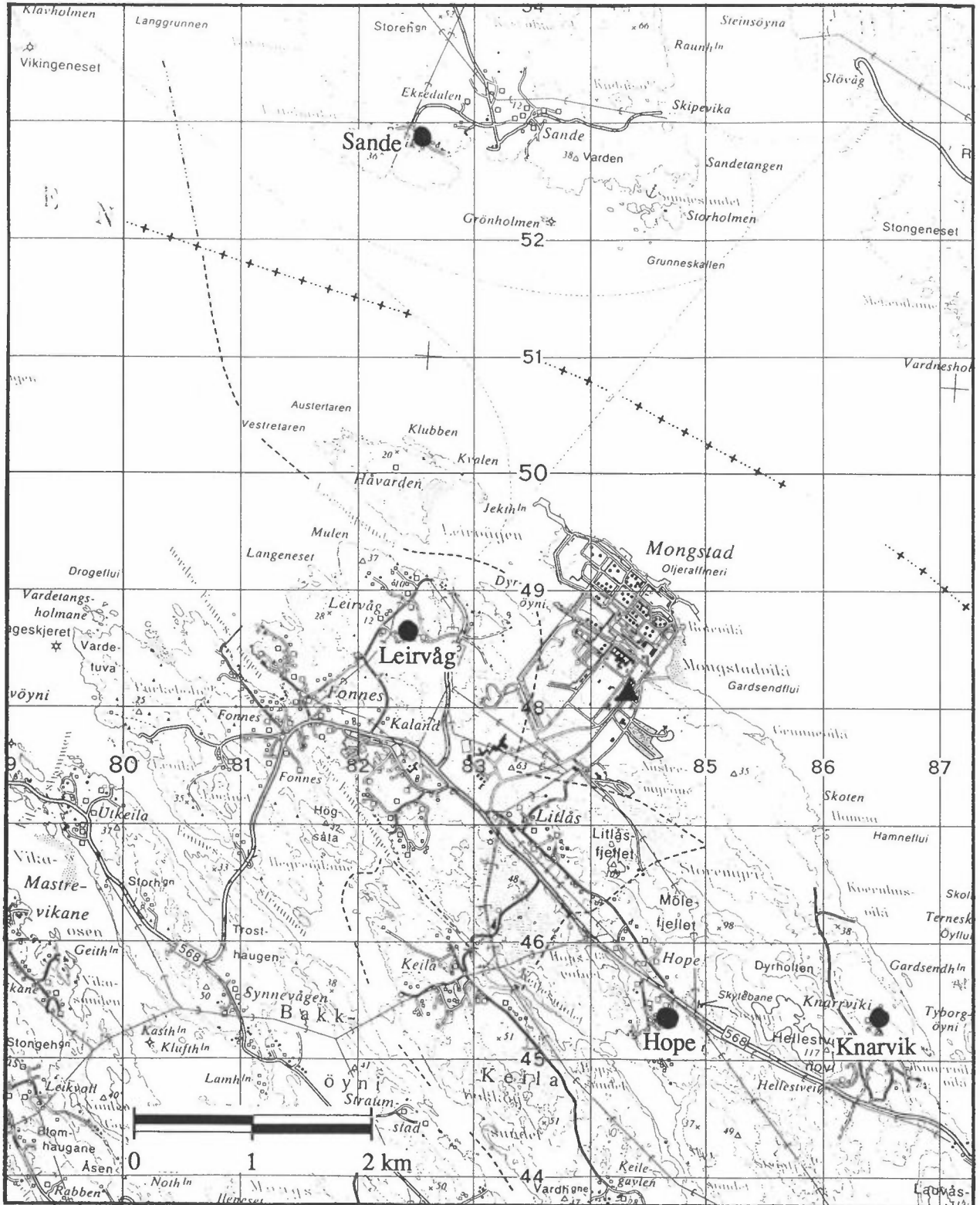
Norsk institutt for luftforskning (NILU) har utført på kort varsel målinger av hydrogencyanid i omgivelsene rundt oljeraffineriet på Mongstad. Målingene ble utført samtidig på fire målestasjoner i perioden 19. - 28. mars 1991. Analysene ble utført av Avd. for teknisk kjemi ved SINTEF.

2 MÅLEPROGRAM OG ANALYSEMETODER

Ved bruk av tidligere erfaring fra NILUs måleprogram rundt raffineriet og lokale henvendelser, ble målestedene Knarvik, Hope, Leirvåg og Sande valgt (se figur 1). Stasjonene er plassert i avstanden 1.5 - 4 km fra raffineriet og dekker vindretningene syd-sydøst, øst, nordvest og nord.

Prøvetakingen ble utført i samsvar med en metode fra National Institute of Occupational Health and Safety, USA (NIOSH P&CAM 116).

Hydrogencyanid samles opp ved å boble luften gjennom en løsning av 0.1M NaOH med en flow på 2.5 l/min. Det ble benyttet en 100 ml absorpsjonsløsning og en prøvetakingsperiode på åtte timer, dvs ca. 1 m³ luft ble boblet igjennom løsningen. Prøvene ble analysert av SINTEF, avd. for teknisk kjemi ved bruk av Norsk Standard 4736 for vannanalyse. Dette er en spektrofotometrisk metode. Deteksjonsgrensen for en analyse ble oppgitt av SINTEF til ca. 0.1 µg pr. prøve.



Figur 1: Lokalisering av vindmålinger og målesteder for cyanid.
▲: vindmålinger.

3 VINDFORHOLD

Statoil utfører vindmålinger på taket av den gamle administrasjonsbygningen nede ved raffineriet (se fig. 1). Vindsensoren er plassert på taket og vil være påvirket av raffineristrukturene for vinder mellom nordvest og nordøst ($300^\circ - 30^\circ$).

Vinddata fra Statoil for perioden 19. - 28. mars ble bearbejdet av NILU, og hovedvindretninger og vindstyrker for prøvetakingsperiodene er gitt i tabell 1. I vindretningskolonnene er det i tillegg til hovedvindretningen for hver åttetimers periode også angitt en brøk som beskriver hvor mange timer det har forekommet vind fra denne retningen. Vind fra øst, syd, vest og nord er henholdsvis 90° , 180° , 270° og 360° .

Tabell 1: Vindforhold i prøvetakingsperioden.

| Dato | Kl. | Vindstyrke (m/s) | Vindretning (Deg.) | Merknader |
|------|-------|------------------|--------------------|--------------------------------------|
| 19.3 | 16-24 | 7 | 230 7/8 | |
| 20.3 | 00-08 | 5 | 230 4/8, 340 3/8 | |
| 20.3 | 08-16 | 3 → 5 | 250 3/8 | varierende $215^\circ - 310^\circ$ |
| 20.3 | 16-24 | 4 | 215 3/8 | dreining fra $260^\circ - 150^\circ$ |
| 21.3 | 00-08 | 3 | 180 1/8 | varierende $150^\circ - 210^\circ$ |
| 21.3 | 08-16 | 5 | 320 1/8 | vindskift fra 180 - 270 - 350 |
| 21.3 | 16-24 | 6 | 340 6/8 | |
| 22.3 | 00-08 | 1,4 | 280 2/8, 340 5/8 | vindskift |
| 22.3 | 08-16 | 5 | 325 4/8 | |
| 22.3 | 16-24 | 6 → 0.5 | 340 3/8 | vindskift 290 - 345 - 110 |
| 23.3 | 00-08 | 2 | 190 3/8 | varierende $180^\circ - 195^\circ$ |
| 23.3 | 08-16 | 2 → 4 | 315 3/8 | vindskift 145 - 325 |
| 23.3 | 16-24 | 4 → 1 | 200 3/8 | vindskift 315 - 200 |
| 24.3 | 00-08 | 1 - 2 | 200 8/8 | konstant, feil? |
| 24.3 | 08-16 | 3 | 170 - 250 | variabel |
| 24.3 | 16-24 | 3.5 - 2 | 250 3/8 | varierende 250 - 190 |
| 25.3 | 00-08 | 2 | 190 4/8 | stabil |
| 25.3 | 08-16 | 4 - 1.0 - 4(3) | 170 2/8 | vindskift $145^\circ - 340^\circ$ |
| 25.3 | 16-24 | 2 | 305 6/8 | vindskift 310 - 200 |
| 26.3 | 00-08 | 3 | 185 8/8 | |
| 26.3 | 08-16 | 2 | 170 4/8 | vindskift 160 - 310 |
| 26.3 | 16-24 | 4 - 0.5-2(2.5) | 310 5/8 | vindskift 310 - 170 |
| 27.3 | 00-08 | 3 | 185 8/8 | |
| 27.3 | 08-16 | 2.5 | 170 7/8 | vindskift 270 |
| 27.3 | 16-24 | 3 | 330 7/8 | stabil retning |
| 28.3 | 00-08 | 4.5 | 330 8/8 | stabil retning |
| 28.3 | 08-16 | 3 - 7(5) | 310 6/8 | varierende 220 - 330 |

4 ANALYSERESULTATER

Prøvetakingen ble utført samtidig på fire stasjoner med tre prøver pr. dag. Resultatene av analysene utført av SINTEF, avd. for teknisk kjemi er gitt i tabell 2.

Tabell 2: Konsentrasjoner av hydrogencyanid ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) i luft ved Mongstad, mars 1991.

| Dato | Kl. | Knarvik | Hope | Leirvåg | Sande |
|------------------------------|-------|---------|-------|---------|-------|
| 19.3 | 16-24 | | | -0.1 | 0.08 |
| 20.3 | 00-08 | | | 0.29 | 0.15 |
| 20.3 | 08-16 | | 0.1 | -0.1 | -0.07 |
| 20.3 | 16-24 | -0.09 | 0.65 | -0.1 | -0.07 |
| 21.3 | 00-08 | 0.27 | 0.16 | -0.1 | -0.07 |
| 21.3 | 08-16 | -0.09 | -0.08 | 0.48 | -0.07 |
| 21.3 | 16-24 | -0.09 | 0.16 | -0.1 | 0.07 |
| 22.3 | 00-08 | 0.09 | 0.16 | -0.1 | |
| 22.3 | 08-16 | -0.09 | 0.16 | 0.38 | -0.07 |
| 22.3 | 16-24 | -0.09 | 0.08 | 0.19 | 0.07 |
| 23.3 | 00-08 | -0.09 | 0.33 | 0.1 | 0.07 |
| 23.3 | 08-16 | -0.09 | 0.24 | 0.1 | -0.07 |
| 23.3 | 16-24 | -0.09 | 0.24 | 0.19 | 0.29 |
| 24.3 | 00-08 | -0.09 | 0.25 | 0.1 | 0.07 |
| 24.3 | 08-16 | -0.09 | 0.08 | 0.1 | -0.07 |
| 24.3 | 16-24 | -0.1 | 0.32 | 0.1 | 0.07 |
| 25.3 | 00-08 | -0.1 | 0.24 | 0.2 | 0.07 |
| 25.3 | 08-16 | -0.1 | 0.16 | -0.1 | -0.07 |
| 25.3 | 16-24 | 0.1 | 0.39 | 0.1 | 0.07 |
| 26.3 | 00-08 | -0.1 | 0.23 | 0.1 | 0.07 |
| 26.3 | 08-16 | -0.1 | 0.32 | 0.3 | 0.29 |
| 26.3 | 16-24 | -0.1 | 0.25 | -0.1 | 0.15 |
| 27.3 | 00-08 | -0.1 | -0.08 | -0.1 | 0.07 |
| 27.3 | 08-16 | 0.58 | 0.16 | 0.2 | 0.22 |
| 27.3 | 16-24 | 0.30 | 0.92 | | |
| 28.3 | 00-08 | 0.39 | 0.17 | | |
| 28.3 | 08-16 | -0.1 | -0.08 | | |
| Antall prøver | | 24 | 25 | 24 | 23 |
| Over detek- sjongsgrensen | | 6 | 22 | 15 | 15 |
| Aritmetisk middel | | 0.07 | 0.23 | 0.12 | 0.08 |

I tabellen betyr negative tall konsentrasjoner under deteksjonsgrensen og tallverdien av tallet gir deteksjonsverdien. Denne varierer noe fra stasjon til stasjon p.g.a. forskjellig flow på instrumentene. Resultatene gav som oftest lave verdier nær deteksjonsgrensen. Den høyeste cyanidkonsentrasjon, $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$, forekom på Hope ca. 3 km syd for raffineriet 27. mars kl. 16-24. De høyeste konsentrasjonene på Knarvik, Leirvåg og Sande inntraff henholdsvis 27., 21. og 26. mars.

På Knarvik ble det kun registrert seks perioder over deteksjonsgrensen, mens det på Hope forekom målbare verdier i hele 22 av 25 perioder. Leirvåg og Sande målte begge verdier over deteksjonsgrensen i 15 perioder.

Ved å sammenholde dominerende vindretning i tabell 1 med målte konsentrasjoner i tabell 2, kan verdiene over deteksjonsgrensene forklares ut fra vindretningen i tilsvarende perioder. Spesielt gjelder dette 27. og 28. mars, hvor vinden var retningsstabil fra omkring nord i hele perioden. Det er imidlertid vanskelig å forklare alle verdiene over deteksjonsgrensen på Hope.

5 DISKUSJON OG KONKLUSJONER

NILU har i perioden 19. - 28. mars utført målinger av hydrogencyanid rundt oljeraffineriet på Mongstad. Det ble observert konsentrasjoner over deteksjonsgrensen i 60% av alle observasjoner. På målestedet Hope, ca. 3 km sør for raffineriet, ble det observert cyanid-konsentrasjoner i hele 88% av måleperioden. Verdiene er imidlertid lave og nær deteksjonsgrensen i de fleste periodene.

Situasjoner som gir de høyeste konsentrasjonene på land er ved nordlige vinder etter en kaldfrontpassasje. Den kalde, stabile luftmassen fra havet destabiliseres over land og dette fører til konvektive celler og nedslag av røyken over land. Disse

nedslagene vil ha kort varighet på et sted, da røykskyen i slike situasjoner vil fluktuere mye horisontalt og vertikalt.

De høyeste cyanidkonsentrasjonene på Knarvik og Hope ble begge målt 27. mars. Vindmålingene utført av Statoil gav et vindskift fra omkring sør over til nord for deretter å være retningsstabil fra omkring nord resten av dagen. På Hope ble det i perioden mellom kl. 16 og 24 målt som middelvei 0.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mens det tidligere på dagen var målt ca. 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ på Knarvik og ca. 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ som åtte timers middelvei på de andre stasjonene.

Ved å sammenholde forekomst og vindretning mot målestedet med de målte verdier, så anslås at 8-timersmålingene tilsvarer maksimale timesverdier på ca. 3-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Dette er i samsvar med spredningsberegningene (Bøhler, 1991) og tidligere erfaringer når det gjelder typiske forholdstall mellom 8 timers middelvei og timesmiddel.

NILU har utført en rekke sporstoff-forsøk for lave kilder hvor det er studert forholdet mellom maksimale kortvarige konsentrasjoner av SF_6 og middelkonsentrasjoner over 15 minutter. Resultatene gav at "peak/mean" - forholdet varierte mellom 2.1 og 6.6 med et middel på 3.6 ± 1.4 . For utslipp fra skorstein forventes et noe høyere forholdstall, slik at en faktor 10 er benyttet for utslippet fra den nye hovedskorsteinen.

Tatt i betraktning forekomst av vindretning og typiske forholdstall for peak/mean-verdier, så kan det ha forekommet kortvarige konsentrasjoner av hydrogencyanid på målestedene på ca. 30-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Hydrogencyanid er en cellegift som i høyere doser kan føre til svimmelhet, bevissthetstap, åndedrettsstans og eventuelt død (Sitting, 1985). Innånding av 1 mg HCN/m^3 er uten helseskadelige virkninger (NIOSH, 1976).

Administrativ norm for arbeidsatmosfære for hydrogencyanid er

5 mg/m³. Det er vanlig å bruke 1/30 av normen som retningslinje for uteluft midlet over en time. De estimerte maksimale timesverdiene på målestedene i denne korte perioden er derfor 2-3% av forslag til retningslinje og langt under lukteterskelen på 0.64 mg/m³ (Amoore og Hautala, 1983).

6 REFERANSER

- Amoore, J.E. og Hautala, E. (1983) Odour as an Aid to Chemical Safety; Odour Thresholds Compared with Threshold Limit Values and Volatilities for 214 Industrial Chemicals in Air and Water Dilution. J. Appl. Toxicol., 3, 272-290.
- Bøhler, T. og Semb, A. (1991) Cyanidutslipp til luft fra oljeraffineriet på Mongstad. Lillestrøm (NILU OR 15/91).
- NIOSH (1976) Criteria for a recommended standard on occupational exposure to hydrogen cyanide and cyanide salts (NaCN, KCN and Ca(CN₂)). Washington DC, Department of Health, Education and Welfare (DHEW). U.S. Government Printing Office (NIOSH Publication no. 77-106).
- Sittig, M. (1985) Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens. Second Edition. Park Ridge, NJ, Noyes Publications, pp. 506-508.

