

Notat

Sammendrag af resultater af målinger af krom 6 udført på Nichro A/S i 2020 i forbindelse med deltagelse i forskningsprojekt

Baggrund

Dette notat er udarbejdet efter ønske fra Nichro A/S. Notatet gengiver relevante afsnit fra en rapport, som er udarbejdet som et led i en delaktivitet under et forskningsprojekt. Med udgangspunkt i en nedsættelse af Arbejdstilsynets grænseværdi for krom 6 har forskningsprojektet til formål at undersøge eksponeringen over for krom 6 på danske virksomheder. I projektets indledende fase er der udført målinger og indhentet data fra en række virksomheder. Virksomhederne deltager i projektet som repræsentanter for en række procesindustrier med risiko for eksponering for krom 6 i arbejdsmiljøet. Det har fra projektets start været en del af aftalen med disse virksomheder, at alle resultater rapporteres i anonymiseret form. Da Nichro ønsker at kunne anvende de målte resultater i projektet som dokumentation i forbindelse med virksomhedens arbejde på arbejdsmiljøområdet, er dette notat udarbejdet. Det indeholder et sammendrag af målingerne udført i forbindelse med forskningsprojektet.

Indledning

Dette notat indeholder en sammenfatning af de i fase 2 udførte målinger af luftbåret Krom 6 og Total-krom på Nichro. Målingerne er udført i 2020.

Notatet indeholder indledningsvis en gennemgang af grænseværdierne og de anvendte målemetoder. Desuden indeholder notatet en beskrivelse af en validering, som det på baggrund af netop målingerne på hårdforkromningsprocessen blev nødvendigt at gennemføre.

Grænseværdi for krom og kromsyre/kromater

Den 1. juli 2020 trådte en ny grænseværdi for kromsyre og kromater i arbejdsmiljøet i kraft. Ændringen indebar, at den danske grænseværdi for krom 6 blev skærpet fra 0,005 mg/m³ til 0,001 mg/m³.

Grænseværdierne for krom (defineret som totalindholdet af luftbåret krom) og kromsyre/kromater (defineret som indholdet af luftbåret Krom 6) er vist i Tabel 1. Grænseværdierne er fastsat i Bekendtgørelse om grænseværdier for stoffer og materialer af 28. maj 2020¹.

¹ BEK nr. 698 af 28/5/2020: Bekendtgørelse om grænseværdier for stoffer og materialer.

Tabel 1. Grænseværdier for krom (Cr(total) og kromater (Krom 6 i arbejdsmiljøet). Enhed: mg/m³

Total-krom	Krom 6
0,5	0,001

De opnåede måleresultater er sammenlignet med disse grænseværdier, idet der i resultatoversigten i Tabel 3 og bilag A er vist, hvor mange % af grænseværdien for hhv. Total-krom og Krom 6.

Målemetoder

Forekomst af krom og kromholdige forbindelser i luft

Luftbårne forbindelser af Krom 6 og Total-krom findes udelukkende på partikulær form (støv). Derfor kan koncentrationen af krom og kromholdige forbindelser måles ved opsamling af den ønskede partikelfraktion på et filter, og ved efterfølgende at sende filteret til analyse for de kromforbindelser, der ønskes målt. Når man kender volumen af luft, der er suget igennem filteret, bestemmes koncentrationen af kromforbindelser ud fra

$$C[\text{mg}/\text{m}^3] = \frac{m_{\text{Cr(VI)}}[\text{mg}]}{V[\text{m}^3]}$$

hvor C = den målte, gennemsnitlige koncentration af Krom 6 over den aktuelle måleperiode [mg/m³]

m = analyseret mængde af Krom 6 på filteret [mg]

V = eksponeringsvolumen [m³(25°C, 1013hPa)]

For Krom 6 gælder det, at man skal være særligt opmærksom på ikke at opsamle partiklerne på et filtermateriale, der indeholder organiske komponenter, der kan medføre reduktion af Krom 6 til Cr(III) under opsamlingen. Af samme grund anbefales typisk filtre af PTFE eller PVC til opsamling af Krom 6.

I det følgende afsnit beskrives de anvendte målemetoder.

Måling af luftbåren Krom 6

Prøvetagning

Da den danske grænseværdi² for chrom (dvs. Total-krom) og for chromater (dv. Krom 6) er defineret ud fra forekomsten i totalstøv, er opsamling af partikler udført ved totalstøvmåling. Måling af totalstøv er udført i henhold til FORCE Technology's akkreditering nr. 51 fra DANAK, som beskrevet neden for.

Partikler er jf. ³/ opsamlet på PTFE filter (PTFE Membrane Disc Filters - TF 1000, 1 µm, 37 mm). Opsamling er udført i 37 mm filterholdere under anvendelse af et sample flow på 1,9 l/min. Der blev anvendt en åbning (i indsugningen til filterholderen) på 5,7 mm. Herved bliver lufthastigheden gennem åbningen til filterholderen blive 1,25 m/sek., svarende til den gennemsnitlige lufthastighed gennem den menneskelige næse ⁴. Den mængde luft, der blev suget gennem filteret, er bestemt ud fra eksponeringstiden og flowet gennem filteret, som med det anvendte

² BEK 698 af 28 maj 2020.

³ DS/IS 16740. Workplace air – Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter – method by ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide.

⁴ Prøvetagning af respirabelt støv, af totalstøv og organiske opløsningsmiddeldampe. Arbejdstilsynets vejledning nr. 2/1981.

udstyr er 1,9 l/min \pm 10 %. Der blev ved alle målinger anvendt pumper med automatisk regulering til konstant flow, og sample flow blev umiddelbart inden hver måling justeret til 1,90 l/min.

Luftmålingerne blev på hvert målested foretaget ved hjælp af to parallelle prøvetagningssystemer, idet det ene filter anvendes til en specifik ekstraktion og analyse for Krom 6, og det andet filter anvendes til ekstraktion og analyse for Total-krom.

Ekstraktion og analyse er udført akkrediteret af Eurofins Danmark i henhold til DANAK akkreditering nr. 168. Analysemetoden er beskrevet i afsnit 0 og afsnit 0.

Analyse af Krom 6

Krom 6 ekstraheres med en basisk EDTA-opløsning for at undgå reduktion af Cr(VI) til Cr(III) xviii. Kvantificering sker ud fra tilsætning af isotopberiget ⁵⁰Cr(VI) vha. LC-ICP-MS teknik. Analyse udføres iht. USEPA SW-846 METHOD 6800 (2007) ⁵.

Analyse af Total-krom

Ekstraktion og analyse af Total-krom følger ISO15202 ⁶. Krom og kromholdige forbindelser ekstraheres med stærk syre, og analyse udføres vha. ICP-MS.

Akkreditering

Prøvetagning af partikler (totalstøv, stationær måling) er udført i henhold til FORCE Technologys akkreditering DANAK 51. Denne metode anvendes til opsamling af partikler til analyse for såvel Krom 6- som Total-krom.

Analyse af Krom 6 er udført af Eurofins i henhold til DANAK 168. Oplysninger om drifts- og produktionsforhold er ikke omfattet af akkrediteringen.

Ændringer og udfordringer i forbindelse med udførelse af måleprogrammet

Der viste sig i forbindelse med målinger på hårdforkromningsprocessen at være måletekniske problemer, idet måleresultatet for Total-krom i flere tilfælde var lavere end måleresultatet for Krom 6. Da Krom 6 er en delmængde af Total-krom kan dette i sagens natur ikke lade sig gøre. Årsagen til uoverensstemmelsen kunne ikke afklares uden yderligere undersøgelser og gentagne målinger. Der blev gennemført en målerunde på forkromningsprocessen med det formål at validere såvel prøvetagnings- som analysemetoden.

Som vist i

Tabel 2 viste valideringen god overensstemmelse mellem de udførte målinger af såvel Total-krom og Krom 6 i samme målepunkt. Ud fra valideringen blev det konkluderet, at målingerne var valide, og at de fejlagtige Total-krom/Krom 6 målinger skyldes ikke-identificerede fejl på prøvetagning og/eller analyse i forbindelse med tidligere udtagne prøver.

⁵ USEPA SW-846 METHOD 6800 (2007). Elemental and molecular speciated isotope dilution mass spectrometry.

⁶ ISO 15202 (2007). Workplace air - Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 3: Analysis.

Tabel 2. Resultater af validerende målinger, udført for Total-krom og Krom 6. Prøvetagning er udført på samme position, og analyse er udført af hhv. Eurofins og laboratoriet på Arbets- och miljömedicin på Universitetssjukhuset Örebro. Enhed: mg/m³

Målte koncentrationer (prøve nr):	Eurofins		Örebro	
	N	Gns. ± STDEV	N	Gns. ± STDEV
Total-krom	4	0,00015 ± 0,00004	2	0,00019 ± 0,00004
Krom 6	4	0,00007 ± 0,00003	2	< 0,00009 ⁷

Målinger udført på Nichro Haardchrom A/S

Bemærkninger til måleprogram

Dannelsen af luftbårent Krom 6 fra hårdforkromning sker ved, at bobler dannet i elektrolysebadet brister, når de når badets overflade. Dette fører til en større eller mindre dannelse af væskeformige, luftbårne dråber over badets overflade. Disse dråber vil som udgangspunkt have et kromatindhold svarende til den generelle koncentration i elektrolysebadet. Dette er en ganske anden dannelsesproces i forhold til termisk dannet Krom 6, idet dannelsen af luftbårne partikler ved fx svejsning primært vil ske ved fordampning fra flydende metal (fx i lysbuen), hvor der typisk vil ske en hurtig kondensation af gasformige metaller, og herefter en potentiel oxidation - herunder af Cr til Krom 6 - ved kontakten med luftens ilt. Dråbedannelsen ved forkromningsbade vil derimod medføre luftbårne væskepartikler, der som udgangspunkt er væsentlig større end de termisk dannede kondensationskerner. Væskedråberne vil ikke være stabile, da vandet vil fordampe fra væskepartiklerne, afhængigt af luftens aktuelle temperatur og relative fugtighed. De væskepartikler, der måtte slippe ud under udsugningen over badene, må derfor formodes at kunne transporteres og afsættes i forskellig afstand fra badene, alt afhængig af luftens aktuelle temperatur og fugtighed samt af ventilationsforholdene på måledagen. Det skal bemærkes, at dråbedannelsen søges mindsket på virksomhed 3 ved, at der er tilsat et antiskumningsmiddel, og ved overdækning af badet som illustreret i figur 2e.

Virksomheden har gjort opmærksom på, at der i 2018 ved stationære og personbårne målinger målt koncentrationer af krom 6, som var mellem 25% og 60% af den daværende grænseværdi på 0,005 mg/m³. De målte koncentrationer af krom 6 ville med den nuværende grænseværdi medføre overskridelser på ml. 130% - 290% af den nuværende grænseværdi på 0,001 mg/m³. Målingerne i 2018 blev bl.a. udført foran to af elektrolysekarrene. De stationære målingerne i fase 2 blev ligeledes udført foran elektrolysekarrene, som vist på Figur 1.

De første målinger blev udført den 24. april 2020, men på grund af en fejl i prøveudtagningen blev målingerne gentaget den 13. maj 2020. Analyseresultaterne fra den 13. maj 2020 viste, at Krom 6 i nogle tilfælde var højere end Total-krom. Vi besluttede derfor at foretage målingen igen den 17. juni 2020. Ud af tre målinger udført den 17. juni 2020 viste det ene måleresultat igen, at Cr (VI) koncentrationerne var højere end Cr (tot).

Efter et møde med Eurofins og et svenske analyselaboratorium i Örebro blev det besluttet at foretage en række parallelle målinger tæt på forkromningsbadet og dele filtrene og analysere Total-krom og Krom 6 fra det samme filter. Da filtrene blev eksponeret over lang tid (>12 timer), og da de tidligere målinger viste relativt høje Krom 6 koncentrationer, vurderede vi, at delingen af filtrene var en god metode til at opnå et godt statistisk grundlag for den efterfølgende validering. Vi ønskede at sammenligne analysemetoder, og for at øge antallet af analyser mhp. den efterfølgende statistiske vurdering eksponerede vi den 16. september 8 filtre, som hver blev splittet i to og sendt til Eurofins til analyse ved ICP-MS som beskrevet i afsnit 0 og afsnit 0. Samtidigt blev 4 filtre sendt til Örebro⁸ til analyse ved hjælp af IC. Resultaterne af disse målinger viste, at alle målingerne under detektionsgrænsen som følge af, at

⁷ Den højere detektionsgrænse for analysen udført af laboratoriet på Universitetssjukhuset Örebro afspejles af de målte resultater, idet begge Cr(VI) prøver analyseret af Örebro var under detektionsgrænsen. Universitetssjukhuset Örebro er ansvarlige for Cr(VI) målingerne.

⁸ NIOSH 2003, Method No: 7605, Chromium hexavalent by ion chromatography, (LOD 0.15 µg/m³)

koncentrationerne på NF positionen den 16. september havde været væsentlig lavere end under de tidligere målinger på samme position.

En ny validerende prøvetagning blev udført den 22. oktober, og her sendte vi 8 filtre til Eurofins og 4 til Örebro, og denne gang splittede vi ikke filtrene. En oversigt over disse målinger er vist i afsnittet "Ændringer og udfordringer i forbindelse med udførelse af måleprogrammet", Tabel 2. Det blev konkluderet, at måleresultaterne fra de to laboratorier stemte godt overens, og at målingerne her var valide.

Observationer vedr. proces og eksponeringsforhold

Det skal bemærkes, at operatøren kun opholder sig tæt på forkromningsbadene, når der skal isættes og tilrettes emner og procesudstyring. Derfor kan de udførte NF målinger betragtes som worst case ved vurdering af eksponeringsrisikoen.

Nogle af arbejderne ryger tobak i produktionshallen. På vores opfordring blev der ikke røget under målingerne.

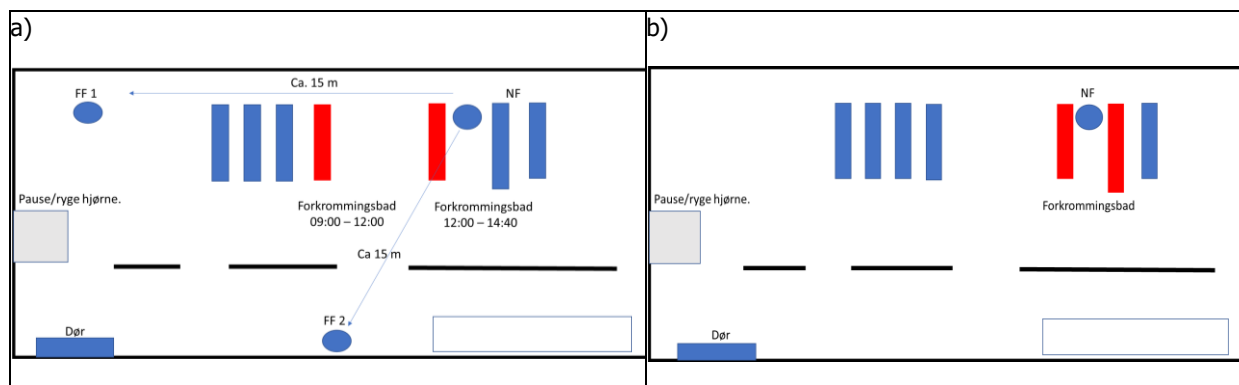
Målinger udført den 17. juni 2020.

Målingerne d. 17. juni blev udført i perioden kl. 08:00 til kl. 14:40, og det første forkromningsbad blev aktiveret fra kl. 09:00 til kl. 12:00. Det andet forkromningsbad startede kl. 12:00 og var aktivt til slutningen af måleperioden kl. 14:40. Den sidste person gik hjem ca. kl. 15:00.

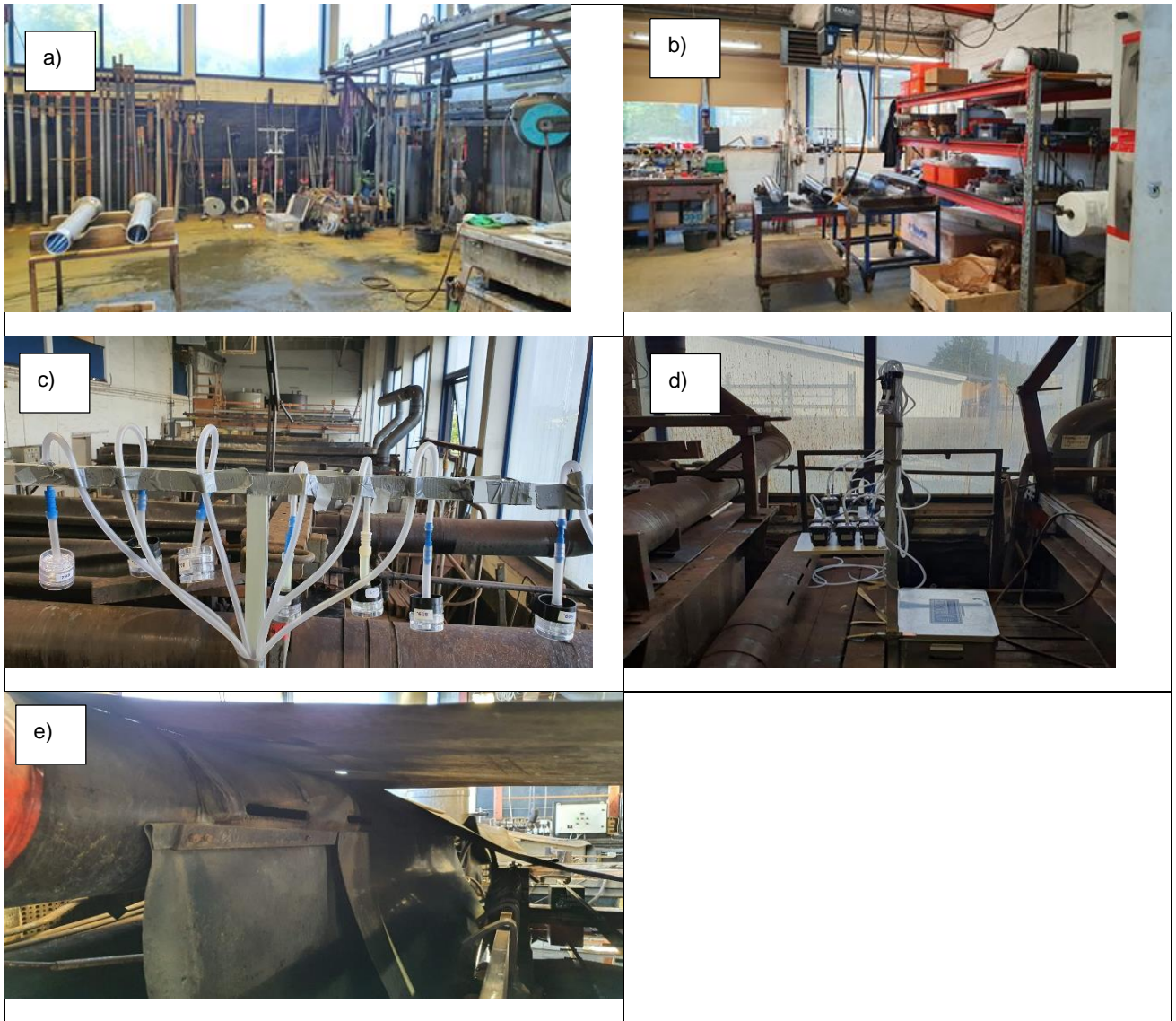
Målinger blev udført tre positioner: NF (Near Field), FF1 og FF2 (Far Field). NF var tæt på krombad, FF1 var ca. 15 m fra forkromningsbad, og FF2 var i et værksted/lager i en afstand af ca. 15 m fra forkromningsbadet. FF1 er placeret et niveau (2 m) under forkromningsbadene (se Figur 1a, 2a og b). Den 17. juni var en solskinsdag, udeluft temperaturen var 18°C (8:00) til 24 °C (15:00). Gennemsnitstemperatur på pumpe var 23°C. På grund af varmen inde i hallen åbnedes døren midt på dagen (dør markeret tv. på billede 5a).

Målinger udført den 22. oktober 2020.

Målingen d. 22. oktober blev udført i tidsrummet fra kl. 11:44 til 01:44. Forkromningsbadet ved NF målepositionen var aktiveret i 9 timer fra kl. 14, dvs. under hele prøveudtagningen. Der var ikke nogen personer i lokalet om aften/natten. Der var i alt to forkromningsbade aktive i hallen i måleperioden d. 22-23. oktober.



Figur 1: Skematisk billede af målestedet, a) d. 17.06.2020, b) d. 22-23 oktober 2020. De rødt markerede er de forkromningsbade, der var aktive under målingerne. De blå er inaktive bade (enten forkromning eller skylning).



Figur 2: Billeder af måleposition a) FF1 (17.06.2020), b) FF2(17.06.2020) c) og d) NF (22.10.2020). Billede e) viser procesventilation indtag ved siden af forkromningsbad.

Ventilation og sikkerhedsudstyr.

Der var procesudsugning i form af overdækning med udsugning over elektrolysebadene (se figur 2d). Der var ingen åbne vinduer under målingerne d. 22-23 oktober, og ingen åbne døre. Der anvendes åndedrætsværn ved ophold i produktionshallen. Der anvendes dog filtermaske til tilsætning af kromsyre (i form af flager) til badene. Det sker dog kun et par gange om måneden. Ved håndtering af emner efter de har været i badene anvendes sikkerhedsbriller og handsker.

Resultater

Tabel 3: Tabel viser resultater fra målingerne. Der henvises til bilag A for en samlet oversigt over de målte resultater og indsamlede informationer.

Dato	Type	Proces	Cr (mg/m ³)	% af GV for Cr	Krom 6 (mg/m ³)	% af GV for Krom 6
17.06.2020	Stationær (FF1)	Hårdforkromning	< 0,0003	< 0,06%	0,00004	4%
17.06.2020	Stationær (FF2)	Hårdforkromning	0,00051	0,1%	0,00005	5%
23.10.2020	Stationær (NF)	Hårdforkromning	< 0,00013	< 0,03%	0,00009	9%
22.10.2020	Stationær (NF)	Hårdforkromning	< 0,00013	< 0,03%	0,00011	11%
22.10.2020	Stationær (NF)	Hårdforkromning	0,00020	0,04%	0,00004	4%
22.10.2020	Stationær (NF)	Hårdforkromning	< 0,00013	< 0,03%	0,00005	5%
22.10.2020	Stationær (NF)	Hårdforkromning	0,00022	0,04%	0,00016	16%
22.10.2020	Stationær (NF)	Hårdforkromning	< 0,00009	< 0,02%	< 0,00009	< 9%

Kommentarer til resultaterne

På grund af tekniske fejl, og problemer med analysen af Total-krom og Krom 6, måtte resultaterne fra de først udførte måleserier kasseres og gentages.

Der er ikke observeret tilsvarende problemer med analysen af Total-krom og Krom 6 fra de øvrige måleserier på virksomhed nr. 1, 2 og 4, hvor der er målt på termiske processer. Årsagen til problemerne med højere målte Krom 6 ift Total-krom har trods indgående drøftelser med laboratoriet ikke kunnet findes.

Tabel 3 viser måleresultaterne for Total-krom og Krom 6, som ud fra den afsluttende validerende målekampagne vurderes som valide. Alle målinger er under grænseværdien, og væsentligt lavere end de målinger af Krom 6, virksomheden fik udført i 2018. NF1 måling var udført ca. 1 m fra overflade fra forkromnings bad.

Bilag A. Samlet oversigt over resultater og målepositioner.

Dato	Type	Cr (mg/m ³)	Krom 6 (mg/m ³)	% af GV Krom 6	Afstand ml. måleposition og kilde (ca.)	Proces	Aktivitets niveau	Ventilationsforhold (afstand fra udsugning til kilden)	Metal type
23.10.2020	Stationær (NF)	<0,00013	0,00009	9%	1-2 m	Hårdforkromning	To forkromningsbad, 9.900 og 17.000 liter,	Procesudsugning, kraftig	Rustfrit stål
23.10.2020	Stationær (NF)	<0,00013	0,00011	11%	1-2 m	Hårdforkromning	Begge forkromningsbade:	Procesudsugning Kraftig	Rustfrit stål
23.10.2020	Stationær (NF)	0,00020	0,00004	4%	1-2 m	Hårdforkromning	Koncentration af kromat i bad: 300 mg/l, temperatur ca. 55 °C.	Procesudsugning Kraftig	Rustfrit stål
23.10.2020	Stationær (NF)	<0,00013	0,00005	5%	1-2 m	Hårdforkromning		Procesudsugning Kraftig	Rustfrit stål
23.10.2020	Stationær (NF)	0,00022	0,00016	16%	1-2 m	Hårdforkromning		Procesudsugning Kraftig	Rustfrit stål
23.10.2020	Stationær (NF)	< 0,00009	< 0,00009	< 9%	1-2 m	Hårdforkromning		Procesudsugning kraftig	Rustfrit stål