

ARBEJDSNOTAT



Chrom-6: Eksponeringsniveauer i arbejdsmiljøet

Udarbejdet af Professor cand.scient. Keld Alstrup Jensen (kaj@nfa.dk)

20. februar 2019

J.nr.: N/A

Sagsnr:

Ref.:KAJ

Navn: Keld Alstrup Jensen

Direkte tlf:

39 16 53 02

e-post:

kaj@nfa.dk

Baggrund

I forbindelse med Beskæftigelsesministeriets nedsatte hurtigtarbejdende arbejdsgruppe ang. håndteringen af chrom-6 på danske arbejdspladser er NFA som følge af diskussioner under møderne afholdt d. 20/12 2018 og 28/1 2019 blevet bedt om at uddybe om viden om målte eksponeringsniveauerne for chrom-6 i den videnskabelige litteratur.

I notat at 5/12 2018 er rammen for arbejdsgruppens formål og opgaver:

- 1) At tilvejebringe best-practise eksempler på, hvordan danske virksomheder – i henhold til arbejdsmiljøreglerne – bedst undgår, at deres ansatte bliver udsat for chrom-6 i arbejdet.
- 2) At supplere den kommunikationskampagne, som iværksættes af Arbejdstilsynet, herunder skal parterne særligt byde ind med best-practise eksempler til kampagnen.
- 3) Konkret at vurdere, om undervisningsmaterialer om beskyttelse mod chrom-6 og eventuelle andre farlige stoffer på relevante uddannelser er tidssvarende til den viden, vi har i dag.
- 4) At vurdere muligheden for at kortlægge brugen af chrom-6 på danske virksomheder, herunder evt. at identificere de brancher hvor udfordringerne er størst, så vidt det er muligt at estimere antallet af personer, der er udsat for chrom-6 samt
- 5) Pege på de mest almindelige arbejdsprocesser, hvor der er risiko for udsættelse for chrom-6.

Forespørgslen til NFA relaterer sig herfor især til punkt 5, men der kan hentes viden til punkt 1 og 3 fra visse studier fremhævet herunder i sektionen "Muligheder for tekniske løsninger til reduktion af chrom-6 eksponering ved svejsning?".

Hvad er eksponeringsniveauerne for chrom-6?

NFA har ikke foretaget arbejdspladsmålinger for chrom-6 i mere end 20 år. Der er beskrevet et fald i de højeste eksponeringer i Tyskland i perioden 1994 – 2009 [Pesch et al. og den samme tendens kan gøre sig gældende i Danmark. Gamle eksponeringsmålinger er måske ikke retvisende til at vurdere niveauerne i det danske arbejdsmiljø i dag, derfor er det valgt at lave en litteratur-screening for at referere til videnskabeligt publicerede eksponeringsmålinger i arbejdsmiljøer med relevans for danske arbejdspladser. Der fokuseres på luftvejseksposering og risikoen for lungekræft. Selv om udsættelse chrom-6 kan have andre helbredseffekter (bla. astma, allergi, hud- og luftvejsirritation), vurderes lungekræft at være den mest kritiske effekt ved langtidsudsættelse (SCOEL)

Videnskabelig litteratursøgning

Der blev foretaget søgninger på den videnskabelige litteratur søgemaskine kaldet Web of Science. Foruden specifikke søgeord, blev søgningerne i første runde sat til de seneste 5 år. Hvis dette ikke gav et brugbart resultat blev søgeperioden udvidet til perioden fra år 2000 med samme søgeord.

Herunder eksempler på søgninger og søgeresultater:

Eksempel 1.

Søgning på web of science: chromium 6 AND exposure AND welding OR hexavalent AND chromium AND exposure AND welding.

Periode: Last 5 Years.

34 hits; 17 relevante

Eksempel 2.

Søgning på web of science: chromium 6 AND exposure AND solder* OR hexavalent AND chromium AND exposure AND solder*

Periode: Last 5 Years and 2000-2018

2 hits; Ingen relevante

Eksempel 3.

chromium 6 AND exposure AND coat* OR hexavalent AND chromium AND exposure AND coat*

Periode: Last 5 Years

27 hits; 1 relevant

Eksempel 4.

chromium 6 AND exposure AND paint* OR hexavalent AND chromium AND exposure AND paint*

Periode: Last 5 Years

14 hits; 4 relevante

Eksempel 5.

chromium 6 AND exposure AND galvanis* OR hexavalent AND chromium AND exposure AND galvanis*

Periode: Last 5 Years

4 hits; 1 delvis relevant på biosampling fra elektroplaters (cytotox og inflammation i næseceller)

Periode: 2000-2019

10 hits; ingen nye artikler

Resultater

Søgeresultaterne antyder, at der er en stærk publikations- og data-bias mod målinger af eksponeringer under svejsning og publikation af mange enkeltstudier. Blandt de relevante publikationer blev der fundet i 2 relevante større studier og et mindre nyere studie, som kan anvendes til at give et samlet billede af eksponeringer for chrom-6 i en række erhverv og arbejdsprocesser. Dertil var der blandt de identificerede publikationer tre artikler, der tester muligheder for reduktion af chrom-6 dannelse ved svejsning. Hovedresultaterne fra disse udvalgte publikationer gennemgås herunder.

Vincent et al. (2015) Occupational exposure to chrome VI compounds in French companies: Results of a national campaign to measure exposure (2010-2013). Annals of Occupational Hygiene 59/1, 41-51.

Et fransk studie af Vincent et al. (2015) dækker chrom-6 eksponeringen i flere forskellige arbejdsmiljøer, hvor der blev lavet 741 målinger af chrom-6 i den inhalérbare støvfraktion i 99 forskellige virksomheder i perioden i perioden 2010-2013. Ud af de 741 målinger kunne 556 målinger anvendes til at estimere den daglige eksponering for chrom-6. Resultaterne fra målingerne er opsummeret i Tabel 1 og Tabel 2 herunder for hhv. sektorer og arbejdsprocesser. Der blev ikke lavet målinger i tekstil, katalyse, pigment, og plastik brancherne, da der ikke blev fundet chrom-6 materialer under besøg i virksomhederne i disse brancher pga. udfasning. Der blev kun lavet én måling i glas-og bly-krystal-producerende virksomheder, hvor kun få kg $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ anvendes årligt og chrom-6 materialer også er under udfasning.

Det er vigtigt at notere sig at de listede måleresultater i Tabel 1 dækker over flere eksponeringsscenarier. Nogle af de meget høje værdier er angivet til at være forbundet med specifikke arbejdsopgaver. Eksempelvis er chrom-6 koncentrationen på $365 \mu\text{g}/\text{m}^3$ under malingsproduktion forbundet med brug af mølle-mikser under malingsproduktionen. Tabel 2 viser chrom-6 eksponeringsniveauerne ved specifikke arbejdsopgaver.

Tabel 1. Chrom-6 eksponeringsniveauer i inhalérbar støv i forskellige sektorer (Vincent et al. 2015). Målingerne er repræsentative daglige eksponeringer, målt ved langtidssampling af personligt og stationært udstyr. Den danske grænseværdi er $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Sektor	N målinger	Gennemsnit ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Variation ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	% målinger $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Metal*	99	2,53	<0,02 – 97,43	21,2
Hårdforkromning	97	1,60	<0,03 – 22,81	33
Forkromning / galvanisering	90	0,28	<0,02 – 1,71	1,1
Maling af fly	77	82,3	<0,02 – 896	58,4
Cementproduktion	42	0,19	<0,02 – 1,54	4,8
Læderfarvning	37	0,18	0,02 – 1,27	2,7
Støbning	30	3,08	<0,02 – 45,26	6,7
Resistente keramiske materialer	28	0,72	<0,02 – 7,73	25
Træbehandling	16	1,26	<0,05 – 4,87	43,7
Gassvejsning og skæring	10	1,46	<0,02 – 6,40	20
Malingsproduktion	8	47,23	0,10 – 365	50
”Metalsmelte-sprøjtning” HVOF/lysbue plasma spray	8	7,01	1,82 – 15,34	100
Krom-ferro-krom metal fremstilling	10	7,86	0,02 – 18,74	80
Keramiske materialer	3	0,075	--	--
Glassværker	1	<LoQ	--	--

LoQ: Detektionsgrænse; * ikke præcist defineret

Tabel 2. Chrom-6 eksponeringsniveauer i inhalérbar støv i ved specifikke arbejdsopgaver (Vincent et al. 2015). Den danske grænseværdi er $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Sektor	N målinger	Gennemsnit ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Variation ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	% målinger $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Elektrolettering	184	0,94	<0,02 – 22,81	19,6
TIG, MAG, lysbue svejsning	104	2,81	<0,02 – 97,43	25
Spraymaling	45	135,50	<0,02 – 896	75,6
Brug af knusemølle og miksere	38	10,82	<0,02 – 365	23,7
Farvning af skind	37	0,18	<0,02 – 1,27	2,7
Sandslibning (manuel)	36	6,51	<0,05 – 82,4	33,3
Brug af ovne	26	4,02	<0,02 – 45,26	19,2
Brug af smelteovne	24	3,34	<0,02 – 18,74	37,5
Vacuumimpregnering træ	16	1,26	<0,05 – 4,87	44
Mekanisk transport og håndtering	15	0,26	<0,02 – 1,54	13,3
Mekanisk reduktion – ”termisk slibning”	14	1,02	<0,02 – 6,4	14,3
Test og laboratorie-analyser	6	0,14	<0,05 – 0,33	0
Pakning*	4	0,32	0,09 – 0,85	0
Vedligehold	4	0,07	<0,02 – 0,13	0
Emaljering	3	0,075	--	--

* Ikke defineret hvad der pakkes. Der antages pulver.

Det er værd at notere sig, at selvom gennemsnittene ofte er relativt lave, så findes der sektorer og arbejdsopgaver, hvor de franske eksponeringsmålinger gennemsnitligt er relativt høje. Samtidig er koncentrationen af chrom-6 over $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (den franske grænseværdi for chrom-6; den danske grænseværdi er $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) i langt de fleste sektorer og under udførelse af arbejdsopgaverne i Tabel 2. De laveste værdier findes i sektorerne glas, keramik, læderfarvning, forkromning, og cement, hvor det er mindre

end 5% af målingerne der overskrider $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Mht. arbejdsprocesserne, så blev der målt laveste eksponeringer i forbindelse med arbejdsopgaverne: Test og laboratorieanalyser, pakning, vedligehold, emaljering, og forberedelse af skind til læderfarvning, hvor 2,7% af målingerne (1 ud af de 37 målinger) overskred $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i håndtering af skind til læderfarvning. Dog skal der bemærkes at der kun var få målinger (3-6) for de arbejdsprocesser med lav eksponering var lav.

Pesch et al. (2015) Airborne exposure to inhalable hexavalent chromium in welders and other occupations. International Journal of Hygiene and Environmental Health 218, 500-506.

I dette studie analyseres 3659 personlige arbejdspladsmålinger af den inhalérbare chrom-6 eksponering på en række tyske virksomheder, som er registreret i den tyske MEGA (Messdaten zur Exposition gegenüber Gefahrstoffen am Arbeitsplatz) database.

Målingerne i dette studie er opsamlet i perioden 1994 – 2009 og strækker sig derfor over en længere periode. Analyser af den overordnede udvikling af alle målingerne viser at der er et generelt fald i chrom-6 koncentrationerne for 90 og 95 percentilen mens 75 percentilen er relativt konstant mellem 4,68 (2002-2005) og 6,76 (1998-2001) $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Resultaterne fra databasen opdelt på erhverv og processer er vist i Tabel 3 og dækker målinger under arbejdsprocesserne; typisk 2-4 timer. Den danske grænseværdi er $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Resultaterne af 70 til 95 percentilen viser, at der kan være signifikant eksponering for chrom-6 i alle de præsenterede erhverv. De højeste chrom-6 eksponeringer er observeret for spray maling, men høje eksponeringsniveauer er også rapporteret i den kemiske industri, støberi, metalspray, metalkæring, og visse former for svejsning. Det er bemærkelsesværdigt at chrom-6 eksponeringerne under TIG og Plasmasvejsning i dette studie ser ud til at være relativt lave. Chrom-6 eksponeringerne ved plasmasvejsning ligger endda under LoQ (kvantifikationsgrænsen).

Den estimerede median værdi viser også at en signifikant chrom-6 eksponering i de fleste erhverv, hvor 11 ud af 14 erhverv har en medianværdi højere end $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Det skal dog bemærkes at relativ stor andel af målingerne i databasen (34 – 88%) ligger under den anvendte metodes (EN 481) LoQ pga. anvendt volumenflow og analysemetode. Værdier under detektionsgrænsen blev estimeret med en statistisk metode, som beregner fordelingen baseret på måleresultater over LoQ.

Tabel 3. Chrom-6 eksponeringsniveauer i inhalérbar støv under arbejdets udførelse for specifikke erhverv og arbejdsprocesser. Målingsperioden er i gennemsnit 2 timer (Pesch et al. 2015). Den danske grænseværdi er $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Erhverv	N målinger	Median* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	70% ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	90% ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	95% ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Svejsere	1898	2,84	6,76	28,08	67,60
Gas-Metal lysbue svejsning (GMAW)	616	3,64	9,88	23,92	43,68
<i>Flux-cored</i> lysbue svejsning (FCAW)	25	5,72	41,60	57,20	62,40
Tungsten-Gas lysbue svejsning (TIG)	581	0,20	<LoQ	5,20	6,76
Metal-lys bue svejsning (Shielded MAW)	279	6,76	37,96	145,61	348,41
Laser svejsning	23	0,07	<LoQ	<LoQ	<LoQ
Ikke specificerede svejsemetoder	374	1,37	7,8	36,92	79,04
Metalskærer	115	1,53	9,36	32,24	67,60
Metal sprayer	35	2,31	17,16	45,24	119,60
Elektroplettering	749	1,70	3,28	8,32	17,68
Hårdforkromning plettering	202	3,12	7,80	19,76	33,80
Støberiarbejdere	24	0,28	<LoQ	11,96	83,20
Metalarbejder	366	0,36	<LoQ	9,36	18,72
Kemisk chrom-industri	70	4,19	19,24	57,20	156,01
Spraymaler	110	10,92	119,60	397,82	884,04

* En median er den "midterste" værdi – dvs 50% af målingerne ligger over og 50% ligger under denne værdi. Den er inklusiv statistiske estimater for værdier under LoQ. LoQ: Limit of Quantification.

Pesch et al. (2018) Exposure to hexavalent chromium in welders: Results of the WELDOX II field study. Annals of Work Exposures and Health 62/3, 351-361.

Denne artikel er et mindre nyere tysk studie, der viser lidt mere detaljeret eksponeringsniveauerne ved GMAW (gas-metal bue), TIG (tungsten inert gas) og metal lysbue (Shielded MAW) svejsning. Der blev målt på 50 svejsere i perioden 2013-2015. Der blev opsamlet respirabelt støv på filtre inde i svejsernes hjelme. Der blev målt mellem 3 og 4 timer, hvoraf 43 målinger var af 4 timers varighed under svejsning og under sjakskifte. 24 svejsere anvendte elektroder med højt chrom indhold og 26 svejsere elektroder med lavt chrom-indhold¹. Det blev noteret om der blev anvendt lokaludsug og om den var effektiv. Kvantifikationsgrænsen (LoQ) for chrom-6 i luftmålingerne var (0,37 – 0,43 µg/m³).

Tabel 4 viser en oversigt over måleresultaterne. Eksponeringen for svejserøg varierede fra 0,25 til 1,06 mg/m³. Chrom-6 eksponeringen var under 1 µg/m³ i 84% af målingerne, men 8 svejsere ud af de 50, havde eksponeringsniveauer for chrom-6 der var over 1 µg/m³. Den danske grænseværdi er 5 µg/m³ = 0,005 mg/m³. Tabel 4 viser, at der i dette studie, overordnet set kun var små forskelle mellem eksponeringsniveauerne inde i maskerne under arbejdet med de tre svejsemetoder.

Tabel 4. Eksponeringsniveauer for respirabel støv (røg) og Chrom-6 under svejsning med forskellige svejsemetoder (Pesch et al. 2015).

Metode	N målinger	Respirabel svejserøg	Chrom-6		
		Median* (mg/m ³)	Median (µg/m ³)	25% (µg/m ³)	75% (µg/m ³)
Gas-Metal lysbue svejsning (GMAW)	24	1,06	0,24	0,11	0,44
Tungsten-Gas lysbue svejsning (TIG)	19	0,35	0,23	0,10	0,52
Metal-lysbue svejsning (Shielded MAW)	3	0,25	0,04	0,02	180
Alle	50	0,60	0,23	0,10	0,50

*En median er den "midterste" værdi – dvs 50% af målingerne ligger over og 50% ligger under denne værdi.

¹ Der skelnes mellem høj (rustfri) og lavt (mild steel) indhold af chrom og nikkel i elektroder og metaller ved samlet 5 vægt% (Weiss et al. (2013) Levels and predictors of airborne and internal exposure to chromium and nickel among welders – Results from the WELDOX study. International Journal of Hygiene and Environmental Health 216, 175-183.

Muligheder for tekniske løsninger til reduktion af chrom-6 eksponering ved svejsning?

I forbindelse med litteratursøgningen på eksponering for chrom-6 blev der fundet 3 artikler der omhandler tekniske løsninger til at reducere eksponeringen for chrom-6 i svejserøg. Der har længe været en strategi for at sænke dannelsen af chrom-6 ved enten at optimere på gasserne og/eller at forbedre svejseelektroderne. Disse tre artikler er kort beskrevet for at belyse nogle af de tiltag man kan gøre for at sænke eksponeringen for chrom-6 ved svejsning, ud over de beskyttende foranstaltninger ved ventilation og friskluftforsynet åndedrætsværn.

Vishnu et al. (2018) Influence of nano-sized flux materials in the reduction of the Cr (VI) in the stainless steel welding fumes. Journal of Manufacturing Processes 34, 713-720.

I dette studie undersøgte forskerne om dannelsesraten og dermed indholdet af chrom-6 i svejserøg kunne sænkes ved at tilsætte calcit nanopartikler til svejseelektroderne (fluxen). Calcit anvendes i svejseelektroderne til at danne CO₂ gas og stabilisere lysbuen. Det viste sig at ved at erstatte 50 vægt% af micro-calcite med en 80 nm nano-calcite kunne reducere chrom-6 dannelsesraten i svejserøgen fra 0,0324 til 0,0189 mg/min uden at forøge Ca indholdet i slaggen. Dannelsesraten for svejserøg var næsten uændret 0,14 mg/min.

Vishnu et al. (2018) Cr6+ reduction in welding fumes by nano composite coatings on stainless steel manual metal arc welding electrodes. Process Safety and environmental Protection 114, 334-346.

I dette studie undersøgte forfatterne om dannelse af chrom-6 kunne sænkes ved at overfladebehandle svejseelektroder med Al₂O₃ og TiO₂ nanopartikler til at stabilisere lysbuen under svejsning, mens ZnO nanopartikler blev tilsat for at reducere chrom-6 i svejserøgen. Det blev fundet at koncentrationen af svejserøg og chrom-6 faldt med faldende homogen partikelstørrelse, men også afhang af koncentration og partiklernes form. Ved optimerede elektrode-coating med ca. 28 store nanopartikler af Al₂O₃ og TiO₂ og ZnO, så kunne dannelsen af chrom-6 reduceres med 78% sammenlignet med niveauet i standard elektroden.

Topham et al. (2010) reducing Cr6+ emissions from tungsten arc welding using a silica precursor. Journal of Aerosol Science 41, 326-330.

Dette studie undersøger effekten af chrom-6 dannelse ved at bruge tetraethyloxysilan (TEOS) som et additiv til gastilførslen under TIG svejsning. Tilsætningen af TEOS medfører udfældning af amorf silica på aerosolerne, som dannes ved svejsning. På den

måde kan silica indkapsle de metal-holdige partikler forhindre oxidation af chrom. Forsørg viste at koncentrationen af chrom-6 blev reduceret med 45% ved tilsætning af 3% TEOS til gassen i svejseprocessen.

Konklusioner

Hvis forholdene i Danmark ligner forholdene på tyske og franske virksomheder, så viser resultaterne fra de identificerede studier, at eksponeringsniveauerne for chrom-6 kan være høje i flere erhverv. Det er bemærkelsesværdigt at eksponeringerne for chrom-6, i målingerne fra Tyskland og Frankrig, er højest ved andre arbejdsprocesser end ved svejsning. Der ses i disse studier mindst lige så høje eksponeringer ved kemikalieproduktion og håndtering, metalfremstilling, spray og metal sprøjtning (coating), maling, slibning, hårdforkroming, træimprægning og metalarbejde. De maksimale chrom-6 eksponeringer overskrider i de fleste tilfælde på de målte tyske og franske virksomheder den eksisterende danske grænseværdi for chrom-6 på $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Det skal understreges, at der kan være store forskelle på de anvendte beskyttelsesforanstaltninger og eksponeringen i Danmark i forhold til Tyskland og Frankrig. Endvidere er det usikkert hvilke af de undersøgte processer, der finder sted i Danmark.

Arbejdstilsynet nævner i notat af 15 januar 2019 (J.nr. 20195000058) at anvendelserne af chrom-6 ud fra produktregisteret er stor inden for fremstilling af kemiske produkter, overfladebehandling af metal og maskinforarbejdning (inklusiv galvanisering/forkromning), og karrosseri og autolakering, mens væsentlig mindre mængder anvendes til vindmøller, maling, luft-og rumfartøjer og bygge-anlæg.

Arbejdstilsynet peger i samme notat på nogle danske brancher, hvor de vurderer, at der kan arbejdes med chrom-6, som også omfatter affaldshåndtering og svejsning. Der er ikke fundet data for eksponering for chrom-6 ved affaldshåndtering i denne gennemgang af litteraturen.

Baseret på måleresultaterne fra litteraturen, bør det overvejes om der ud over svejsere også skal være fokus på andre mulige eksponeringskilder, brancher og arbejdspladser. Det er nødvendigt, med et bedre kendskab til de danske forhold fremover, for at kunne tilrettelægge en prioriteret indsats.