

Vergelijking van actieve en passieve monsterneming van kwik in lucht in een chloorwinningsbedrijf

C.M.P. Duijf¹ en H.G. Duijts²

Summary

An active and a passive method of personal air-sampling of mercury are compared. Consistency between both methods is good (Pearson Coefficient $r = 0,91$, $n = 40$). However, the passive method produced significantly lower values, maybe due to an incorrect value of the diffusion-coefficient as provided by the manufacturer of the apparatus. Results of the passive method should be corrected with a factor 1,4 to obtain values of the active method, which is probably the better one.

Samenvatting

In het voorjaar van 1990 is bij een chloorwinningsbedrijf een arbeidshygiënisch werkplekonderzoek uitgevoerd, waarbij twee methoden van monsterneming van kwik in lucht op de werkplek zijn vergeleken. Hiervoor is personal air sampling (PAS) zowel met de actieve als de passieve luchtmonsternemingstechniek simultaan bij verschillende functies uitgevoerd ($n = 40$). Op gelijke wijze heeft in een meetkamer één stationaire luchtmonsterneming plaatsgevonden. De luchtmonsters zijn op verschillende dagen genomen.

De kwikconcentratie in lucht lag bij deze metingen binnen de range van 2-90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De samenhang van de resultaten van beide technieken bleek goed te zijn (Pearson correlatie coëfficiënt $r = 0,91$; $n = 40$). De passieve monsternemers geven echter significant lagere concentraties aan. In een recent Zweeds onderzoek werden vergelijkbare resultaten gevonden. De oorzaak van deze verschillen kan een onjuiste opgave van de diffusie-coëfficiënt door de fabrikant zijn. Als de actieve monsterneming de juiste methode is, dan moet de passieve luchtmonsterneming met een factor 1,4 gecorrigeerd worden.

Inleiding

Tot op heden worden twee verschillende methoden gebruikt om kwik in lucht te monsternemen, namelijk de methode waarbij lucht door een impinger wordt gezogen welke een kaliumpermanganaat oplossing (Yoshida, 1985; Roels, 1987) bevat en de methode waarbij lucht over een buis met het adsorbens mangaandioxide wordt aangezogen (Roels, 1987). De actieve monsternemingsmethode met mangaandioxide als adsorbens wordt door de Europese chloorproducenten gebruikt. Een recentere methode is de passieve monsterneming waarbij een diffusiebadge wordt gebruikt met mangaandioxide als adsorbens. Deze passieve monsterneming is voor de werkomgeving, waarbij naast metallische kwikdampen ook kwikaerosolen voorkomen, nog niet gevalideerd. Diffusiebadges zijn wel voor metallische kwikdampen in eerdere studies onder laboratorium omstandigheden (Rose, 1982) getoetst. Over de vergelijkbaarheid van de beide methodieken is beperkte informatie voorhanden (Sällsten, 1992).

In het chloorwinningsbedrijf wordt de kwikblootstelling door middel van personal air sampling (PAS) bepaald. Hierbij wordt gewoonlijk de actieve methode met behulp van een PAS-pomp gebruikt. Het dragen van de pomp wordt door de produktiemedewerkers vaak als lastig ervaren. De pomp met aanzuigslang veroorzaakt met name tijdens reparaties en onderhoudsbeurten door de manoeuvres tussen de leidingen veel hinder. De passieve methode met behulp van een diffusiebadge kan derhalve een goed alternatief zijn.

In dit onderzoek werd de toepasbaarheid van de passieve methode getoetst door de resultaten gevonden met de dif-

fusiebadges te vergelijken met de resultaten van de actieve methode. De luchtmonsterneming werd uitgevoerd bij medewerkers die op de werkplek aan kwikdampen worden blootgesteld.

Productieproces, onderzoeksopzet en meetmethoden

Productieproces

Het chloorgas wordt door middel van electrolyse uit keukenzout gewonnen. Een keukenzoutoplossing stroomt in dit proces door een electrolysecel, waarbij het metallisch kwik als kathode fungeert. Aan de anode komt het chloorgas en aan de kathode natrium vrij, welke laatste met het kwik een amalgaam vormt. Het natriumamalgaam wordt naar de zogenaamde loogcel gevoerd waarbij het kwik onder toevoeging van water weer vrijkomt. Tijdens deze bewerking worden tevens waterstof en natronloog gevormd. De procesgassen worden vervolgens door koeling van het kwik gescheiden. Het waterstof wordt verder door middel van een Calomelproces van kwik ontdaan. Tijdens het productieproces kunnen zowel kwik als chloor vrijkomen, waardoor expositie aan kwikdichloride aerosolen mogelijk is. Door de hoge temperatuur in de loogcel kan kwikdamp vrijkomen. Bij de vervanging van de speciale filters voor het Calomelproces kan blootstelling aan kwik niet worden uitgesloten. De met kwik verontreinigde materialen en onderdelen worden door middel van destillatie gezuiverd. Zowel tijdens het transport van deze materialen als tijdens de destillatie is blootstelling aan respectievelijk kwikhoudend stof en kwikdamp mogelijk.

Onderzoeksopzet

Om de diffusiebadges onder werkomstandigheden te testen zijn de actieve en passieve monsterneming simultaan verricht. De personen in de dag- en in de ploegendienst

1. Arbeids- en Bedrijfsgeneeskunde, Katholieke Universiteit Nijmegen.

2. AKZO Nobel Health, Arnhem.

Tabel 1. Kwikmeetresultaten van de actieve en passieve luchtmonstername per functie

Functie	n	Actieve monstername µg Hg/m ³			Passieve monstername µg Hg/m ³		
		AM	GM	Range	AM	GM	Range
Hg-distillatie	4	43,6	37,9	27,2-89,1	35,8	31,7	17-65
DOT-area	4	9,6	7,8	3,9-21,1	10,1	3,7	0,5-23
DOT-electrolyse	3	20,9	20,9	19,3-22,2	13,7	13,6	12-15
Electrolyse	10	15,3	12,1	5,3-48,1	11,5	8,7	2-32
Cl ₂ -verwerking	7	7,4	6,7	3,2-12,9	5,1	4,0	0,5-11
Loog/Pekelstation	7	25,1	22,9	13,8-44,8	25,1	15,6	7-28
Wachtchef	3	6,0	5,7	3,7-8,2	5,5	2,7	0,5-13
H ₂ -compressie	1			5,4			3
Meetkamer*	1			2,5			2

*: stationaire meting in de meetkamer bij de cellenzaal.

GM = meetkundig gemiddelde.

AM = rekenkundig gemiddelde.

zijn bij deze luchtmonstername betrokken geweest. De monsternamestijden bedroegen minimaal 5,5 en maximaal 8 uur. De monsternemers werden op de revers aangebracht, waarbij de actieve luchtmonsters bij rechtshandige personen aan de rechterzijde en bij linkshandigen aan de linkerzijde zijn bevestigd. De plaats van de passieve luchtmonsters in de ademzone is willekeurig links of rechts gekozen.

Methoden

I. Actieve monstername.

Actieve monstername is uitgevoerd met behulp van mangaandioxide (MnO₂)-buisjes.

De kwartsglazen adsorptiebuis is 55 mm lang en heeft een inwendige diameter van 3 mm.

De MnO₂-buisjes zijn door het bedrijfslaboratorium van de lokatie volgens het voorschrift van de Europese Chloorcommissie Producenten gepakt en geanalyseerd. De voor- en achtersectie bevatten elk respectievelijk 210 mg en 140 mg mangaandioxide.

Voor de analyse wordt het MnO₂ met behulp van zoutzuur en salpeterzuur onder verhitting opgelost. Na destructie is het kwikgehalte van de monsteroplossing met behulp van de vlamloze atomaire absorptiespectrometrie (AAS-methode) bepaald. De achtersectie is na de monstername op doorslag gecontroleerd. De aanzuig-snelheid bedroeg tijdens de monstername 200 ml/min met een maximale afwijking van 5%.

De hoge magnetische veldsterkte in de cellenzaal en op de kwikvloer bleek van invloed op de flow stabiliteit van de Dupont Alpha-1 pomp (PAS-pompjes) te zijn. Door de pompjes met aluminiumfolie in te pakken werd een kooi van Faraday 'gecreëerd'. De storingsgevoeligheid werd hierdoor verholpen.

II. Passieve monstername.

De luchtmonsters zijn met Hydrar (MnO₂)-diffusiebadges genomen.

Voor de analyse is het voorschrift van de leverancier gevolgd. Het principe is als volgt:

Het Hydrar adsorptiemateriaal wordt met behulp van geconcentreerd salpeterzuur en zoutzuur opgelost. Na toevoeging van geïoniseerd water is het kwikgehalte van de monsteroplossing door middel van de vlamloze atomaire absorptiespectrometrie bij 253,7 nm bepaald.

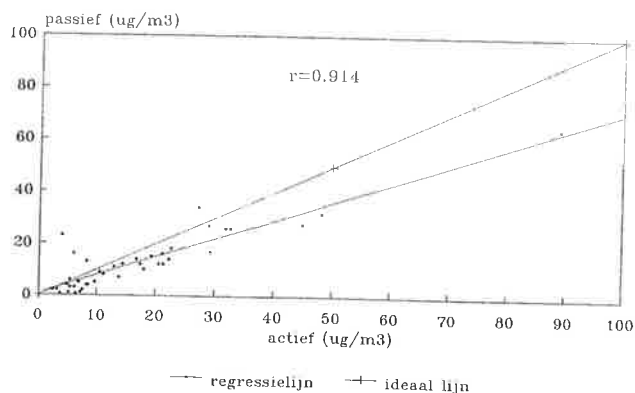
Voor beide methoden is het glaswerk en glaswol met salpeterzuur gewassen, nagespoeld met water en bij 120°C

gedroogd. De buisjes en de badges zijn direct na de monstername afgesloten en tot aan de analyse koel bewaard.

Resultaten

Tabel 1 laat de rekenkundig gemiddelde (AM) plus de geometrisch gemiddelde (GM) kwikconcentraties in lucht en de spreiding van de simultaan gemonsterde samples per functie en per monsternamestechniek zien. De diffusiebadges geven in het algemeen lagere gemiddelde kwikconcentraties aan dan de MnO₂-buisjes. Enkele waarnemingen geven een sterk verschil tussen de beide monsternamestechnieken. Daar voor deze verschillen geen aanwijsbare oorzaak is gevonden, zijn alle waarnemingen

Figuur 1. Samenhang van de kwik in lucht concentratie tussen de actieve en passieve monsternamestechniek ($y=1+0,71x$).



voor de verdere bewerkingen meegenomen.

Het blootstellingsniveau van kwik in lucht varieert binnen een functiegroep sterk, zie tabel 1. Daarnaast is de mate van blootstelling van de functie afhankelijk.

In figuur 1 zijn de resultaten van de twee meetmethoden grafisch weergegeven. Het verschil tussen beide luchtmonstername methoden is met behulp van de Wilcoxon 'Signed rank' test getoetst. De luchtmonsters met de MnO₂-badges (passief) geven statistisch significant ($P < 0,001$) lagere kwikconcentraties dan met de MnO₂-buisjes (actief). De badges geven gemiddeld 71% van de waarden gemeten met de buisjes.

De samenhang tussen de resultaten van de twee metho-

den is aan de hand van de Pearson correlatie coëfficiënt beoordeeld. De correlatie tussen de beide technieken ($r=0,91$) is zodanig dat de twee monsternemingstechnieken redelijk met elkaar overeenkomen.

Discussie

In het verleden is personal air sampling (PAS) uitsluitend met behulp van de actieve monsternemingsmethode uitgevoerd. Daar het gebruik van de diffusiebadges een aantal voordelen biedt, kwam de vraag of de actieve monsternemingstechniek door de passieve vervangen kan worden. Voor de bestudering van deze vraag is het verband tussen de beide monsternemingstechnieken onderzocht. De overeenkomst en de correlatie tussen de monsternemingstechnieken is hierbij bestudeerd. De correlatie ($r=0,91$) is voldoende, maar de badge-methode geeft een statistisch significant lagere waarde ($P<0,001$). Deze bevindingen komen overeen met een vergelijkbare studie van (Sällsten, 1992). Hij heeft hierbij de overeenkomst tussen de beide technieken in een drietal bedrijven waaronder een chloorwinningsbedrijf bestudeerd. Hij rapporteerde een correlatie coëfficiënt van 0,98, waarbij de passieve monsters 65% van de meetwaarde van de actieve monsters geven.

Het verschil kan door een groot aantal factoren veroorzaakt worden, zowel voor de actieve als voor de passieve methode. Een mogelijk systematische fout is het ijken van de pompen. Deze mogelijkheid lijkt te kunnen worden uitgesloten, daar ook Sällsten een overeenkomstig resultaat vindt. Voor de actieve monsterneming geldt naast de windgevoeligheid, de mogelijke invloed van luchttemperatuurverschillen, de hoogte van de relatieve luchtvochtigheid en de stabiliteit van de aanzuigsnelheid. Door het sterk magnetische veld in de cellenzaal bleek de aanzuigsnelheid te veel te verlopen. Door een kooi van Faraday te creëren bleef dit verloop tot aan het einde van de monsterduur beperkt. Of de flow van de pompen in deze ruimte niet te veel fluctueert kon niet worden nagegaan. Het verschil tussen de beide monsternemingsmethoden werd echter ook buiten de cellenzaal waargenomen.

Zowel voor de actieve als voor de passieve monsterneming wordt hetzelfde adsorbens gebruikt. Daarnaast komt de analytische methode (AAS) voor beide methodieken in grote lijnen overeen, waarmee het verschil niet kan worden verklaard. Het kan echter niet worden uitgesloten dat de passieve methode een lagere blootstelling registreert doordat deze methode geen kwikaerosolen adsorbeert. Dit lijkt niet aannemelijk omdat ook in een thermometerfabriek, met uitsluitend kwikdamp, een significant verschil is gevonden (Sällsten, 1992).

Een derde foutenbron is de luchtsnelheid. Diffusiebadges geven bij zeer lage luchtsnelheden een onderwaardering van de kwik in lucht concentratie (Rose, 1982). De onderhouds- en produktiemedewerkers zijn in hun functie vrij mobiel, waardoor de minimale luchtsnelheid van 10 tot 25 cm/sec (SKC; Harper, 1987) wordt bereikt. Wat het effect is van zeer grote luchtverplaatsingen en turbulenties, zoals die in de cellenzaal (1,5 m/s) en in de buitenlucht kunnen voorkomen, is niet eenduidig vastgelegd.

Daarnaast zijn zowel temperatuur als luchtdruk van invloed op de hoogte van de diffusie-coëfficiënt en permeabiliteitsconstante. Het netto resultaat van deze beide factoren geeft een toename van $0,2\%$ van de massa per °C (Rose, 1982). Het grote verschil (30%) kan echter niet uitsluitend door het temperatuurverschil veroorzaakt zijn. De bevindingen van dit onderzoek pleiten voor een nader onderzoek naar de juistheid van de hoogte van de diffusie-coëfficiënt van de gebruikte diffusiebadge.

Door het ontbreken van een gouden standaardmethode kan niet met zekerheid worden aangegeven welke methode juist is.

Daar de blootstellingsgegevens tot op heden op de actieve monsternemingsmethode zijn gebaseerd heeft deze methode de voorkeur. De passieve methode geeft echter zowel in draagcomfort als directe inzetbaarheid grote voordelen.

Als we uitgaan van de juistheid van de actieve methode dan zullen de resultaten van de passieve methode met een factor gecorrigeerd moeten worden. In dit onderzoek is de vermenigvuldigingsfactor $1/0,7 = 1,4$, in het onderzoek van Sällsten is deze $1/0,65 = 1,5$.

Het gebruik van de door ons vastgestelde factor van 1,4 lijkt verantwoord, maar een herhaling van dit onderzoek is wenselijk om meer zekerheid te krijgen over de juistheid van deze correctiefactor.

Literatuur

- [1] Yoshida M., (1985). Relation of mercury to elemental mercury levels in the urine and blood. *Scand. J. Environ Health* 11; 33-37.
- [2] Roels H., Abdeladim S., Ceulemans E. en Lauwerys R., (1987). Relationships between the concentrations of mercury in air and in blood or urine in workers exposed to mercury vapour. *Ann. Occup. Hyg.* 31(2); 135-145.
- [3] Rose V.E., Perkins J.I., (1982): Passive Dosimetry – State of Art Review. *Am Ind. Hyg. Assoc. J.* 43; 605-621.
- [4] Sällsten G., Barregard L. en Vesterberg O., (1992). Exposure to Mercury in Industry and Dentistry: A Field Comparison between Diffusive and Active Samplers. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 7(7); 434-440.
- [5] Passieve luchtmonsterneming voor kwik. Instructie voorschrift volgens SKC Inc.
- [6] Harper M., Purnell C.J., (1987). Diffusive Sampling - A Review. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 48(3); 214-218. ■