

NILU
TEKNISK NOTAT NR 11/79
REFERANSE: 01476
DATO: SEPTEMBER 1979

PRØVETAKING AV FLYKTIGE PAH-
FORBINDELSER VED BRUK AV
POLYURETANSKUM
AV
ADLER MIKALSEN

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130. 2001 LILLESTRØM
NORGE

ISBN 82-7247-127-2

SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Polyuretanskum (PUR-skum) er brukt til prøvetaking av PAH i uteluft på taklab. høsten 1978. To prøvetakere ble kjørt parallelt og overensstemmelsen mellom disse er vist. Mengden PAH oppsamlet på filter og PUR-skumpropper er vist og fordelingen grafisk fremstilt.

PUR-skum er et effektivt adsorpsjonsmateriale for gassformige PAH-forbindelser i luft. Den av NILU utviklede prøvetaker synes å virke godt. Forskjellen mellom prøvetakerne synes til største delen å bero på analyseprosedyren.

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
SAMMENDRAG OG KONKLUSJON	2
INNLEDNING	4
POLYURETANSKUM (PUR-SKUM)	4
FORBEHANDLING AV PUR-SKUMPROPPER	5
PRØVETAKER	6
TAKLAB. FORSØK	7
PRØVETAKING	8
ANALYSE	8
RESULTATER	8
DISKUSJON	14
REFERANSELISTE	16

PRØVETAKING AV FLYKTIGE PAH-FORBINDELSER VED BRUK AV POLYURETANSKUM

INNLEDNING

For å kunne måle bakgrunnskonsentrasjoner av PAH, PCB og pestisider i luft er stort prøvevolum nødvendig. Dette for at man i analyseprosedyren skal få et konsentrat hvor disse komponenter kan identifiseres og kvantifiseres ved hjelp av gasskromatografi.

PUR-skum er vel egnet for "high volume sampling" (3) og ble første gang benyttet av NILU til prøvetaking av PCB og pestisider vinteren 1977 (Birkenes). Siden har PUR-skum vært benyttet i flere undersøkelser, spesielt prosjekter vedrørende forurensning fra biltrafikk. Ettersom NILU har utviklet selve prøvetakeren, var det et ønske å kunne "dokumentere" prøvetakingsmetoden bedre. Høsten 1978 ble det derfor kjørt 2 forsøk på taklab. for å teste metodens reproduserbarhet.

Dette notat gir et kort resymé av metodeutviklingen, beskrivelse av selve prøvetakeren, samt resultater fra ovennevnte undersøkelse.

POLYURETANSKUM (PUR-SKUM)

PUR-skum har ifølge litteraturen vært mest brukt som adsorpsjonsmedia for klorerte hydrokarboner i vann (1), men også for PAH i vann (2). I betydelig mindre omfang har PUR-skum vært benyttet til prøvetaking av PAH i luft.

PUR-skum viser seg å ha en utmerket adsorpsjonsevne for

organiske forbindelser (også andre) både i luft og vann. Den åpne cellestrukturen gir ubetydelig trykkfall over prøvetakeren, selv ved stor luftgjennomgang (40-50 m³/h) og er derfor et av de få media som egner seg til "high volume sampling". Forskjellige typer PUR-skum finnes med forskjellige egenskaper, og vi har valgt en "blå type" med tetthet 25 kg/m³ levert fra Ekornes fabrikk, Fetsund. Denne blir levert i store blokker som vi fikk skumgummifabrikken DP Sunde & Co, Fetsund til å skjære ut sylindriske propper med diameter 11 cm og høyde 5 cm.

FORBEHANDLING AV PUR-SKUMPROPPER

Før proppene kan brukes til prøvetaking må de renses, og i litteraturen var det foreskrevet ekstraksjon med et eller flere organiske løsningsmidler (3) (inklusive løsningsmidlet som brukes til prøveekstraksjon). Ekstraksjonen foregikk i soxhlet apparatur fra vanligvis noen timer opptil 1 døgn.

Imidlertid viste det seg å bli et problem å få proppene renses godt nok etter ovennevnte metoder. I praksis kunne propper som var ekstrahert i flere dager gi betydelig støy på et blindverdikromatogram. En artikkel i "Environmental Science & Technology" 1978 (4) behandlet nettopp dette problem. I stedet for soxhlet ekstraksjon hadde man her benyttet seg av "manuell" ekstraksjon ved å squeeze" (presse sammen) proppene i 100°C varm toluen. Metoden viste seg å være effektiv, men stadig vekk fikk vi et karakteristisk mønster av "spøkelsestopper" på blindkromatogrammene. Som løsningsmidler i ekstraksjons- og opparbeidelsesprosedyren var brukt syklohexan og dimetylformamid. Disse var først renses gjennom destillasjon og ga ikke noe støy (spøkelsestopper) på testkromatogrammene. Ved å ta renses syklohexan og opparbeide som et prøveekstrakt (væske - væske ekstraksjon, syklohexan - dimetylformamid) fikk vi derimot stort sett samme mønster av "spøkelsestopper" på kromatogrammet som på blindkromatogrammet på proppene. Under opparbeidelsesprosedyren kommer løsningsmidlene i kontakt med

opptil 500 ml dest. vann og dest.vannet ble derfor mistenkt for å inneholde organiske forbindelser som interfererte på analysen. Forsøk ble gjort på å rense vannet ved å koke med KMnO_4 for å "oksydere bort" forbindelsene. Det som skjedde var imidlertid at nye forbindelser ble dannet som ga interfererende topper lenger ut i kromatogrammet. Forsøk ble også gjort med en kolonne fylt med polymerisasjonsmaterialet Amberlite XAD-2, som skulle adsorbere de organiske forbindelsene. Denne hadde positiv virkning, men interfererende topper gjensto stadig, vekk i kromatogrammet. Nylig har et Millipore "Super-Q Ultrapure Water System" blitt innkjøpt og koblet i serie med vanddestillasjonsapparatet. Dette har gitt et godt resultat, og det virker som om vannkvalitetproblemene skulle være løst.

Som renseprosedyre for PUR-skum propper er nå innført:

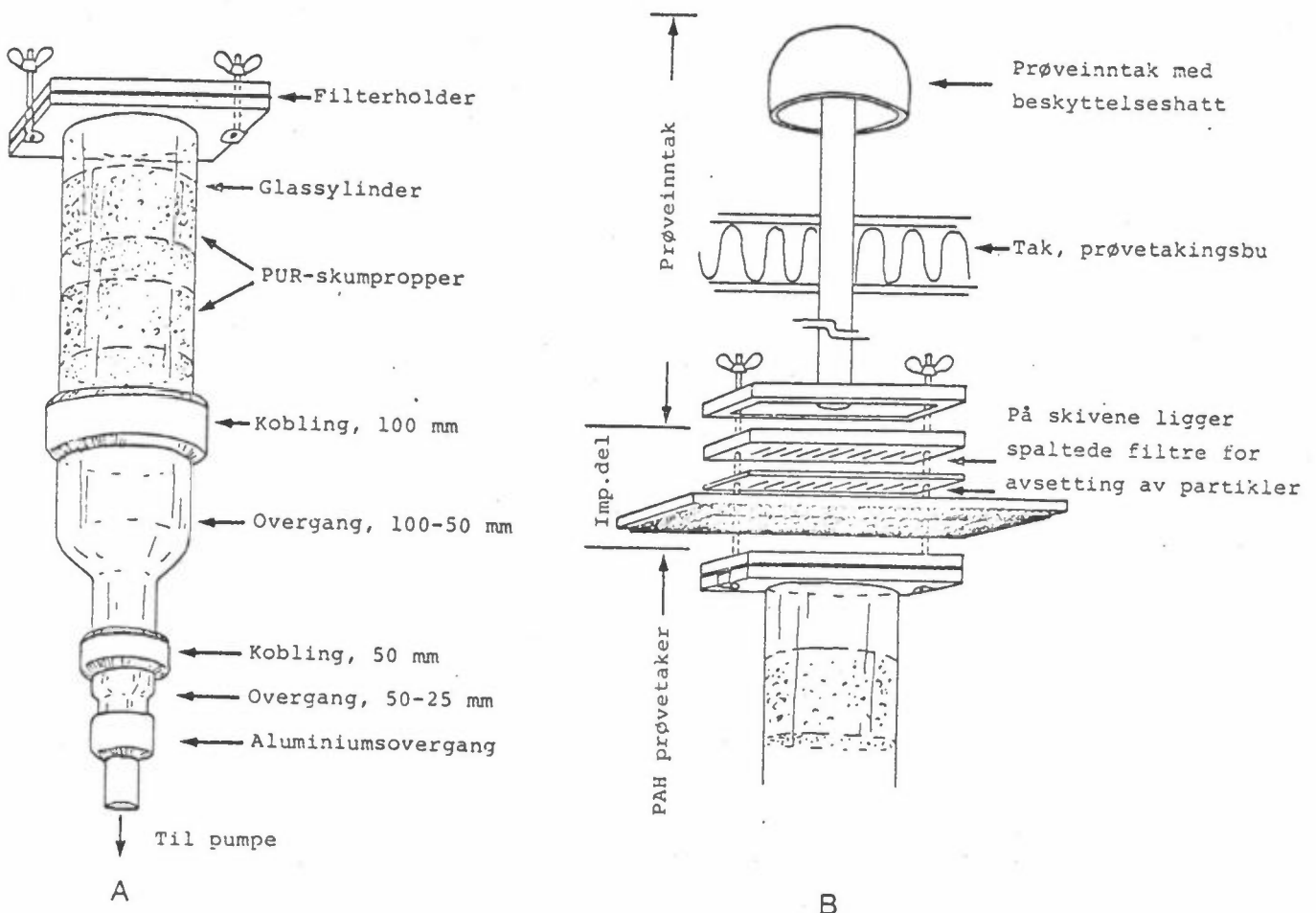
1. "Squeezing" med varm toluen (100°C)
2. Soxhlet ekstraksjon med aceton
3. Soxhlet ekstraksjon med syklohexan

Proppene blir så tørket ved ca 40°C i en vakumeksikator tilsluttet en vannstrålepumpe. De rensede og tørre propper pakkes enkeltvis inn i aluminiumsfolie og lagres før bruk.

PRØVETAKER

Prøvetakeren består av en glassylinder med diameter 10 cm og en filterholder i ene enden. Den andre enden kobles til en Siemens skovlpumpe ved hjelp av overganger og slange. To PUR-skum propper plasseres i sylindren. Proppene som har en diameter 1 cm større enn glassylindren holdes på plass av det trykk dette forårsaker mot glassveggen. Et glassfiberfilter, Gelman type A-E, 142 mm plasseres i filterholderen og prøvetakeren er klar til bruk. Filterholderen er konstruert slik at den kan kobles i serie med en "high volume impaktor" type Andersson eller Sierra. Figur 1 viser prøvetakeren med og uten impaktor tilkoblet.

Glassapparaturen er satt sammen av standardiserte deler og koblinger fra Corning Inc. Filterholder med og uten tilkoblingsmulighet til impaktor er utviklet av NILU. Denne er fastlimt til glassylindern med "Araldit". På grunn av spenning mellom glass og aluminium ved store temperaturvariasjoner (pålimt ved $+20^{\circ}\text{C}$ og testet ved -30°C) har glassylindern sprukket ved et par tilfeller. Prøvetakeren har derfor blitt modifisert slik at filterholderen kan festes til glassylindern ved hjelp av en ekstra flens og silikonpakning.



Figur 1: A: Prøvetaker

B: Impaktor tilkoblet

TAKLAB. FORSØK

Tidligere undersøkelser hadde gitt enkeltresultater som kunne indikere lekkasje over filteret og kanskje over propp l også. Lekkasje over filtret kan oppstå gjennom pakningen eller gjennom sprekker i filtret. Over proppene oppstår lekkasje gjennom "kanaler" mellom propp og glassvegg som kan dannes ved innsetting av proppene.

Disse forhold kunne best bli kontrollert ved å kjøre to prøvetakere parallelt og en målebu ble gjort i stand til dette formål og plassert på taket i tilslutning til taklab.

PRØVETAKING

Glassfiberfilter (Whatman type GF/A, 142 cm) ble rensert først 4 timer ved 400°C og deretter 8 timers soxhlet ekstraksjon med rensert cyklohexan. Mengden partikulært materiale samlet på filtrene ville være en nyttig parameter på prøvetakerens reproduserbarhet. Filtrene ble derfor (etter tørking) kondisjonert i 24 timer ved konstant luftfuktighet og veid. PUR-proppene ble rensert etter allerede nevnte rensem metode. Propper og filter ble omhyggelig montert i prøvetakeren for å unngå de ovennevnte lekkasjemuligheter. For å sikre seg mot falskluftinntak over eventuelle utette koblinger ble disse "kapslet" inn med et lag fast parafin.

Prøvetakerne ble innstilt på samme luftgjennomgang, i gjennomsnitt ca 25 m³/h, og prøvetakingstiden var 24 timer.

ANALYSE

Selve analyseprosedyren blir ikke beskrevet i denne rapporten. Det som kan nevnes er at løsningsmidlene som brukes til analysen er blitt rensert ved destillasjon.

Dest.vannet som er brukt under opparbeidelsesprosedyren har ikke gjennomgått noen ekstra renseprosedyre og inneholder derfor de omtalte organiske forbindelsene. Disse vil imidlertid ikke interferere med de kvantifiserte PAH-forbindelsene i denne undersøkelse.

RESULTATER

I tidsrommet 14.9-14.12 1978 ble det tatt 12 dobbeltprøver på taket under de betingelser som er nevnt under prøvetaking. Etter-

som filter, propp 1 og propp 2 måtte analyseres hver for seg, ga dette en analysemengde av 72 PAH-analyser. Analyseresultatene er presentert som tabell 1 viser. Summen av de 15-20 forbindelsene som ble kvantifisert viser her fordelingen over filter, propp 1 og propp 2, samt totalsummen for hver prøvetaker. Likeledes er den %-vise fordeling vist. Siste i tabellen er fordelingen av totalsummen PAH for hver prøvetaker for hele perioden vist.

For de mest flyktige forbindelsene (naftalen, bifenyyl, fluoren) var det noen ganger vanskelig å kvantifisere disse pga. høye konsentrasjoner og interfererende topper. I slike tilfeller er de nevnte forbindelser utelatt for begge prøvetakerne.

Tabell 1: Sum PAH, fordeling filter - propper.

Dato/Prøvetaker nr	Sum PAH, ng/m ³				Tot. diff. %	Fordeling over filter/propper sum PAH, %				
	Filter	Propp 1	Propp 2	Tot.		Filter	Propp 1	Propp 2		
14-15/9	I	2.4	20.5	27.6	50.5	4.8	40.6	54.6	Naftalen, fenantren utelatt	
	II	0.5	21.3	3.7	25.5	2.0	83.5	14.5	" " " "	
18-19/9	I	-	20.5	12.3	32.8	-	62.5	37.5	Naftalen, bifenyyl utelatt	
	II	-	18.0	3.0	21.0	-	85.7	14.3	" " " "	
20-21/9	I	0.4	24.5	5.7	30.6	1.3	80.1	18.6	" " " "	
	II	0.7	43.3	4.2	48.2	1.5	89.8	8.7	" " " "	
21-22/9	I	0.6	39.5	4.2	44.3	1.3	89.2	9.5	" " " "	
	II	2.6	44.4	3.8	50.8	5.1	87.4	7.5	" " " "	
25-26/9	I	2.2	52.0	22.8	77.0	2.9	67.5	29.6		
	II	1.9	47.6	24.9	74.4	3.4	64.0	33.4		
3-4/10	I	1.1	32.0	20.4	53.5	2.1	59.8	38.1		
	II	1.0	34.7	20.8	56.5	5.3	1.8	61.4	36.8	
4-5/10	I	0.7	39.5	7.3	47.5	1.5	83.2	15.3		
	II	2.3	69.5	27.3	99.1	52.0	2.3	70.1	27.6	
5-6/10	I	4.2	72.8	36.4	113.4	33.6	3.7	64.2	32.1	
	II	7.9	39.8	27.6	75.3	10.5	52.9	36.6		
29-30/11	I	19.0	134	35.1	188.1	16.6	10.1	71.2	18.7	
	II	12.8	115	29.1	156.9	8.2	73.3	18.5		
30/11-1/12	I	1.4	20.5	1.0	22.9	24.5	6.1	89.5	4.4	Naftalen, bifenyyl utelatt
	II	1.0	14.1	2.2	17.3	5.8	81.5	12.7	" " "	
4-5/12	I	10.8	22.4	0.7	33.9	14.7	31.9	66.1	2.0	Naftalen, bifenyyl,fluoren utelatt
	II	12.0	31.7	4.9	48.6	24.7	24.7	65.2	10.1	" " " "
13-14/12	I	1.9	38.0	12.4	52.3	20.8	3.6	72.7	23.7	
	II	1.9	28.6	10.9	41.4	4.6	69.1	26.3		
Totalsum PAH	I	44.7	516.2	105.9	746.8	4.3	6	69	25	
	II	44.6	508.0	162.4	715.0	6	71	23		

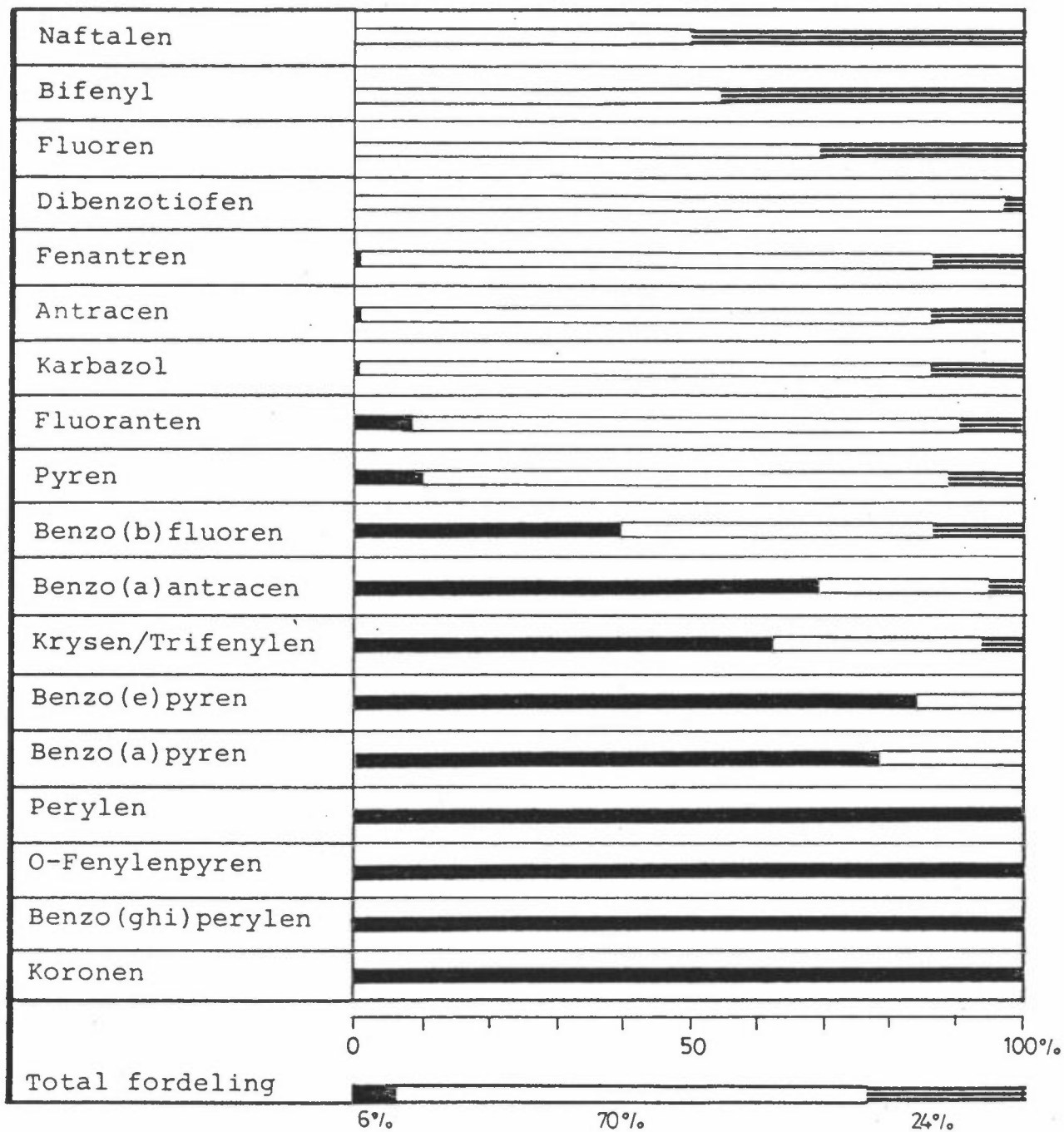
Høsten 1978 var usedvanlig mild med tildels sommerlige dags-temperaturer. Først i månedskiftet nov/des (27-28/11) ble det omslag til kaldt vær (fra ca +10°C til ca -10°C) i løpet av 1 døgn. Siden utetemperaturen ikke bare har innflytelse på PAH-konsentrasjonen i luften, men også på fordelingen av PAH over filter og propper har jeg tatt med resultater fra noen interkalibreringsprøver (SI/NILU) tatt på taket 27-30/12 1978. I dette tidsrommet lå utetemperaturen på mellom -20° og -30°C.

Tabell 2 viser min., max. og gjennomsnittsverdier for de forbindelser som ble kvantifisert i denne undersøkelsen. Til sammenligning er min., max. og gjennomsnittsverdier for enkeltkomponentene i undersøkelsen 14/9-14/12 tatt med.

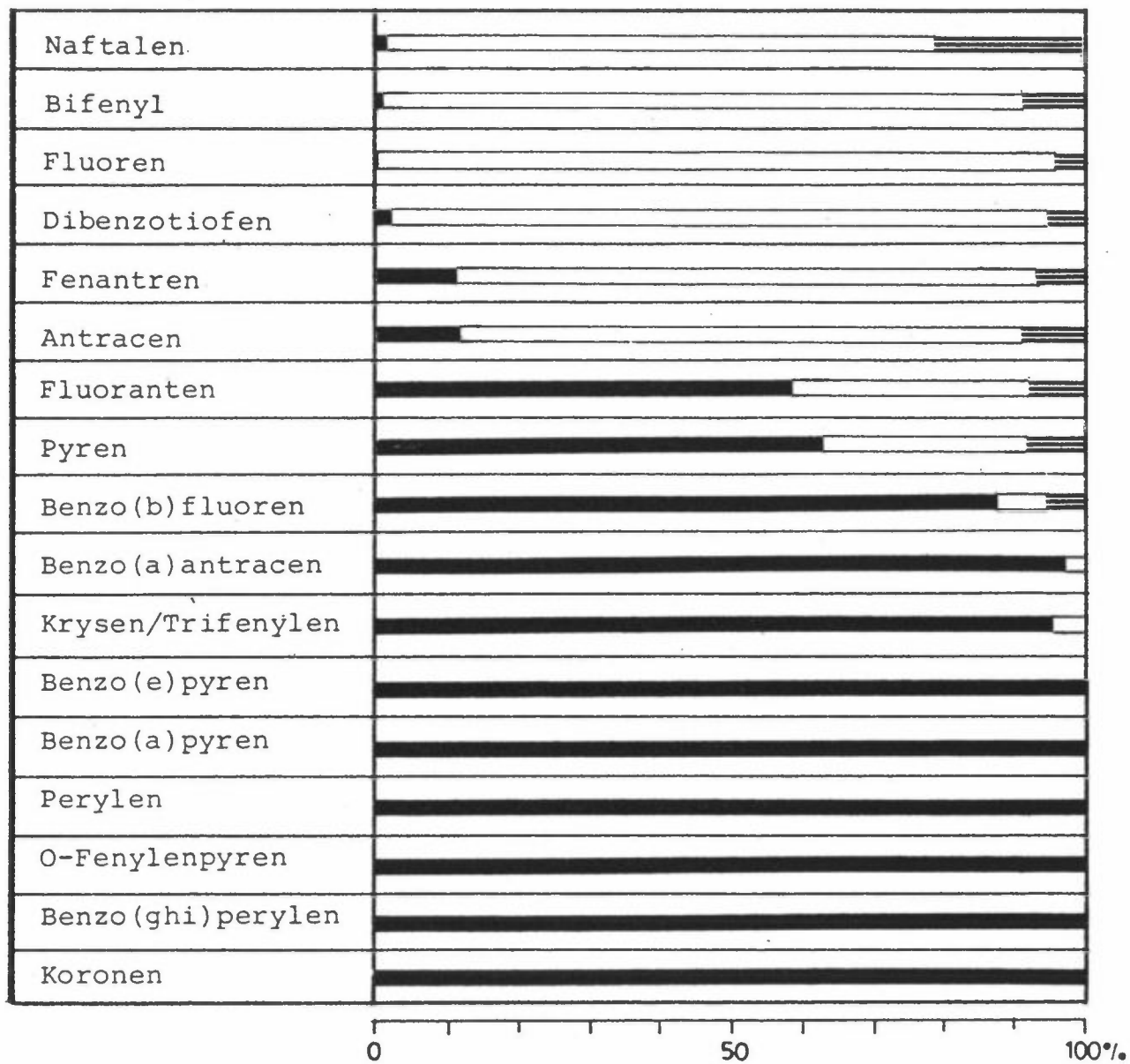
Tabell 2: Minimum, maximum og gjennomsnittsverdier av PAH, ng/m³. For 24 prøver tatt i perioden 14/9-14/12 1978.

	Naftalen	Bifenyl	Fluoren	Dibenzotiofen	Fenantren	Antracen	Karbazol	Fluoranten	Fyren	Benzo(a)fluoren	Benzo(b)fluoren	Benzo(a)antracen	Krysen/Trifenylen	Benzo(e)pyren	Benzo(a)pyren	Perylen	o-Fenylenpyren	Dibenzo(ac)-/(ah)antracen	Benzo(ghi)perylene	Koronen
Minimum	2.0	1.2	3.1	0.6	7.7	0.7	0.8	1.0	0.8	-	0.07	0.1	0.1	0.05	0.07	0.04	0.1	-	0.1	-
Maximum	40.1	23.0	20.9	4.4	50.2	6.9	6.3	13.2	13.7	-	1.0	1.9	2.4	1.2	0.7	0.3	2.0	-	3.2	-
Gjennomsnitt	12.9	5.9	12.0	2.0	22.4	2.6	2.3	4.2	3.3	(3.3)	0.3	0.5	0.9	0.4	0.3	0.2	0.7	(0.1)	1.0	(2.4)
For 5 prøver tatt i perioden 27-30/12 1978																				
Minimum	112.7	20.3	16.4	3.0	33.3	5.2	10.3	10.6	1.7	0.6	2.3	2.3	0.9	1.3	0.2				0.4	
Maximum	424	114.6	58.9	16.4	144.3	20.6	48.0	44.7	7.5	1.9	9.2	11.0	5.8	7.3	1.3				6.4	
Gjennomsnitt	263	47.6	29.1	7.1	75.3	11.2	25.3	24.8	6.5	1.2	4.9	5.0	2.4	2.8	0.5				2.3	

Stolpediagrammene, Figur 2 og 3, viser fordelingen i % av den enkelte komponent over filter og propper for begge prøvetakingsperioder. Figur 2 viser i tillegg fordelingen av tot. PAH for samme periode (se tabell 1).



Figur 2: Fordeling av PAH på filter ■, propp 1 □, og propp 2 ▨
24 prøver, 14/9-14/12.



Figur 3: Fordeling av PAH på filter ■, propp 1 □, og propp 2 ≡
5 prøver, 27-30/12.

Som nevnt under prøvetaking ble glassfiberfiltrene veid før og etter prøvetaking. Tabell 3 angir vekten av partikulært materiale (støv) på filtret samt differansen mellom prøvetakerne. Overensstemmelsen må sies å være god, f.eks. $\pm 7.5\%$ og $\pm 1.3\%$ for henholdsvis 0.4 mg og 0.7 mg støv.

Tabell 3: Støv på filtret, vektdifferanse.

Dato/Prøvetaker nr.	Prøvevolum m ³	Støv på filter mg	Korr.for vol.diff. mg	Avvik fra. middelverdi %
13-14/9 I	-	1.11	-	-
13-14/9 II	-	1.11	-	-
14-15/9 I	425	0.79	0.74	± 1.3
14-15/9 II	398	0.76	0.76	
18-19/9 I	612	0.38	0.37	± 7.5
18-19/9 II	598	0.43	0.43	
19-20/9 I	610	0.64	0.63	± 4.5
19-20/9 II	600	0.69	0.69	
20-21/9 I	610	1.07	1.05	± 1.0
20-21/9 II	599	1.03	1.03	
21-22/9 I	622	0.71	0.71	± 5.3
21-22/9 II	642	0.82	0.79	
4-5/10 I	582	1.24	1.24	± 2.4
4-5/10 II	611	1.36	1.30	
5-6/10 I	542	1.30	1.30	± 5.1
5-6/10 II	564	1.50	1.44	
28-29/11 I	603	13.7	13.7	± 2.1
28-29/11 II	607	14.4	14.3	
29-30/11 I	625	24.2	24.0	± 1.4
29-30/11 II	621	24.7	24.7	
30/11-1/12 I	627	15.0	14.7	± 0.7
30/11-1/12 II	613	14.9	14.9	
4-5/12 I	609	20.8	20.8	± 1.2
4-5/12 II	627	21.9	21.3	
13-14/12 I	627	8.2	7.9	± 1.3
13-14/12 II	603	8.1	8.1	

DISKUSJON

Sammenligningen mellom prøvetaker I og II som tabell 1 viser er egentlig et mål både på prøvetakeren og analysemetodens reproduserbarhet. Egentlig burde en tilsvarende test vært utført på analyseprosedyren alene, men ettersom dette krever nesten samme arbeidsinnsats har vi ikke hatt mulighet til å utføre en slik test. Vi har grunn til å anta at analysemetodens reproduserbarhet ikke er særlig god, og at en betydelig del av forskjellen mellom prøvetakerne kan forklares av dette. Forskjellen i PAH på filterne beror en stor del på de lave konsentrasjoner hvor mange PAH-komponenter ligger på deteksjonsgrensen og bare er detektert/kvantifisert i den ene prøven. Når det gjelder forskjell i PAH på proppene er det proppenes forskjellige adsorpsjonseffektivitet som gjør det største utslaget. Selv om proppene kommer fra samme "batch" PUR-skum og er forbehandlet (renset) på samme måte har de denne forskjell som antakelig blir større etter lengre tids bruk. Denne forskjell utlignes normalt ved bruk av 2 propper (propp nr 2 tar opp det som slipper gjennom propp nr 1).

Utfra ovennevnte betraktninger er differansen (tabell 1) mellom de to prøvetakere ikke så store som de i første øyekast kan synes å være. Siden analyseprosedyren høyst sannsynlig står for det største utslag i differansen mellom prøvetakerne, er differansen, tabell 1, uttrykt i % av høyeste verdi og ikke som % avvik fra middelveiden. Differanse på 50% for to av resultatene er selvfølgelig i største laget, men på den annen side er differansen i total sum PAH for hele perioden bare på 4.3%. Mengden partikulært materiale på filterne (tabell 3) viser god overensstemmelse mellom prøvetakerne og indikerer også at den større forskjellen i PAH-mengden til en stor del beror på faktorer utenfor prøvetakingen.

Det bør poengteres at den ovennevnte test på analyseprosedyrens reproduserbarhet alltid blir utført ved hjelp av standarder som tilsettes adsorpsjonsmediet (filter, propper). Konsentrasjonen av enkeltkomponentene i disse standardblandinger ligger godt

innenfor deteksjonsgrensen, og kan gjenvinnes med en nøyaktighet som normalt er bedre enn $\pm 10\%$. Dette kan på ingen måte sammenlignes med nøyaktigheten for prøver av uteluft hvor konsentrasjonene av de enkelte komponenter kan variere meget, og hvor temperaturvariasjoner har stor innflytelse på adsorpsjonseffektiviteten av de flyktigste forbindelsene. Derfor når det gjelder målinger i uteluft virker det som om en følsomhet på $\pm 0.1 \text{ ng/m}^3$ og en relativ nøyaktighet på $\pm 25\%$ er akseptabelt (6).

Når det gjelder fordelingen av PAH på filter og propper er det tydelig at temperatur og partikkelmengde er av stor betydning (figur 2 og 3). For den kalde prøvetakingsperioden (27-30/12) er det en vesentlig stigning i partikkelmengden og her kan vi påvise de flyktigste forbindelsene helt fra naftalen på filteret. Fra benzopyrenene er det filtret som normalt samler opp alt. For den "varme" prøvetakingsperioden (14/9-14/12) ser vi at det er stor gjennomgang fra propp 1 til propp 2 for de mest flyktige forbindelser. Forsøk med 3 propper i serie viser en betydelig gjennomgang også fra propp 2 til propp 3 for naftalen og bifenyl ved høye konsentrasjoner. Det er derfor grunn til å anta at vi alltid vil ha et "tap" av disse forbindelser under våre prøvetakingsbetingelser. Utfra karsinogene effekter har de flyktige ("gassformige") forbindelser liten interesse (inntil nå) og er derfor mange ganger utelatt. Våre undersøkelser har vist at disse forbindelser utgjør en vesentlig del av den kvantitative mengde PAH i luften. Det vil være umulig å snakke om totalsum PAH-forurensning i luften uten å medregne de gassformige forbindelsene.

REFERANSELISTE

- (1) Uthe, J.F.
Reinke, J.
Gesser, H. Extraction of organochlorine pesticides from water by poreous polyurethane coated with selective absorbent. *Environmental letters*, 3, 117-135 (1972).
- (2) Saxena, J.
Kozuchowski, J.
Basu, D.K. Monitoring of polynuclear hydrocarbons in water.
I: Extraction and recovery of benzo(a)pyrene with porous polyurethane foam.
Environ.Sci.Technol. 11, 682-685 (1977).
- (3) Bidleman, T.F.
Olney, C.E. High-volume collection of atmospheric polychlorinated biphenyls.
Bull. Environ.Cont.Toxic., 11, 442-447 (1974).
- (4) Erickson, M.D.
Michael, L.C.
Zweidinger, R.A.
Pellizzari, E.D. Development of methods for sampling and analysis of polychlorinated naphthalenes in ambient air.
Environ.Sci.Technol. 12, 927-931 (1978).
- (5) Mikalsen, A. Prøvetakings- og analyseteknikk for flyktige organiske forbindelser. Lillestrøm 1978. (NILU F 79/78.)
- (6) U.S.Environmental Protection Agency Scientific and technical assessment report on particulate polycyclic organic matter (PPOM). Research Triangle Park, N.C., 1975. (EPA-600/6-75-001.)

