



Eksponering for beryllium ved produksjon av primær aluminium

Yngvar Thomassen
Kari Dahl
Dag G. Ellingsen
Hilde Notø
Lars Jordbekken
Nils Petter Skaugset

Serie : STAMI-rapport Årg 9. Nr. 10 (2008) ISBN :1502-0932 Dato 21/04/2008

Innholdsliste:

1. Sammendrag	3
2. Bakgrunn for undersøkelsene	5
3. Undersøkelsenes målsetninger	6
4. Human toksikologi	6
5. Definisjoner og forklaringer	7
5.1. Støv og aerosolfraksjoner	7
5.2. Helserelaterte aerosolfraksjoner	7
5.2.1. Inhalerbar aerosolfraksjon (f_{inh})	7
5.2.2. Torakal aerosolfraksjon (f_{tor})	7
5.2.3. Respirabel aerosolfraksjon (f_{res})	7
6. Produksjon av primæraluminium	8
7. Aluminiumverk valgt ut for Be-bestemmelser	9
7.1. Elkem Aluminium Lista (EAL)	9
7.2. Elkem Aluminium Mosjøen (EAM)	9
7.3. Hydro Aluminium Karmøy (HAK)	9
7.4. Hydro Aluminium Årdal (HAA)	9
7.5. Hydro Aluminium Høyanger (HAH)	9
7.6. Sør-Norge Aluminium (SØRAL)	10
7.7 Hydro Aluminium Sunndal	10
8. Prøvetaking	10
8.1. Prøvetakingsstrategi	10
9. Analysemetoder	11
9.1. Bestemmelse av Be og Al	11
9.1.1. Vannløselig Be og Al	11
9.1.2. Lutløselig Be	11
10. Instrumentering	11
11. Kvalitetssikring	12
12. Resultat og diskusjon, Del I: AMS - Beryllium pilotprosjekt	12
13. Resultat og diskusjon, Del II: AMS – Kartlegging av arbeidstakernes eksponering for beryllium ved SU4 Hydro Aluminium Sunndal	19
14. Resultat og diskusjon, Del III: Kartlegging av arbeidstakernes eksponering for beryllium ved HAPPA-oppfølgingsstudiet Hydro Aluminium Karmøy	20
15. Konsentrasjoner av beryllium i deponert støv	22
16. Konklusjon	23
17. Referanser	24

1. Sammendrag

I 2003 ble det gjennomført arbeidsmiljømålinger for utvalgte arbeidsoperasjoner ved aluminiumverkene: Elkem Aluminium Lista, Elkem Aluminium Mosjøen, Sør-Norge Aluminium, Hydro Aluminium Karmøy, Hydro Aluminium Årdal og Hydro Aluminium Høyanger. I tillegg ble det gjennomført supplerende målinger ved Elkem Aluminium Lista i 2004. Som en forlengelse av disse undersøkelsene ble det besluttet at eksponeringen ved den nye prebake-linjen SU4 ved Norsk Hydro Sunndal skulle kartlegges ved anvendelse av tilsvarende prøvetakingsstrategi. Likeledes ble det tatt beslutning om at arbeidsmiljøeksponering på Norsk Hydro Karmøy skulle gjentas etter at verket hadde gjennomført en rekke tekniske tiltak for å redusere eksponeringen spesielt ved anodeskift. Prøvetakingen for de to siste undersøkelsene ble utført i perioden januar-mars 2006.

I dette prosjektet, **Kartlegging av yrkeseksponering av betydning for utvikling av hallastma ved produksjon av primeraluminium (HAPPA)** ble det benyttet prøvetakingsutstyr som følger de internasjonalt aksepterte kriterier for helserelevante aerosolfraksjoner. Totalt i første fase av HAPPA-prosjektet har det blitt samlet inn personbårne prøver fra i alt 1037 personer. Av disse ble et utvalg på tretti prøver fra både Søderberg- og Prebakehallene ved hvert verk med høyest inhalerbar aerosolfraksjon valgt ut for bestemmelse av vannløselig og lutløselig beryllium og aluminium.

Analysemetoden som er benyttet (induktivt koplet plasma optisk emisjonsspektrometri) har en nedre bestemmelsesgrense for Be i luft på $0,5 \text{ ng/m}^3$ ved prøvetaking av 1 m^3 luft.

Berylliummengden i alle helserelevante aerosolfraksjoner varierer betydelige mellom verkene, men også mellom Søderberg- og Prebakehallene ved samme verk. De høyeste Be-konsentrasjonene er blitt bestemt i Prebakehallene på Karmøy fabrikker hvor den geometriske middelveidien for inhalerbar fraksjon er 112 ng/m^3 . Den høyeste enkeltverdien for Be i den inhalerbare fraksjonen, 270 ng/m^3 , er også blant prøvene som er samlet inn fra Prebakehallene på Karmøy.

Det er en betydelig variasjon i forholdet mellom mengden vannløselig Al og vannløselig Be i prøvene som er analysert. Ved Karmøy fabrikker hvor luftkonsentrasjonen for Be er høyest, er dette forholdet omtrent 1500:1. Ved andre verk hvor Be mengden er lav i luftprøvene, kan dette forholdet komme opp i 12-14000:1. Sammenliknet med forholdet mellom Al og Be i aluminiumoksidet som benyttes i prosessen vil et Be-nivå på 1 ppm (mg/kg) i oksidet gi et forhold på ca. 500.000 : 1. Luftkonsentrasjonene for Al og Be viser at Be anrikes i forhold til Al i arbeidsatmosfæren. Gjennomsnittlig 81 % av total mengde Be er vannløselig. Det er god grunn til å anta at den lutløselige Be-mengden kommer fra badpartikler som er lite vannløslige.

Utvalget av prøver fra HAPPA's første fase som er benyttet i denne undersøkelsen, gir ikke et riktig bilde av forekomsten av Be i arbeidsatmosfæren generelt og heller ikke innen hvert verk. Derfor har alle personlige prøver samlet inn i fase II av HAPPA prosjektet også blitt analysert for vannløselig Be. I oppfølgingsundersøkelsene ved Norsk Hydro Sunndal og Norsk Hydro Karmøy er det funnet en geometrisk gjennomsnittskonsentrasjon i den inhalerbare fraksjonen på henholdsvis $19,7$ (n=99) og $40,7$ (n=103) ng Be/m^3 . De høyeste enkeltverdiene for fullskiftprøvene var henholdsvis 253 og 190 ng/m^3 . Resultatene viser også at konsentrasjonen av Be i aerosolen er moderat med geometriske gjennomsnittsverdier på henholdsvis $2,7$ og 10 ng Be/mg .

Det har også blitt samlet inn deponert støv avsatt på overflater som arbeidstakere kan komme i kontakt med i fase II av HAPPA prosjektet. Disse prøvene er blitt analysert for vannløslig Be og resultatene viser at Be-innholdet i det deponerte støvet i stor grad reflekterer Be-konsentrasjonene funnet i den inhalerbare aerosolfraksjonen ved Norsk Hydro Sunndal og Norsk Hydro Karmøy; henholdsvis $3,2$ (n=43) og $10,5$ (n=53) $\mu\text{g Be/g}$. Høyeste enkeltverdier for Be i deponert støv var henholdsvis $8,0$ og $24,0 \mu\text{g Be/g}$.

Undersøkelsene er gjennomført med økonomiske bidrag fra Aluminiumindustriens Miljøsekretariat og Hydro Aluminium.

English summary

In the period 2003 - 2004 potroom workers exposure to selected contaminants were measured at Elkem Aluminium Lista, Elkem Aluminium Mosjøen, Sør-Norge Aluminium, Hydro Aluminium Karmøy, Hydro Aluminium Årdal and Hydro Aluminium Høyanger as part of the HAPPA project. For the exposure assessment of airborne contaminants, sampling equipment following the international defined health related aerosol fraction criteria was used. In total, personal samples representing 1037 workers have been collected. From these, 30 samples with the highest inhalable mass from each of the Søderberg and prebake potrooms were selected for measurement of water-soluble Be and Al and alkali-soluble Be.

Be was measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. When sampling one cubic meter of air, a detection limit for Be of 0.5 ng/m^3 could be obtained.

The concentration of Be in all of the health related aerosol fractions varied considerably between the plants, but also between potrooms within the same plant. The highest Be concentrations were measured in the prebake potrooms at Karmøy Plant where the geometric mean for the inhalable fraction was 112 ng/m^3 . The highest Be concentration in the inhalable fraction, 270 ng/m^3 , was also measured in the samples collected in the prebake potroom at Karmøy Plant.

There is a considerable variation in the ratio between water-soluble Al and water-soluble Be. At Karmøy Plant (with the highest air Be concentrations) this ratio is approximately 1500:1. This ratio may increase up to 12-14.000 :1 in other plants with lower air Be concentrations. This indicates that it is an enrichment of Be to Al in the workroom air.

On average about 81% of Be is water-soluble and there are indications that the rest is present in non-water soluble bath particles.

The selection of Be samples from the HAPPA project represents a worst case scenario and thus the results for Be are not representative for workers exposure, in general. In order to obtain further exposure information all personal samples collected in HAPPA phase II at Norsk Hydro Sunndal og Norsk Hydro Karmøy have been analysed for water soluble Be. The geometric mean air concentrations of Be in the inhalable fraction were $19,7$ ($n=99$) and $40,7$ ($n=103$) ng/m^3 , respectively. The highest measured concentrations in the full-shift inhalable fraction were 253 and 190 ng/m^3 of Be, respectively. The concentrations of Be in the aerosol itself were moderate with geometric mean values of 2,7 and 10 ng/mg , respectively.

To assess possible skin exposure to water soluble Be a number of wipe dust samples were collected from different surfaces in the two smelters. The concentrations of Be were similar to the concentration level found in the inhalable fraction; geometric mean values of 3,2 ($n=43$) and 10,5 ($n=53$) at Norsk Hydro Sunndal and Norsk Hydro Karmøy, respectively. The highest individual Be concentration in the deposited dust were 8,0 and $24,0 \text{ } \mu\text{g/g}$, respectively.

The project has been financially supported by Aluminiumindustriens Miljøsekretariat and Hydro Aluminium.

2. Bakgrunn for undersøkelsene

Be kan potensielt være en faktor av betydning ved vurdering av arbeidstakernes eksponering siden aluminiumoksid som benyttes ved produksjon av primæraluminium inneholder spormengder av beryllium (Be). I litteraturen har vi ikke funnet informasjon om hvilke luftkonsentrasjoner av Be arbeidstakere i elektrolysehaller eksponeres for. Ved egne analyser og etter informasjon fra industrien er konsentrasjonen av Be i alumina i størrelsesorden $<0,01-5$ ppm (mg/kg) avhengig av hvor bauxitt utvinnes. En anrikning av Be i forhold til aluminium (Al) i arbeidsatmosfæren vil være mulig fordi berylliumfluorid (BeF_2) har en sublimasjonstemperatur på ca. 800°C og elektrolysebadet har en temperatur på 960°C . Denne lave sublimasjonstemperaturen vil sannsynligvis føre til en avdampning av Be som fluorid i prosessen (BeF_2).

Fra aluminiumindustriens arbeid med Be vet en at Be akkumulerer i elektrolysebadet. Dette skyldes primært at oppløst Be ikke reduseres i elektrolyseprosessen, men forblir i oppløst form på linje med alkali- og jordalkalimetaller som natrium, kalsium og magnesium.

Den lave sublimasjonstemperaturen gjør at BeF_2 har tendens til å dampe av fra badet og følge anodegassen opp under kappen i elektrolysecellen. Her møter anodegassen store mengder ventilasjonsluft som suges inn rundt kapslingen. Mye av karbonmonoksidet (CO) i anodegassen brennes av (oksideres til karbondioksid) før den bråkjøles ved blanding med store mengder ventilasjonsluft. Når ovngassen passerer ut av elektrolysecellen, holder den i overkant av 100°C . Berylliumfluorid og andre komponenter fra badet vil på dette punkt foreligge i fast form.

Avgassen fra elektrolysecellene samles og føres til tørrenseanleggene, hvor gassen passerer store mengder alumina før den renses i posefiltrene. Tørrenseprosessen er effektiv både ovenfor gassformig fluorid (hydrogenfluorid (HF)) og for støv. Beryllium og andre komponenter som fjernes fra avgassen, følger sekundær oksidet tilbake i prosessen. På denne måten hindrer tørrenseprosessen at Be i særlig grad tapes fra prosessen. Berylliumnivået i badet vil således bygge seg opp over tid og danne en dynamisk balanse mellom tilført Be med alumina og tap av Be knyttet til dannelse av badoverskudd (som tas ut av prosessen), katodeavfall og diffuse tap knyttet til manglende lukking av prosessen (for eksempel stell av celler).

De partikler som finnes i avgassen fra elektrolysecellene, også den fraksjonen av avgassen som unnviker til arbeidsatmosfæren, vil i prinsippet kunne ha en rekke forskjellige dannelsesmekanismer:

- Medrivning av alumina og badkomponenter fra dekkmateriale
- Medrivning av aluminiumfluorid fra fluoridmater
- Dråpemedrivning fra bad – ”buble burst”
- Kondensasjon av flyktige fluorider og adsorpsjon av ultrafine partikler på overflaten av ovennevnte basispartikler
- Aggregater og agglomerater av ultrafine partikler

Sannsynligvis vil kondensasjon, aggregering og agglomerering (punkt 4 og 5) være mekanismer som i hovedsak vil forklare tap av partikulært fluorid og Be fra elektrolysecellen (L'vov B.V., Polzik L.K., Weinbruch S., Ellingsen D.G. and Thomassen Y., 2005) (Thomassen, Y., Koch W., Dunkhorst W., Ellingsen D.G., Skaugset N-P., Jordbekken L., Drabløs P.A. and Weinbruch S., 2006).

Beryllium i partikulær fase vil således kunne foreligge

- I aluminapartikler ($<0,01 - 5$ ppm, ikke vann- eller lutløselig)
- I aluminiumfluoridpartikler ($<0,01 - 5$ ppm, ikke vann- og begrenset lutløselig)
- I badpartikler ($< 20 - 100$ ppm)
- I fluoridkondensat (anriktet i forhold til ovennevnte partikler)

3. Undersøkelsenes målsetninger

Denne rapporten presenterer resultatene fra tre delprosjekter hvor Be-konsentrasjonen i arbeidsluft har blitt bestemt:

Del 1: AMS - Beryllium pilotprosjekt

I samråd med representanter for norsk aluminiumindustri (AMS og Forskningscenteret, Norsk Hydro, Porsgrunn) har denne pilotundersøkelsen primært lagt vekt på å utarbeide analytiske metoder for bestemmelse av Be i luftfiltre og kartlegge forekomsten av Be i et utvalg prøver samlet inn i HAPPA-prosjektet. Industrien selv har sett sitt behov for å dokumentere Be-innholdet i primæroksiden som benyttes og å finne ut av Be-flyten i elektrolyseprosessen. Målsetningene i denne pilotstudien var å

- a) Utvikle analysemetoder for bestemmelse av Be i alumina, badprøver og luftfiltre basert på atomspektrometri.
- b) Kartlegge forekomst av Be i primær- og sekundæroxid som benyttes i norske aluminiumverk.
- c) Undersøke Be-innholdet i fluoridbadet og mulig oppkonsentrering over tid.
- d) Kartlegge arbeidsmiljøeksponeringen for Be i forskjellige aerosolfraksjoner ved norske smelteverk.

Del 2: AMS – Kartlegging av arbeidstakernes eksponering for beryllium ved SU4 og anoderens ved Hydro Aluminium Sunndal

Ved aluminiumsmelteverket på Sunndal er det utført arbeidsmiljømålinger som inngikk i del 2 av prosjektet ”Hallastma ved produksjon av primæraluminium (HAPPA)”. I denne forbindelse var det ønskelig at også Be skulle bestemmes i alle innsamlede prøver.

Del 3: Kartlegging av arbeidstakernes eksponering for beryllium ved HAPPA-oppfølgingsstudiet Hydro Aluminium Karmøy (HAK)

Eksponeringsundersøkelsen ved HAK er utført for å undersøke om de relativt høye Be-konsentrasjonene i delprosjekt I: AMS - Beryllium pilotprosjekt, er beskrivende for forekomsten av Be i arbeidsatmosfæren. Beryllium har blitt bestemt i alle HAPPA-oppfølgingsprøver som er samlet inn etter at bedriften blant annet har gjort forbedringer ved innføring av forsert avsug og lasermålinger ved anodeskift.

4. Human toksikologi

Gastrointestinalt opptak av Be er avhengig av forbindelsens løselighet. Gastrointestinal absorpsjon av Be er under 1% av tilført dose. Hudopptak av Be ansees å være neglisjerbart gjennom intakt hud. (Deubner et al., 2001). Vi har ikke funnet data for lungeopptaket av Be.

Systemisk toksisitet for Be antas i dag å være uvanlig, men har vært beskrevet tidligere.

Helseeffekter av eksponering for Be er i hovedsak relatert til sensibilisering av lunger. Beryllium er kjent for å kunne indusere kronisk beryllose hos mennesker. Dette er en immunologisk mediert granulomatose. Det er i dag ikke avklart om sykdommen kun forekommer etter inhalasjon, eller om den også kan oppstå etter opptak av Be gjennom andre eksponeringsveier (Deubner et al., 2001). Sensibilisering for Be har vært rapportert blant individer fra grupper med median eksponering lavere enn $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Kent et al., 2001).

Hos pasienter med beryllose finner man øket antall lymfocytter i lungevæsken, i hovedsak T-lymfocytter av typen CD4+ (Rossman, 2001). Celler hentet med bronkoalveolær lavage fra pasienter med beryllose har øket nivå av TNF- α mRNA, og videre synes stimulering med BeSO₄ å kunne indusere apoptose av makrofager (Sawyer et al., 2000). En sterk genetisk komponent er

tilstede ved utviklingen av beryllose. Det har vært vist at 95% av en pasient-serie på 20 individer var HLA-DPB1Glu69 positive, mens en annen studie viste at høyt Be-eksponerte individer som var HLA-DPB1Glu69 positive hadde 8 til 10 ganger høyere risiko for å få beryllose enn tilsvarende ikke-positive individer (Nemery et al., 2001).

5. Definisjoner og forklaringer

5.1. Støv og aerosolfraksjoner

”Total”- støv er et begrep som er innarbeidet for arbeidsmiljømålinger og prøvetas med en såkalt ”total”støvkasset. Det har i ettertid vist seg at oppsamlingskarakteristikken til denne kassetten varierer avhengig av partikkelstørrelsen, noe som ofte vil føre til en underestimering av mengden støv en arbeider puster inn. I Norge er fortsatt alle relevante norske administrative normer for industrien basert på at denne kassetten benyttes.

5.2. Helserelaterte aerosolfraksjoner

På 1990-tallet kom International Organization for Standardization (ISO), Comité Européen de Normalisation (CEN) og American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) fram til en internasjonal enighet om et sett harmoniserte anbefalinger for vurdering av eksponering for aerosoler i arbeidslivet. Disse organisasjonene definerte tre helserelaterte aerosolfraksjoner; inhalerbar, torakal og respirabel aerosolfraksjon. Fig. 5.2a viser hvilke oppsamlingseffektivitet en aerosolprøvetaker skal ha for å prøveta de respektive fraksjoner og dermed simulere penetrasjonen av en aerosol i luftveiene. I fig. 5.2b er det også skissert hvor i luftveiene en får avsatt de ulike aerosolfraksjonene.

5.2.1. Inhalerbar aerosolfraksjon (f_{inh})

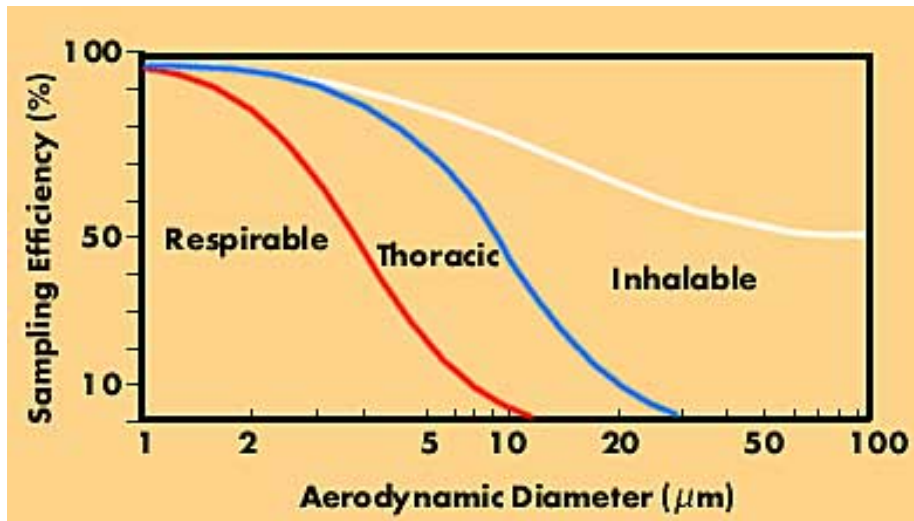
er den fraksjonen av alle luftbårne partikler som pustes inn gjennom nese og/eller munn.

5.2.2. Torakal aerosolfraksjon (f_{tor})

er den fraksjonen som inneholder partikler som penetrerer forbi strupehodet. Denne fraksjonen er viktig for helseeffekter som astma og bronkitt. F_{tor} tilsvarer fraksjonen av den inhalerbare aerosolen som har et 50% ”cut-off” for partikler ved en aerodynamisk diameter på $10\mu\text{m}$ og 1% ”cut-off” ved $d_{ae}=28\mu\text{m}$.

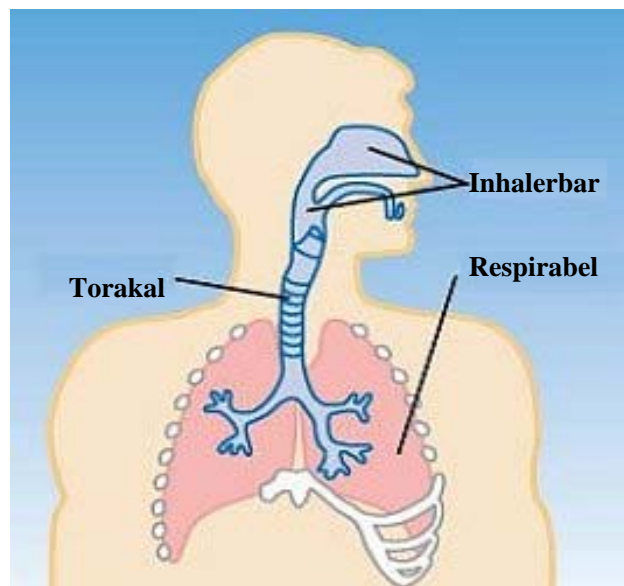
5.2.3. Respirabel aerosolfraksjon (f_{res})

er den fraksjonen som inneholder de partikler som penetrerer ned i den alveolære delen av lungen. F_{res} tilsvarer fraksjonen av den inhalerbare aerosolen som har et 50% ”cut-off” for partikler ved en $d_{ae}=4\mu\text{m}$ og 1% ”cut-off” ved $d_{ae}=10\mu\text{m}$.



Figur 5.2a: Kurver som viser respirabel- og torakal aerosolfraksjon som funksjon av aerodynamiske diameter, og som underfraksjon av inhalerbar fraksjon, (kurvetekst på engelsk).

Kilde: www.tsi.com



Figur 5.2b: Skisse over luftveiene med plassering av de ulike helse-relaterte regionene av luftveisystemet.

Direktoratet for Arbeidstilsynet (2002) uttaler i orienteringen; 450 "Kartlegging og vurdering av eksponering for kjemiske stoff og biologiske forurensninger i arbeidsatmosfære" at en må ta hensyn til disse fraksjonene med tanke på vurdering av helsefare, og velge prøvetakingsutstyr som oppfyller kravene til oppsamlingseffektivitet for de ulike fraksjonene. Det er derfor naturlig og formålstjenlig at en kartlegging av eksponeringsforholdene for Be i elektrolysehallene i aluminiumindustrien fokuserer på alle disse tre helse-relaterte aerosolfraksjonene.

6. Produksjon av primæraluminium

Basis for alle moderne aluminiumverk er Hall-Héroult prosessen som ble oppfunnet i 1886. Prosessen består i å løse opp aluminiumoksid (Al_2O_3) i smeltet kryolitt (trinatriumaluminiumheksafluorid, Na_3AlF_6). Temperaturen i smelten er omtrent $965\text{ }^\circ\text{C}$.

Bauxitt er råstoffet for produksjon av alumina for videreforedling til metallisk aluminium. Viktige forekomster finnes i Australia, Brasil, Surinam, Guiana, Indonesia, Kina, Russland, Hellas og på Jamaica. Bauxitt inneholder, avhengig av forekomst, varierende

sporkonsentrasjoner av Be. Berylliumkonsentrasjoner > 1 ppm er særlig knyttet til alumina produsert av bauxitt fra Jamaica og Hellas.

Ved normal elektrolysedrift brukes den kommersielle alumina (også kalt primærøksid) til å rense avgassen fra elektrolysecellene. Dette gjøres ved at primærøksidet injiseres i avgassstrømmen oppstrøms et posefilter. Oksidet vil reagere med gassformig fluorid (HF) og fjerne dette fra gass-strømmen. Posefilteret skiller så ut både det injiserte oksidet samt partikler som fulgte med avgassen fra elektrolysecellene. Det reagerte oksidet kalles ofte sekundærøksid. Sekundærøksid benyttes så til mating av cellene som råstoff. Gjenvunnet fluorid og andre forurensningskomponenter føres dermed tilbake i prosessen.

I noen tilfeller drives deler av anlegget på ren primærøksid for å oppnå renere metallkvalitet. Sekundærøksidet fra rensing av avgassen fra disse cellene benyttes da i andre deler av anlegget. Rent kvalitativt forventer en at celler som drives på primærøksid skal ha lavere Be-konsentrasjoner i badet enn de øvrige cellene, under ellers like betingelser (en forutsetning er da at en ikke blander badstrømmene fra de to anleggene).

I de seks aluminiumsverkene hvor Be har blitt bestemt i et utvalg HAPPA-prøver, benyttes både Søderberg- og prebaketeknologi. Noen verk drev deler av anleggene på primærøksid.

7. Aluminiumverk valgt ut for Be-bestemmelser

I HAPPA- prosjektet og oppfølgingstudiene har alle 7 norske verk deltatt;

7.1. Elkem Aluminium Lista (EAL)

Verket har tre haller, alle med Søderberg-teknologi. Felles for de tre hallene er generell bruk av sekundærøksid mens primærøksid bare benyttes i spesielle tilfeller.

Prøvetaking ble utført i januar 2003 (Lista I) og mars 2004 (Lista II).

7.2. Elkem Aluminium Mosjøen (EAM)

Verket har fire haller, alle med prebake-teknologi. Felles for de fire hallene er bruk av sekundærøksid.

Prøvetaking ble utført i februar 2003.

7.3. Hydro Aluminium Karmøy (HAK)

Verket har seks haller, to med Søderberg-teknologi og fire med prebake-teknologi. Felles for alle seks hallene er bruk av sekundærøksid.

Prøvetakingene ble utført i periodene mars/april 2003 (HAPPA I) og 20.-27. april 2006 (oppfølgingsstudiet).

7.4. Hydro Aluminium Årdal (HAA)

Verket har fem haller, to med Søderberg-teknologi og tre med prebake-teknologi. I prebakehallene blir det brukt sekundærøksid, mens en i Søderberghallene benytter primærøksid.

Prøvetaking ble utført i september 2003.

7.5. Hydro Aluminium Høyanger (HAH)

Verket har to haller, en med Søderberg- og en med prebake-teknologi. I prebakehallen benyttes sekundærøksid mens primærøksid benyttes i Søderberghallen, som for øvrig ble stengt permanent ved utgangen av februar 2006.

Prøvetaking ble utført i oktober 2003.

7.6. Sør-Norge Aluminium (SØRAL)

Verket har to haller, begge med prebake-teknologi. Det blir benyttet sekundær oksid. Prøvetaking ble utført i mars 2003.

7.7 Hydro Aluminium Sunndal

Prøvetakingen for ble utført i SU4 i perioden 23.-28. januar 2006.

8. Prøvetaking

8.1. Prøvetakingsstrategi

I HAPPA-prosjektet ble som regel 10 personer med forskjellige arbeidsfunksjoner på hvert skift utstyrt med Respicon personlig prøvetakingsutstyr. For å få et bilde av potensielt høyest eksponering for Be, ble ca. 30 Respiconprøver med størst inhalerbar masse valgt ut for Be-bestemmelse fra hver smeltehall, til sammen 274 prøver fra 6 verk og 10 haller.

De geometriske middelverdiene for inhalerbart støv i prøvene som er valgt ut til Be-bestemmelse (n=274) og alle prøver totalt i HAPPA-prosjektet (n=1029), er henholdsvis 6,7 og 2,5 mg/m³. For Karmøy fabrikker alene har vi følgende inhalerbare verdier:

Prebake : 14,7 (n=34) mot 7,9 mg/m³ (n=77)

Søderberg : 8,4 (n=29) mot 3,3 mg/m³ (n=84)

Dette utvalget av prøver vil derfor ikke gi et riktig bilde av forekomsten av Be i arbeidsatmosfæren generelt og heller ikke innen hvert verk.

Totalt ved Hydro Aluminium Sunndal ble det samlet inn eksponeringsprøver fra 51 operatører. I den grad det var praktisk mulig ble det samlet inn flere prøver fra samme operatør. Det ble samlet inn totalt 100 personbårne Respicon prøver med følgende fordeling med hensyn til jobbkategori; tapper (20 stk); ovnspasser (22 stk.); anodskift (38 stk); anoderens (20 stk).

I oppfølgingsundersøkelsen ved Hydro Aluminium Karmøy ble det samlet inn luftprøver fra i alt 53 operatører. I den grad det var praktisk mulig ble det samlet inn flere prøver fra samme operatør. Det ble samlet inn totalt 103 personbårne Respicon prøver med følgende fordeling med hensyn til jobbkategori; digel (3stk); anodskift (97 stk); anodetransport (3stk)

Respicon™ virtuell impaktor er en prøvetaker som gjør det mulig å bestemme respirabel, torakal og inhalerbar aerosolfraksjon. Respirabel aerosol blir samlet opp på filter 1, trakeobronkial på filter 2 og ekstratorakal fraksjon på filter 3. Respirabel og trakeobronkial fraksjon utgjør torakal fraksjon; inhalerbar fraksjon er summen av alle tre filterne. Respicon er opprinnelig konstruert som en stasjonær prøvetaker og har blitt vist å følge kriteriene for inhalerbar aerosol (Li et al., 2000).

I nikkellindustrien på Kola (Russland) har vi vist at Respicon også kan benyttes som en personlig prøvetaker dersom en bruker en korreksjonsfaktor for den ekstratorakale fraksjonen (Koch, et al., 2002). En slik korreksjonsfaktor må som regel etableres for en spesifikk industri, fordi fordelingen mellom de ulike partikkelstørrelsene kan være forskjellig. I HAPPA-prosjektet ble det derfor tatt parallelle prøver med Respicon og IOM (inhalerbar prøvetaker) for å finne en riktig korreksjonsfaktor for aluminiumindustrien. Disse resultatene er ikke endelig behandlet, og vi har derfor funnet det riktig i denne undersøkelsen ikke å benytte en korreksjonsfaktor.



9. Analysemetoder

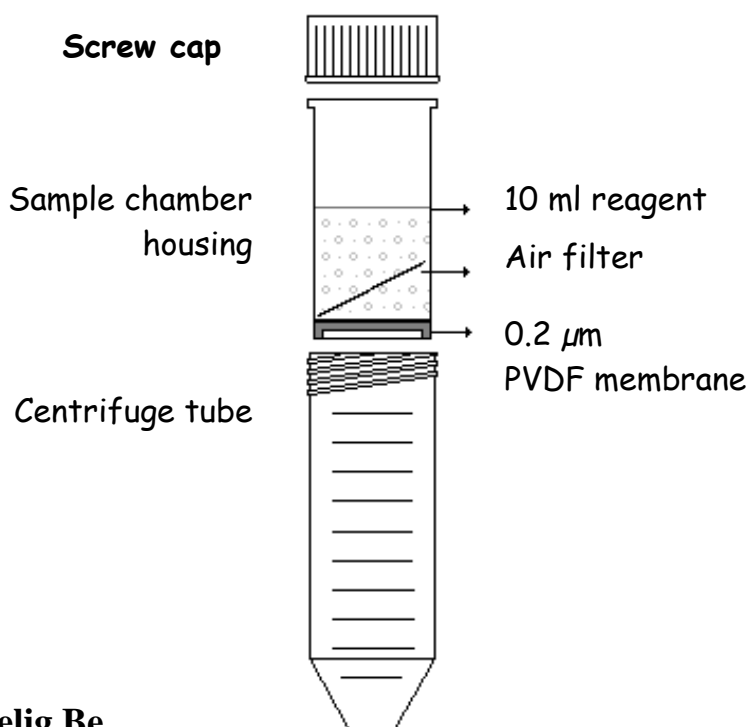
9.1. Bestemmelse av Be og Al

9.1.1. Vannløselig Be og Al

Vannløselig Be og Al er definert som den fraksjonen av totalmengden som løser seg i ionebyttet vann ved henstand i 90 min ved romtemperatur (20 °C). Aerosolfilterne ble ekstrahert ved bruk av sentrifugerør med volum på 50 mL (Alltech Maxi-Spin™ Filter Tube, art. nr. 100506, Deerfield, USA)(Fig.9.1). Rørene er laget av polypropylen og har filterinnsats med nylon membran (porestørrelse 0,2 µm). Aerosolfilterne ble overført til filterinnsatsen og tilsatt 10 ml ionebyttet vann. Alt ble godt ristet for hånd og satt til henstand i 90 minutter før sentrifugering i 10 minutter ved 3000 RPM.

Fra eluatet som primært var opparbeidet for fluoridbestemmelse ble 5 mL fordelt til eget plastrør og tilsatt 100 µl av en 5 ppm kobolt (Co)-løsning. Kobolt ble tilsatt som spektral internstandard ved induktivt koplet plasma optisk emisjonsspektrometrisk (ICP-OES) bestemmelse av Be.

Fig.9.1: Skisse av sentrifugerør med filterinnsats



9.1.2. Lutløselig Be

Etter ekstraksjon med vann ble filterinnsats med aerosolfilter overført til et nytt sentrifugerør og tilsatt 5 ml 0,5 M KOH-løsning. Etter oppvarming på vannbad i mikrobølgeovn (75°C i 90 min) ble rørene sentrifugert og løsningen fortynnet til 15 ml med ionebyttet vann. Bestemmelse av Be ble utført med Co som internstandard ved ICP-OES.

10. Instrumentering

Det ble benyttet et Perkin Elmer Optima Model 3100DV spektrometer utstyrt med mulighet både for aksielle og radielle emisjonsmålinger. Instrumentet ble benyttet med standard oppsett etter leverandørens anbefalinger. Kalibreringsløsningen ble preparert fra kommersielle 1000 mg/l Spectrascan sertifiserte Al og Be-løsninger. Kalibreringen ble basert på en ett-punkts standardkurve med følgende konsentrasjoner: Al: 50 µg/ml og Be: 25 ng/ml.

Ved bestemmelsen av Be ble emisjonslinjene 234,861 og 313,107 med aksiell avlesning benyttet. Den endelige konsentrasjonen ble beregnet som middelverdien av konsentrasjonene funnet ved bruk av disse to linjene.

Grunnstoff	Emisjonslinje nm	Avlesning	D.L. i løsning ^a ng/ml	D.L. i luft ^b ng/m ³
Al	396,153	Radiell	170	1700
Be	234,861	Radiell	0,16	1,6
Be	234,861	Aksiell	0,05	0,5
Be	313,042	Radiell	0,64	6,4
Be	313,042	Aksiell	2,4	24
Be	313,107	Radiell	0,19	1,9
Be	313,107	Aksiell	0,06	0,6
Co	228,616	Radiell	Intern standard	
Co	228,616	Aksiell		

^a Nedre bestemmelsesgrense basert på 3x standard avvik ved analyse av 89 blindfiltre.

^b Nedre bestemmelsesgrense i luft ved prøvetaking av 1 m³

11. Kvalitetssikring

Det finnes ikke realistiske kvalitetskontrollprøver med tilsvarende sammensetning som aerosolen samlet opp på luftfiltrene. For å kvalitetssikre analyseresultatene ble det derfor laget til en referanseløsning med kjent innhold av Al, Be og Na som inngikk i alle analyseseriene. Følgende konsentrasjoner ble funnet ved bestemmelse av for eksempel Al og Be i delprosjekt I. En tilsvarende reproduserbarhet og nøyaktighet ble også dokumentert ved bruk av tilsvarende referanseløsning ved analyse av prøvene i delprosjektene II og III.

Grunnstoff	Tilsatt mengde	Funnet	RSD i %	Antall målinger
Al	25,00 µg/mL	25,32 µg/mL	2,5	53
Be	10,00 ng/mL	9,83 ng/mL	1,4	53

12. Resultat og diskusjon, Del I: AMS - Beryllium pilotprosjekt

Luftkonsentrasjonene for vannløselig Al og Be i den inhalerbare, torakale og respirable aerosolfraksjonen er presentert i følgende tabeller:

Verk	Prosess	Antall prøver	Komponent	Konsentrasjon av Al µg/m ³			Minimum - maksimum	
				AM	Median	GM		
Lista I	Søderberg	15	Al _{inh}	40	40	32	5	90
		15	Al _{tor}	18	15	12	<2	50
		15	Al _{resp}	14	11	7	<2	49
Mosjøen	Prebake	24	Al _{inh}	119	87	84	37	428
		24	Al _{tor}	41	27	32	9	190
		24	Al _{resp}	16	11	12	3	61
Mosjøen	Tapper	3	Al _{inh}	84	80	83	68	104
		3	Al _{tor}	39	36	37	25	56
		3	Al _{resp}	17	15	14	7	28

Mosjøen	Digelrens	3	Al _{inh}	114	97	11	91	154
		3	Al _{tor}	58	54	54	33	87
		3	Al _{resp}	20	12	17	10	38
Søral	Prebake	21	Al _{inh}	74	63	57	5	220
		21	Al _{tor}	35	25	24	4	183
		21	Al _{resp}	18	10	10	3	149
Søral	Tapper	6	Al _{inh}	33	31	30	19	59
		6	Al _{tor}	12	10	11	5	20
		6	Al _{resp}	2	3	2	<2	4
Søral	Digelrens	3	Al _{inh}	59	64	56	34	80
		3	Al _{tor}	28	32	27	18	34
		3	Al _{resp}	7	7	6	3	11
Karmøy	Prebake	34	Al _{inh}	166	160	152	35	295
		34	Al _{tor}	93	88	84	32	242
		34	Al _{resp}	44	34	35	5	179
Karmøy	Søderberg	29	Al _{inh}	63	46	53	6	135
		29	Al _{tor}	22	20	17	1	49
		29	Al _{resp}	10	8	7	<2	34
Karmøy	Tapper	1	Al _{inh}	149				
		1	Al _{tor}	88				
		1	Al _{resp}	30				
Årdal	Prebake	30	Al _{inh}	71	62	64	26	158
		30	Al _{tor}	31	26	27	9	78
		30	Al _{resp}	16	15	14	3	37
Årdal	Søderberg	30	Al _{inh}	50	36	31	2	228
		30	Al _{tor}	25	17	13	1	165
		30	Al _{resp}	17	7	7	<2	155
Høyanger	Tapper	10	Al _{inh}	107	93	91	31	215
		10	Al _{tor}	60	52	52	21	125
		10	Al _{resp}	32	22	27	12	66
Høyanger	Prebake	25	Al _{inh}	100	108	90	17	192
		25	Al _{tor}	42	41	36	6	96
		25	Al _{resp}	15	15	12	3	40
Høyanger	Søderberg	25	Al _{inh}	72	55	61	26	152
		25	Al _{tor}	38	29	31	8	118
		25	Al _{resp}	27	22	18	<2	113
Lista II	Søderberg	13	Al _{inh}	72	55	62	26	152
		13	Al _{tor}	38	29	31	8	118
		13	Al _{resp}					
Lista II	Digelrens	2	Al _{inh}	174			35	312
		2	Al _{tor}	81			22	141
		2	Al _{resp}	35			13	57

Verk	Prosess	Antall prøver	Komponent	Konsentrasjon av Be ng/m ³			Minimum - maksimum	
				AM	Median	GM		
Lista I	Søderberg	15	Be _{inh}	4,6	3,1	3,3	1,0	12,8
		15	Be _{tor}	3,0	2,5	2,1	0,6	8,6
		15	Be _{resp}	2,7	2,5	1,4	<0,5	8,8
Mosjøen	Prebake	24	Be _{inh}	13,1	9,8	11,3	5,0	42,2
		24	Be _{tor}	5,4	3,3	3,8	0,7	20,0
		24	Be _{resp}	3,0	1,3	1,7	<0,5	14,3
Mosjøen	Tapper	3	Be _{inh}	7,7	8,3	7,4	5,2	9,6
		3	Be _{tor}	4,2	3,3	3,6	2,0	7,3
		3	Be _{resp}	2,6	1,9	1,9	0,7	5,3
Mosjøen	Digelrens	3	Be _{inh}	10,3	8,2	9,5	6,6	16,0
		3	Be _{tor}	5,9	4,4	5,1	2,9	10,4
		3	Be _{resp}	3,3	1,6	2,1	0,8	7,3
Søral	Prebake	21	Be _{inh}	29,5	17,1	17,4	3,7	216
		21	Be _{tor}	18,7	7,4	8,3	2,2	199
		21	Be _{resp}	13,8	2,8	4,3	0,9	179
Søral	Tapper	6	Be _{inh}	6,3	5,3	5,8	4,0	11,5
		6	Be _{tor}	2,5	2,2	2,3	1,2	3,9
		6	Be _{resp}	0,8	0,8	0,8	0,5	1,5
Søral	Digelrens	3	Be _{inh}	7,1	6,4	6,0	2,8	12,0
		3	Be _{tor}	3,2	3,7	2,7	1,1	4,8
		3	Be _{resp}	1,0	1,2	0,9	<0,5	1,3
Karmøy	Prebake	34	Be _{inh}	139	144	112	7,0	270
		34	Be _{tor}	67,3	60,8	54,4	5,9	242
		34	Be _{resp}	29,9	22,6	21,6	3,4	197
Karmøy	Søderberg	29	Be _{inh}	29,9	24,3	25,4	9,9	81,1
		29	Be _{tor}	17,0	15,5	13,7	2,7	50,5
		29	Be _{resp}	12,1	7,7	8,6	0,9	44,2
Karmøy	Tapper	1	Be _{inh}	112				
		1	Be _{tor}	69,2				
		1	Be _{resp}	39,7				
Årdal	Prebake	30	Be _{inh}	32,3	26,4	28,2	10,6	91,5
		30	Be _{tor}	16,6	13,4	13,8	4,8	52,7
		30	Be _{resp}	9,4	7,0	7,4	0,9	27,3
Årdal	Søderberg	30	Be _{inh}	24,8	15,9	12,8	1,0	162
		30	Be _{tor}	17,7	10,9	7,8	0,6	141
		30	Be _{resp}	14,6	6,0	5,1	<0,5	142
Høyanger	Tapper	10	Be _{inh}	12,4	12,4	11,1	5,3	19,2
		10	Be _{tor}	7,9	6,2	6,6	1,8	15,2
		10	Be _{resp}	5,5	3,9	4,1	1,0	12,3
Høyanger	Prebake	25	Be _{inh}	25,2	27,0	22,0	4,6	54,7
		25	Be _{tor}	9,9	9,2	8,4	1,7	17,8
		25	Be _{resp}	3,7	3,5	3,1	0,9	8,8
Høyanger	Søderberg	25	Be _{inh}	10,2	7,9	8,3	1,7	21,0
		25	Be _{tor}	7,8	5,9	6,2	1,3	19,8

		25	Be _{resp}	6,7	5,6	4,9	1,0	19,2
Lista II	Søderberg	13	Be _{inh}	4,9	4,1	4,2	1,8	9,6
		13	Be _{tor}	3,3	2,8	2,6	1,1	7,7
		13	Be _{resp}	2,7	2,3	1,8	<0,5	7,7
Lista II	Digelrens	2	Be _{inh}	24,6			5,7	43,4
		2	Be _{tor}	12,2			4,3	20,1
		2	Be _{resp}	5,9			2,8	8,9

Siden kondensasjon, aggregering og agglomerering vil være mekanismer som i hovedsak vil forklare tap av partikulært fluorid og Be fra elektrolysecellen (se bakgrunn for undersøkelsen) og at sammensetningen av fluoridkondensatet er kjent å være NaAlF₄, NaF, Na₅Al₃F₁₄, AlF₃ (se L'vov B.V., Polzik L.K., Weinbruch S., Ellingsen D.G. and Thomassen Y., 2005) kan det forventes at vannløselig Be sammen med vannløselig Na, F og Al vil representere kondensert materiale etter avdampning av fluorider fra elektrolysecellen.

Konsentrasjonene av vannløselig Al og Be er blitt kvantifisert over bestemmelsesgrensene på henholdsvis 2 µg/m³ og 0,5 ng/m³ i så godt som alle prøver. Berylliummengden i alle helse relaterte aerosolfraksjoner varierer betydelig mellom verkene, men også mellom Søderberg- og prebakehallene ved samme verk. De høyeste Be-konsentrasjonene er blitt bestemt i prebakehallen ved Karmøy fabrikker hvor den geometriske middelverdien for inhalerbar fraksjon er 112 ng/m³. Den høyeste enkeltverdien for Be i den inhalerbare fraksjonen på 270 ng/m³ er blant prøvene som er samlet inn fra prebakehallen på Karmøy.

Det er en sammenheng ($r^2=0.50$) mellom vannløselig Al og Be i alle prøver som er analysert (n=274), referer figur 12.1. Et utvalg prøver med høyt Be-innhold, alle fra Karmøy fabrikker, dominerer denne sammenheng. Figur 12.2 representerer alle prøver fra Karmøy fabrikker. Sammenhengen mellom vannløselig Al og Be er her ytterligere bekreftet i den inhalerbare fraksjonen ($r^2=0,90$). En tilsvarende relasjon er det også i den torakale og respirable fraksjonen (figur 12.3 og 12.4). Tilsvarende sammenhenger (ikke vist) finnes også ved de andre verkene, men forholdet mellom totalmengden av vannløselig Al og Be varierer betydelige mellom verkene; Karmøy fabrikker skiller seg ut med lavest forhold mellom Al og Be.

Det er omtrent 1500 ganger høyere konsentrasjoner av vannløselig Al enn Be. Ved andre verk hvor Be-mengden er lav i luftprøvene, kan dette forholdet komme opp i 12-14000:1. Sammenliknet med forholdet mellom Al og Be i aluminiumoksidet som benyttes i prosessen (1 ppm Be i oksidet gir et forhold på ca.500.000:1), viser resultatene at Be anrikes i forhold til Al i arbeidsatmosfæren. Variasjonen i dette forholdet er sannsynligvis påvirket av Be-innholdet i oksidet som benyttes ved de forskjellige bedriftene. Vi har i tidligere publikasjoner diskutert forekomst og dannelse av ultrafine partikler og mulig kjemisk sammensetning av disse [(L'vov B.V., Polzik L.K., Weinbruch S., Ellingsen D.G. and Thomassen Y., 2005) (Thomassen, Y., Koch W., Dunkhorst W., Ellingsen D.G., Skaugset N-P., Jordbekken L., Drabløs P.A. and Weinbruch S., 2006)].

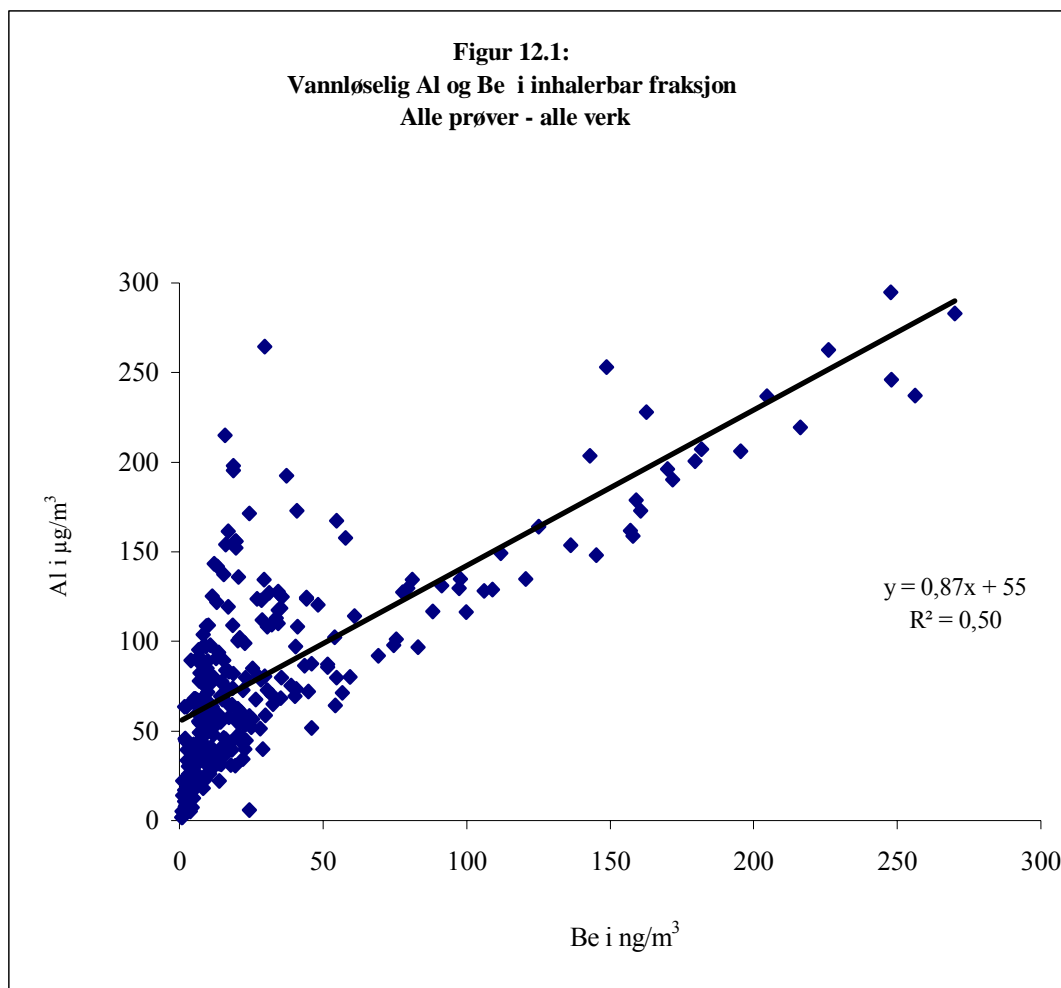
Det er grunn til å tro med bakgrunn i sublimasjonstemperaturen til BeF₂ på ca. 800 °C, at Be fjernes fra badsmelten med fluorid-dampen og forekommer i de ultrafine partiklene. Dette forklarer også at mesteparten av Be i aerosolen er vannløselig, se figur 12.5.

Ved å bestemme Be i lutløsningene for de 28 filtrene med høyest vannløselig Be-konsentrasjon, finner vi at gjennomsnittlig 81 % av total mengde Be (definert som summen av vann- og lutløselig mengde) er vannløselig. Løseligheten vil sannsynligvis være avhengig av partikkelstørrelsen. En indikasjon for dette er at de to respirable fraksjonene som er blant de 28 prøvene presentert i figur 12.5, har høyest vannløselighet for Be. Ved å korrigere resultatene for vannløselig Be basert på

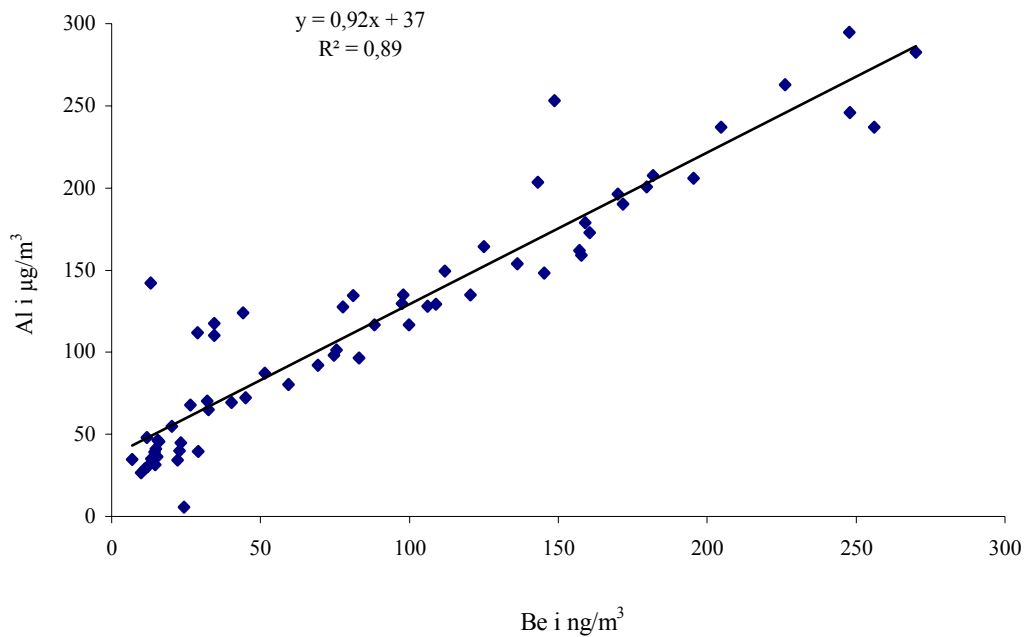
resultatene i tabellen med en faktor på 1,2 vil en komme fram til total mengde Be i arbeidsatmosfæren. Vi antar at den lutløselige Be-mengden kommer fra badpartikler som er lite vannløslige.

Gjeldende administrative norm i Norge for Be er $1\mu\text{g}/\text{m}^3$. Konsentrasjonene for Be som er bestemt i utvalgte prøver fra de høyest aerosolekspoonerte arbeidstakerne i HAPPA-prosjektet, er alle lave sammenliknet med denne normen.

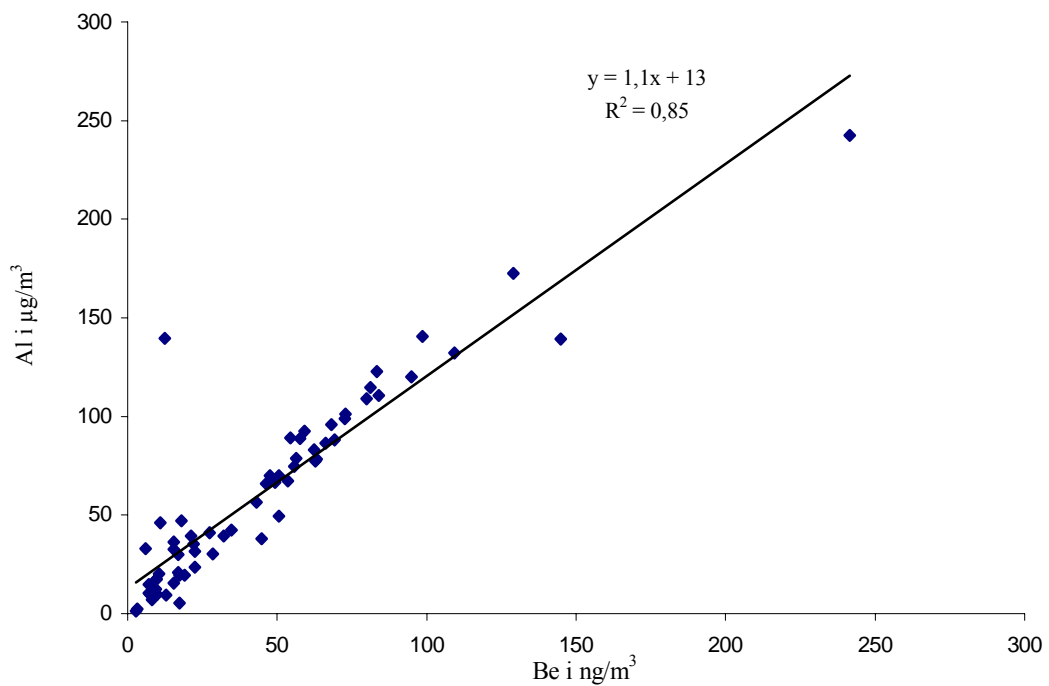
I januar 2005 foreslo imidlertid American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) en ny grenseverdi (Threshold Limit Value (TLV) for Be på $0,02\mu\text{g}/\text{m}^3$. I januar 2006 anbefalte de en TLV-verdi for Be på $0,05\mu\text{g}/\text{m}^3$ og en kortidsnorm på $0,2\mu\text{g}/\text{m}^3$. Om ikke dette forslaget blir akseptert av amerikanske myndigheter, har allerede industrien som produserer og anvender Be (også deler av Al-industrien) i USA, tatt til etterretning at et eksponeringsnivå rundt deres nåværende gjeldene norm på $2\mu\text{g}/\text{m}^3$, ikke beskytter mot Be-sensibilisering. Derfor har de allerede innført en selvpålagt Be-norm på $0,2\mu\text{g}/\text{m}^3$.



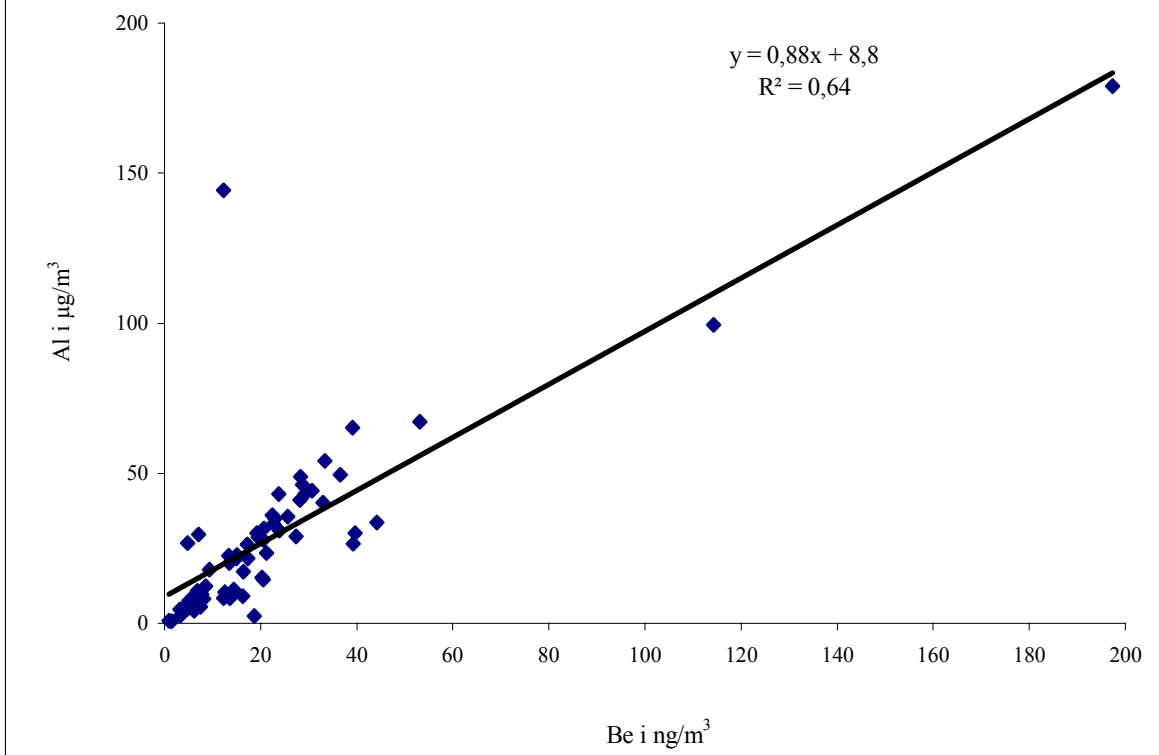
Figur 12.2
Vannløselig Al og Be i inhalerbar fraksjon
Alle prøver - Karmøy



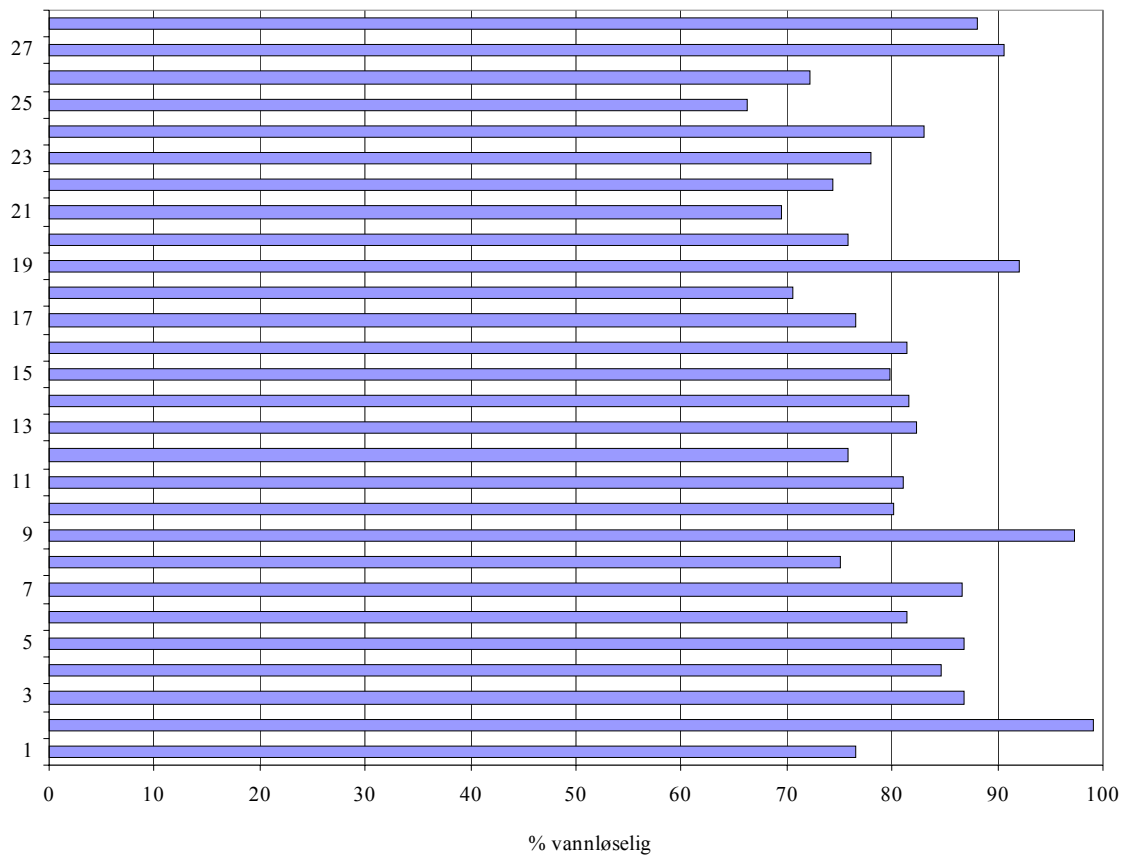
Figur 12.3: Vannløselig Al og Be i torakal fraksjon
Alle prøver - Karmøy



Figur 12.4:
Vannløselig Al og Be i
respirabel fraksjon
Alle prøver - Karmøy



Figur 12.5:
Vannløselig Be i %
Aritmetisk gjennomsnitt = 81% (n=28)



13. Resultat og diskusjon, Del II: AMS – Kartlegging av arbeidstakernes eksponering for beryllium ved SU4 Hydro Aluminium Sunndal

Luftkonsentrasjonene for vannløselig Be og masse av aerosol i den inhalerbare, torakale og respirable aerosolfraksjonen i Respiconprøvene fra Sunndal SU4 er presentert i følgende to tabeller. Resultatene for aerosolmengden i arbeidsluften er hentet fra HAPPA rapport for Hydro Aluminium Sunndal (Nils Petter Skaugset med flere, 2008).

Komponent	Jobbfunksjon	Antall prøver	Konsentrasjon av Be ng/m ³			
			AM	GM	95 % KI for GM	Min - Maks
Be _{inh}	Totalt	98	34,4	19,7	15,5 – 25,0	1,1 - 253
	Ovnspasser	21	24,2	18,9	13,0 – 27,4	2,8 – 70,4
	Tapper	19	7,0	5,8	4,1 – 8,2	1,1 – 13,3
	Anodeskift	38	46,8	31,7	21,8 – 46,0	1,6 - 152
	Buttsrens	20	49,2	26,6	15,2 46,6	1,4 - 253
Be _{tor}	Totalt	99	15,4	8,6	6,9 – 10,8	0,5 - 185
	Ovnspasser	21	8,8	7,3	5,3 – 10,0	1,5 – 21,9
	Tapper	20	3,8	3,1	2,2 – 4,3	0,5 – 9,1
	Anodeskift	38	18,1	12,6	9,0 – 17,5	1,1 – 56,0
	Buttsrens	20	28,9	14,1	7,8 – 25,6	0,6 - 185
Be _{res}	Totalt	99	7,0	4,2	3,4 – 5,1	0,1 – 85,8
	Ovnspasser	21	3,2	2,9	2,3 – 3,6	1,0 – 5,9
	Tapper	20	2,2	1,8	1,2 – 2,6	0,1 – 5,4
	Anodeskift	38	9,6	7,0	5,1 – 9,5	0,6 – 25,6
	Buttsrens	20	10,9	5,3	3,1 – 9,3	0,3 – 85,8

Komponent	Jobbfunksjon	Antall prøver	Konsentrasjon av aerosol mg/m ³			
			AM	GM	95 % KI for GM	Min - Maks
Aerosol _{inh}	Totalt	100	14,5	7,2	5,5 – 9,4	0,1 – 84,4
	Ovnspasser	22	11,7	7,8	4,9 – 12,3	0,9 – 46,0
	Tapper	20	2,6	2,1	1,5 – 2,9	0,4 – 4,9
	Anodeskift	38	23,3	12,8	7,8 – 21,1	0,1 – 84,4
	Buttsrens	20	12,5	7,6	4,6 – 12,6	0,6 – 57,1
Aerosol _{tor}	Totalt	100	3,6	1,9	1,5 - 2,4	<0,1 – 40,3
	Ovnspasser	22	2,3	1,7	1,2 – 2,5	0,3 - 8,2
	Tapper	20	0,8	0,7	0,5 – 0,9	0,3 – 2,1
	Anodeskift	38	4,3	2,5	1,6 – 3,9	<0,1 – 15,6
	Buttsrens	20	6,3	3,3	2,0 – 5,7	0,3 – 40,3
Aerosol _{res}	Totalt	100	1,4	0,7	0,6 – 1,0	<0,1 – 17,2
	Ovnspasser	22	0,8	0,6	0,5 – 0,9	0,2 - 2,0
	Tapper	20	0,4	0,3	0,3 – 0,4	0,1 – 1,0
	Anodeskift	38	2,0	1,1	0,8 – 1,7	<0,1 – 7,4
	Buttsrens	20	2,1	1,1	0,7 – 1,8	0,1 – 17,2

Be-konsentrasjonene som er funnet i arbeidsluften ved personlig prøvetaking av operatører i prebake-hallen SU4 bekrefter at Be er tilstede i alle luftprøver samlet inn i et konsentrasjonsområde fra 1- 253 ng Be/m³. De høyeste konsentrasjonene forekommer i den inhalerbare fraksjonen med et geometrisk gjennomsnitt for alle prøvene på 19,7 ng Be/m³. Selv om Be-konsentrasjonene i luft varierer noe for de forskjellige jobbfunksjonene, er dette sannsynligvis hovedsakelig forårsaket av forskjellige eksponering for total mengde aerosol. I tabellen under er mengde Be i ng /mg (ppm) aerosol beregnet. Resultatene viser at Be-mengden varierer lite innen samme aerosolfraksjon men i større grad mellom fraksjoner med en klar tendens til høyere relative mengder med henholdsvis om lag 2,7, 4,5 og 6,0 i den inhalerbare, torakale og respirable fraksjonen.

Det er en klar sammenheng mellom forekomst av mengden av Be og massen av aerosol i arbeidsluften; ved lineær regresjonsanalyse er det beregnet en verdi på $r^2 = 0,74$. Tilsvarende gode lineære sammenhenger mellom mengde vannløselig Be og Al i de forskjellige aerosolfraksjoner som vist i delprosjekt I, er også tilstede i denne undersøkelsen.

Fraksjon	Jobbfunksjon	Antall prøver	Be i aerosol ng/mg
Inhalerbar	Totalt	100	2,7
	Ovnspasser	22	2,4
	Tapper	20	2,8
	Anodeskift	38	2,5
	Buttsrens	20	3,5
Torakal	Totalt	100	4,5
	Ovnspasser	22	4,3
	Tapper	20	4,4
	Anodeskift	38	5,0
	Buttsrens	20	4,3
Respirabel	Totalt	100	6,0
	Ovnspasser	22	4,8
	Tapper	20	6,0
	Anodeskift	38	6,4
	Buttsrens	20	4,8

Disse resultatene representerer konsentrasjoner som operatørene ble utsatt for i den faktiske prøvetakingsperioden. Luftkonsentrasjonene er basert på prøvetakingstiden for hvert skift og dermed ikke normalisert til 8 timers midlere konsentrasjoner. Den reelle eksponering av operatørene har ikke blitt bestemt siden alle prøver er samlet inn utenfor vernemaskene til operatørene.

14. Resultat og diskusjon, Del III: Kartlegging av arbeidstakernes eksponering for beryllium ved HAPPA-oppfølgingsstudiet Hydro Aluminium Karmøy

Luftkonsentrasjonene for vannløselig Be og masse av aerosol i den inhalerbare, torakale og respirable aerosolfraksjonen i Respiconprøvene fra HAPPA-oppfølgingsstudien på Karmøy fabrikker er presentert i følgende to tabeller. Resultatene for aerosolmengden i arbeidsluften er hentet fra HAPPA rapport for oppfølgingsundersøkelsen ved Hydro Aluminium Karmøy (Nils Petter Skaugset med flere, 2008).

Komponent	Jobbfunksjon	Antall prøver	Konsentrasjon av Be ng/m ³			
			AM	GM	95 % KI for GM	Min - Maks
Be _{inh}	Totalt	103	53,8	40,7	34,7 – 47,7	3,6 - 190
	Digelrens	3	29,8	29,7	22,3 – 39,5	26,0 – 32,3
	Anodeskift	97	55,8	43,0	36,7 – 50,3	4,4 – 190
	Anodetransport	3	12,0	9,5	1,0 – 87,4	3,6 – 20,9
Be _{tor}	Totalt	103	23,0	18,4	16,0 – 21,1	2,3 – 79,4
	Digelrens	3	17,0	16,9	11,7 – 24,4	15,5 – 20,1
	Anodeskift	97	23,6	19,1	16,6 – 22,0	2,7 – 79,4
	Anodetransport	3	6,8	5,7	0,7 – 43,0	2,3 – 11,0
Be _{res}	Totalt	103	9,7	8,5	7,7 – 9,5	1,5 – 27,1
	Digelrens	3	10,5	10,3	5,7 – 18,6	8,4 – 13,4
	Anodeskift	97	9,9	8,8	7,9 – 9,7	2,1 – 27,1
	Anodetransport	3	3,2	2,9	0,7 - 12,2	1,5 – 4,1

Komponent	Jobbfunksjon	Antall prøver	Konsentrasjon av aerosol mg/m ³			
			AM	GM	95 % KI for GM	Min - Maks
Aerosol _{inh}	Totalt	103	6,3	4,3	3,6 – 5,2	0,3 – 28,0
	Digelrens	3	3,3	3,3	1,8 – 6,0	2,8 – 4,3
	Anodeskift	97	6,6	4,6	3,8 – 5,5	0,3 – 28,0
	Anodetransport	3	1,1	0,9	0,1 – 0,9	0,4 – 2,2
Aerosol _{tor}	Totalt	103	1,5	1,2	1,0 – 1,4	0,1 – 6,2
	Digelrens	3	1,1	1,1	1,0 – 1,2	1,1 – 1,1
	Anodeskift	97	1,6	1,2	1,0 – 1,4	0,1 – 6,2
	Anodetransport	3	0,4	0,3	0,04 – 0,5	0,2 – 0,9
Aerosol _{res}	Totalt	103	0,5	0,4	0,4 – 0,5	<0,1 – 2,1
	Digelrens	3	0,6	0,6	0,4 – 0,7	0,5 – 0,6
	Anodeskift	97	0,5	0,5	0,4 – 0,5	<0,1 – 2,1
	Anodetransport	3	0,2	0,1	0,01 – 0,2	<0,1 – 0,3

Be-konsentrasjonene som er funnet i arbeidsluften ved personlig prøvetaking av operatører i prebakehallen ved Karmøy fabrikker bekrefter at Be er tilstede i alle luftprøver samlet inn i et konsentrasjonsområde fra 3,6 - 190 ng Be/m³. De høyeste konsentrasjonene forekommer i den inhalerbare fraksjonen med et geometrisk gjennomsnitt for alle prøvene på 40,7 ng Be/m³. Selv om Be-konsentrasjonene i luft varierer noe for de forskjellige jobbfunksjonene, er dette sannsynligvis hovedsakelig forårsaket av forskjellige eksponering for total mengde aerosol. I tabellen under er mengde Be i ng/mg (ppm) aerosol beregnet. Resultatene viser at Be-mengden varierer lite innen samme aerosolfraksjon men i større grad mellom fraksjoner med en klar tendens til høyere relative mengder med henholdsvis om lag 10, 15 og 21 i den inhalerbare, torakale og respirable fraksjonen. Det er en klar sammenheng mellom forekomst av mengden av Be og massen av aerosol i arbeidsluften; ved lineær regresjonsanalyse er det beregnet en verdi på $r^2 = 0,96$. Tilsvarende gode lineære sammenhenger mellom mengde vannløselig Be og Al i de forskjellige aerosolfraksjoner som vist i delprosjekt I, er også tilstede i denne undersøkelsen.

Fraksjon	Jobbfunksjon	Antall prøver	Be i aerosol ng/mg
Inhalerbar	Totalt	103	10
	Digelrens	3	9
	Anodeskift	97	9
	Anodetransport	3	11
Torakal	Totalt	103	15
	Digelrens	3	15
	Anodeskift	97	16
	Anodetransport	3	19
Respirabel	Totalt	103	21
	Digelrens	3	17
	Anodeskift	97	18
	Anodetransport	3	29

Disse resultatene representerer konsentrasjoner som operatørene ble utsatt for i den faktiske prøvetakingsperioden. Luftkonsentrasjonene er basert på prøvetakingstiden for hvert skift og dermed ikke normalisert til 8 timers midlere konsentrasjoner. Den reelle eksponering av operatørene har ikke blitt bestemt siden alle prøver er samlet inn utenfor vernemaskene til operatørene.

15. Konsentrasjoner av beryllium i deponert støv

For å hindre hudeksponering med påfølgende økt risiko for at arbeidstakere som arbeider med Be kan bli Be-sensibilisert, har U.S. Department of Energy innført en standard for hvor mye Be som kan deponeres på overflater i arbeidslokalene. Denne standarden skal forhindre at større mengder enn maksimalt $3 \mu\text{g Be}/100 \text{ cm}^2$ er avsatt etter at et arbeid er avsluttet (Chronic Beryllium Disease Prevention Program, 10 CFR Part 850, 1999).

For å undersøke deponert mengde Be ble partiklene som var avsatt på en $5 \times 5 \text{ cm}$ overflate sugd inn i en Millipore-kassett med vanlig aerosolfiler. Bildet viser innsamling av partikler som var avsatt på siden av kattedører, celle 56, på Norsk Hydro Karmøy. I alt ble det samlet inn prøver fra 53 forskjellige overflater arbeidstakere kunne komme i kontakt med på Norsk Hydro Karmøy. På Sunndal i SU4 ble 43 overflater prøvetatt. Prøvestedene inkluderte også innvendige overflater i elektrolysecellene som er i større kontakt med ultrafine partikler.

Filterkassetten ble brakt til laboratoriet hvor prøvene ble analysert for vannløselig Be etter en oppskalering av prosedyren som ble anvendt for luftprøvene.

I tabellene under er avsatt masse (støv) på rengjorte overflater ($5 \times 5 \text{ cm}$), avsatt mengde Be i $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ samt Be konsentrasjoner i $\mu\text{g}/\text{g}$ i avsatt støv presentert.



Verk	Antall prøver	Avsatt mengde støv mg (25 cm ²)		
		AM	GM	Maks - Min
Norsk Hydro Sunndal	43	385	232	14 - 1132
Norsk Hydro Karmøy	53	274	73	2 - 1740

Verk	Antall prøver	Avsatt mengde Be µg/100 cm ²		
		AM	GM	Maks - Min
Norsk Hydro Sunndal	43	3,2	1,3	0,1 - 55
Norsk Hydro Karmøy	53	28,8	6,8	0,1 - 177

Verk	Antall prøver	Konsentrasjon av Be µg/g støv (ppm)		
		AM	GM	Maks - Min
Norsk Hydro Sunndal	43	3,5	3,2	0,6 - 8,0
Norsk Hydro Karmøy	53	12,7	10,5	0,8 - 24,0

Selv om totalmengden Be avsatt på 100 cm² i en rekke tilfelle er høyere enn den anbefalte verdien på 3 µg, er muligheten for hudeksponering likevel liten. På overflater det avsatt meget store mengder støv som generelt inneholder lite vannløselig Be. Konsentrasjonene av Be i det deponerte støvet er faktisk på samme nivå som i den inhalerbare aerosolfraksjonen; henholdsvis 10,5 og 10 ppm ved Norsk Hydro Karmøy, og 3,2 og 2,7 ppm ved Norsk Hydro Sunndal. Generelt viser resultatene klart at både i eksponerings- og deponeringsprøvene er den relative Be-mengden er 3-4 høyere på Norsk Hydro Karmøy enn ved Norsk Hydro Sunndal.

16. Konklusjon

Det er blitt påvist Be i arbeidsatmosfæren ved analyse av et utvalg luftfiltre samlet inn i HAPPA-prosjektet. Konsentrasjonen av Be varierer betydelig mellom verkene noe som kan forklares ved forskjellig Be-innhold i aluminiumoksidet som benyttes. Det er vist at Be er relativt mer flyktig fra badsmelten enn Al og sannsynligvis konsentreres i aerosolen i form av ultrafine partikler.

Resultatene fra delprosjekt I gir imidlertid ikke et riktig generelt bilde av arbeidstakernes eksponering for Be siden prøvene er valgt ut på grunnlag av høyest forekomst av inhalerbar mengde støv i luften. Et riktigere bilde av eksponeringen for Be framkommer i prøvene samlet inn i HAPPA-kartleggingen ved SU4 Sunndal Verk og i oppfølgingstudien ved Norsk Hydro Karmøy. Disse to undersøkelsen viser at yrkeseksponering for Be foreligger, men konsentrasjonsnivået er generelt betydelig lavere enn selv den nylig foreslåtte American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) grenseverdien for Be på 0,05 µg/m³. Siden HAPPA-undersøkelsen klart har vist at mye av totaleksponeringen ved verkene forekommer som kortvarige høye episoder er det imidlertid grunn til å anta at Be eksponeringen hyppig kan overstige ACGIH's foreslåtte kortidsnorm på 0,2 µg/m³ og spesielt ved Norsk Hydro Karmøy fabrikker hvor aerosolen klart inneholder høyere relative mengder Be.

17. Referanser

- Deubner D.C., Lowney Y.W., Paustenbach D.J., Warmerdam J., Contribution of incidental exposure pathways to total beryllium exposures, *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 2001,16, 568-578.
- Kent M.S., Robins T.G., Madl A.K., Is total mass or mass of alveolar-deposited airborne particles of beryllium a better predictor of the prevalence of disease? A preliminary study of a beryllium processing facility, *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 2001,16, 539-558.
- Koch W., Dunkhorst W., Lödding H., Thomassen Y., Skaugset N.P., Nikanov A., Vincent J., Evaluation of the Respicon[®] as a personal sampler in industrial environments, *J. Environ. Monit.*, 2002, 4, 657-662.
- Li S-N., Lundgren D.A., Rovell-Rixx D., Evaluation of six inhalable aerosol samplers, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 2000, 61, 506-516.
- L'vov B.V., Polzik L.K., Weinbruch S., Ellingsen D.G., Thomassen Y., Theoretical aspects of fluoride air contaminant formation in aluminium smelter potrooms, *J. Environ. Monit.*, 2005,7(5),425-30.
- Miller J.C., Miller J.N., *Statistics for Analytical Chemistry*. British Library Cataloguing in Publishing Data, 1993.
- Nemery B., Bast A., Behr J. et al., Interstitial lung disease induced by exogenous agents: factors governing susceptibility, *Eu.r Respir. J.* 2001,18, 30-42.
- Nieboer E., Thomassen Y., Chashchin V., Odland J.O., Occupational exposure assessment of metals, *J. Environ. Monit.*, 2005, 7, 412-415.
- Rossmann M.D., Chronic beryllium disease: a hypersensitivity disorder, *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2001, 16, 615-618.
- Sawyer R.T., Fadok V.A., Kittle L.A., et al., Beryllium-stimulated apoptosis in macrophage cell lines. *Toxicology* 2000, 149, 129-142.
- Skaugset N.P., Notø H., Jordbekken L., Seberg E.J., Ellingsen D., Thomassen Y., Delrapport oppfylging Hydro Aluminium Karmøy, STAMI-rapport, 2008, 9, 8.
- Skaugset N.P., Notø H., Jordbekken L., Seberg E.J., Ellingsen D., Thomassen Y., Delrapport Hydro Aluminium Sunndal, STAMI-rapport, 2008, 9, 7.
- Thomassen Y., Koch W., Dunkhorst W., Ellingsen D.G., Skaugset N-P., Jordbekken L., Drabløs P.A., Weinbruch S., *J. Environ. Monit.*, 2006, 8, 127-133.
- Vincent, J.H., *Aerosol Science for Industrial Hygienists*, 1995, Pergamon Press.