

RANGORDENEN VAN CHEMISCHE STOFFEN MET DOHSBASE

Geert Wieling en Theo Scheffers

Inleiding

Werkplekdeskundigen zoals arbeidshygiënisten krijgen regelmatig de vraag om in een bedrijf of instelling waarbij met meerdere chemische stoffen gewerkt wordt, een beoordeling te doen over het aanpakken van 'de meest schadelijke stof'. Gelukkig kennen we dit proces ook vanuit de ontwerp kant (preventie): je krijgt de vraag 'welke van de volgende stoffen heeft "vanuit de arbo" het laagste risico'.

Bij het beoordelen van gemengde chemische blootstelling kijk je natuurlijk naar de aard van de stoffen en het contact maar ook naar de mate en duur van de blootstelling. Je kijkt dan veelal naar de volgende aspecten van de betreffende stoffen:

- Volume/gewicht: hoeveel van de stoffen gebruiken we per dag/week/maand?
- Hoelang is er contact met de stof: kortdurend, 15 minuten, 8 uur?
- Wat zijn er voor grenswaarden:
 - o 8 uur of ook 15 minuten of Ceiling?
 - o Zijn ze wettelijk of bestuurlijk? Komen ze uit het buitenland?
- Wat is het kritisch effect van de stoffen, zijn combinatie effecten mogelijk?
- R-zinnen: zijn er R-zinnen toegekend en als dat zo is, welke? Bijv. Ontvlambaarheid (R10-12), kankerverwekkendheid (R45, 49), (zeer) toxisch (R20-28) e.v.a.
- Gevaarsymbolen: hebben de stoffen een gevaarsetiket, en als dat zo is, welke? Doodshoofd, Andreaskruis, Xn of Xi?
- Fysische staat: hoe zien de stoffen eruit? Vast, vloeibaar? Of pellets, gas?
- Dampspanning: hoe vluchtig zijn de stoffen? Vooral bij vloeistoffen van belang.
- Maximaal haalbare concentratie: als je de dampspanning van een stof kent, is het mogelijk de maximale concentratie van de stof bij een momentane verdamping te berekenen. Deze concentratie houdt geen rekening met verneveling, bewegingen in de vloeistof/grenslaag en dergelijke. De maximale concentratie vergelijken met de grenswaarde zegt ook iets over de kans dat de grenswaarde overschreden wordt.

Voor het beoordelen en vervolgens onderling vergelijken en ordenen van deze risico bepalende aspecten bestaat geen standaard methodiek. Dat kan, ook met dezelfde stoffen, per situatie maar ook per beoordelaar verschillen. Hoe combineer je de factoren toxiciteit en blootstelling? Leg je de nadruk op grenswaarden of speelt de maximale concentratie een meer prominente rol. Daarvoor bestaat geen gestandaardiseerde metho-

de wat de reproduceerbaarheid niet ten goede komt.. Om het zwart-wit te stellen (ik weet zo is het in de praktijk niet, maar om het te verhelderen): er is sprake van een grote mate van arbeidshygiënische alchemie (of: black box), of positief geformuleerd professional judgement, bij het rangordenen van verschillende chemische stoffen in risicopotentie. Dit komt de reproduceerbaarheid en dus de acceptatie van de beoordeling niet ten goede.

Rangordenen in DOHSBase

In de database van het softwarepakket DOHSBase2000 zit van enkele duizenden chemische stoffen informatie over de bovengenoemde aspecten (o.a. in de tab 'eigenschappen'). Daarom hebben we er ons aan gewaagd een methodiek te ontwikkelen om stoffen onderling met elkaar te vergelijken. Het proces van rangordenen is daarmee niet beter maar wel inzichtelijk geworden. In het DOHSBase2000 is dit verwerkt in de nieuwe modus 'Vergelijk' die in 2005 geïntroduceerd is. We hebben gebruik gemaakt van al bekende gegevens en deze in een algoritme omgezet, waarbij het gebruiksgemak voorop stond. We hebben daarbij langs twee lijnen gewerkt:

- ten eerste de intrinsieke gevaareigenschappen (toxiciteit, indelingssystemen, grenswaarden)
- als tweede: de vluchtigheid en daarmee de maximaal optredende concentratie van een stof in de lucht.

Toxiciteit

De Europese Stoffenrichtlijn (Richtlijn 67/548/EEG) deelt chemische stoffen in in gevaarscategorieën met bijbehorende R- en S-zinnen. Op de etikettering staat de gevaarclassen afgebeeld met een symbool. Er zijn in totaal 15 gevaarscategorieën (10 symbolen, omdat niet elke categorie tot een symbool leidt) en 123 (gecombineerde) R-zinnen. 88 (gecombineerde) R-zinnen hebben betrekking op humane gezondheid. Daarnaast kunnen er meerdere R-zinnen aan 1 stof toegekend zijn. Dit is nogal onoverzichtelijk als je stoffen op gezondheidsgevaar wil beoordelen. Daarom zijn er de laatste jaren een aantal classificatie-schema's ontwikkeld om dit te vereenvoudigen.

Een van de oudste is de door de Engelse overheid ontwikkelde COSHH-systematiek. COSHH Essentials groepeerde stoffen in 5 gevaarclassen (A t/m E), gebaseerd op de (inmiddels vervallen) 26^e aanpassing van Annex I van de EU-stoffenrichtlijn. In de COSHH-systematiek ontbreken daardoor meer recente R-zinnen als R65 t/m R68. Ook door de Duitse (TRGS) en Nederlandse overheid (SOMS), de internationale arbeidsorganisatie (ILO) en de Europese chemie-werk-

gevers (ECETOC) zijn indelingsschema's ontwikkeld. Allen gaan uit van een indeling in 3 tot 5 klassen op basis van de R zinnen voor gezondheidsschade.

Tabel 1: Relatie klasse-indeling en R-zinnen

Klasse	COSHH	TRGS	ECETOC	SOMS
4	Carc123, Mut123, ASen	Carc12, Mut12, T+,T48	ASen, T+,T48	Carc12, Mut123, Rep60, 61, T+,T48
3	T, Xn48, DSen, Rep	T+,T48, Sen, Mut3, Carc3, Rep60, 61	Rep62+, DSen, T, Xn48, C, Xi41	Rep62+, T, C, Sen, Carc3, Narc67
2	T, Xn48, C, Xi37,41	Xn, Xi41, Rep62+		Xn, Xi41, Dry66
1	Xn,	Xi36-38, Other	Xn, Xi36-38, other	Xi36-38
0	Xi36, 38, Other			

In DOHSBase zijn deze indelingen ondergebracht in een index die **TOX** genoemd is. De TOX-index behelst niet meer dan een uniforme naam te zijn voor de indeling van de eerder genoemde schema's.

In tabel 1 staan de R-zinnen zoals deze gebruikt worden in de indelingsschema's. In DOHSBase2000 kan gekozen worden welk ordeningssysteem gekozen wordt om stoffen te rangordenen. We hebben wel een voorkeur, maar laten de gebruiker ook zijn eigen keuze maken. Onze voorkeur gaat daarbij uit naar de indeling volgens TRGS 440 (Technische Regeln für Gefahrstoffe, met Gefährdungsklassen I [gering] tot 4 [sehr hoch]). Deze indeling is gebaseerd om een meer recente aanpassing van Annex I van de EU-stoffenrichtlijn, namelijk de 28^e aanpassing aan de vooruitgang van de techniek (NB in 2005 is de 29^e aanpassing verschenen en wordt al weer gewerkt aan de 30^e aanpassing). Nieuwe R-zinnen (R65 t/m 68) en de nieuwe versie van R40 zijn door TRGS verwerkt. ILO, ECETOC en SOMS gebruiken ook de 28^e aanpassing, maar baseren zich ook op de (achterhaalde) indeling van COSHH-Essentials. Maar zoals gezegd: in de Vergelijk modus van DOHSBase2000 kan je zelf de keuze maken voor het indelingsschema dat je wilt gebruiken.

De maximale concentratie in de lucht

De vluchtigheid van een chemische stof en de mogelijkheid om een grenswaarde te overschrijden is verwerkt in de index **TIX (Threshold exceedance Index)**. Vanuit de dampspanning, meestal opgegeven in mm kwik, in bar en heel soms in de SI eenheid Pascal, is de maximale concentratie van de stof t.g.v. verdamping in lucht te berekenen. Dit gebeurt met de volgende formule:

$$C_{\max} = M/22,4 * 273/T * P_T/760 * 10^6 \text{ [mg/m}^3\text{]}$$

Hierin is:

- M de molecuul massa van het agens
- M/22,4 is de conversie factor van ppm naar mg/m³ bij 273 °C
- T de temperatuur in graden K
- P_T de dampdruk in mm Hg
- P_T/760 de relatieve dampdruk. Die is voor een ideaal gas gelijk aan de molaire verhouding van het agens in de omringende lucht en dus aan de concentratie in ppm of vol %.

Daaruit volgt:

$$C_{\max} = 16036 * M * P_T / T \text{ [mg/m}^3\text{]}$$

Bij de berekening van de maximale concentratie wordt geen rekening gehouden met de mogelijke extra aanwezige aerosol door verneveling of beroering van de vloeistofgrenslaag en dergelijke. Het risico van aerosol blootstelling wordt natuurlijk belangrijker naarmate de dampspanning lager wordt (vaste stoffen) en de stoffigheid groter. Omdat er geen algemeen geaccepteerde maat bestaat voor de stoffigheid, laat staan dat daar databasegegevens van zijn, is stoffigheid niet opgenomen in DOHSBase.

De index TIX beschrijft in feite de 'ability to become airborne', en wordt berekend met de volgende formule:

$$TIX = 10^{\log(C_{\max}/MAC) * 4/7}$$

Hierin is de kern C_{max}/MAC de ratio tussen de omgerekende dampspanning C_{max} en de gekozen grenswaarde MAC. C_{max}/MAC is identiek aan de historische RIR-index .

Uit waarnemingen van de berekende ratio's C_{max}/MAC (uit de DOHSBase-database) bleek dat het merendeel van de ratio's C_{max}/MAC kleiner zijn dan 10⁷. De index TOX kent 4 waarden. Om ook TIX naar boven toe te limiteren op 4 is niet de ratio C_{max}/MAC genomen, maar het logaritme daarvan en ook vermenigvuldigt met 4/7. Verder zijn alle waarden Log(C_{max}/MAC)^{4/7} > 4 gelijk gesteld aan 4.

Tenslotte TIX is 0 indien C_{max}/MAC < 1 immers indien de maximale dampconcentratie kleiner is dan de grenswaarde dan kan de stof in dampvorm de grenswaarde niet overschrijden.

Tenslotte: de rangorde

In het voorgaande is aangegeven dat in DOHSBase twee nieuwe indices zijn gemaakt om het onderling vergelijken van stoffen mogelijk te maken. De daadwerkelijke rangorde wordt gemaakt door de indices TIX en TOX met elkaar te vermenigvuldigen. Op deze wijze ontstaat een index die **RAS (Risk Assessment Score)** genoemd is. Uit waarnemingen blijkt dat alle drie nieuwe indices een goed onderscheidend vermogen hebben. De RAS kan waarden tussen 0 en 16 hebben. Deze komen ook allemaal voor in de DOHSBase database.

Naam	CAS-nummer	Fysische st	R-zinnen	TOX Cmax	MAC	TOX	RAS
Methanol	67-56-1	Vloeistof	11-23/24/25-39/23/24/25	3 2.19 E-05	520.000	1,5	4,5
Tolueen	108-88-3	Vloeistof	11-36-48/20-63-65-67	2 1.41 E-05	308.000	1,5	3,0
Fenol	108-95-2	Vest	23/24/25-34-48/20/21/22	3 4.01 E-02	16.000	0,6	2,4

Afbeelding 1: Het resultaatsscherm

De uitkomst van de rangordening wordt in DOHSBase in tabelvorm weergegeven (zie afbeelding 1). De stoffen worden gesorteerd op afnemende RAS-score. Stoffen waarvoor de berekening van een RAS-score niet mogelijk is, omdat de grenswaarde ontbreekt, krijgen een kick-off grenswaarde indien hij een R-zin voor gezondheidsschade heeft. Zie hiervoor onze publicatie in het Tijdschrift voor toegepaste Arboretenschap van december 2005.

In afbeelding 1 zijn ook in de rechterbovenhoek de keuzemogelijkheden voor TOX-indelingsschema en grenswaarde te zien.

Slotopmerking

We zijn er ons terdege van bewust dat de RAS-score een voorstel is voor een goede praktijk gebaseerd op arbeidshygiënische logica dat het risico bepaald wordt door de combinatie van aard mate en duur. Ten tweede: naarmate de RAS hoger is neemt de kans op grenswaarde-overschrijding toe. Echter aan de RAS-score mag geen absolute waarde worden toegekend en wij gaan er vanuit dat de gebruiker zich dit ter harte neemt.

Het voordeel van de RAS is het vergroten van de transparantie en de onderlinge vergelijkbaarheid. Met de RAS maakt het niet meer uit wie de stoffen vergelijkt: de rangordening is persoonsonafhankelijk. Met de RAS wordt de reproduceerbaarheid van de beoordeling vergroot en dankzij de database in DOHSBase zijn duizenden stoffen onderling te vergelijken. Met de RAS kan van achter het bureau snel een eerste indruk worden verkregen, kan een eerste schifting worden aangebracht en kunnen alternatieven worden beoordeeld. Het werkelijk risico zal vervolgens toch op de werkplek moeten worden bepaald.

Voorbeeld

Een voorbeeld ter illustratie:

In een klein chemisch bedrijf wordt een paar honderd ton bereid van een stof in een mengsel van ongeveer gelijke hoeveelheden fenol, methanol en toluen. Er wordt gewerkt onder normale druk en temperatuur. Nevels en huidcontact zijn via het heersende beheersregime uitgesloten. Damp emissie is niet uit te sluiten bij het vullen van vaten. Dit karwei gebeurt om de twee uur gedurende 15 minuten. De directeur vraagt u op welke stof het beheersregime het best kan worden afgestemd.

Welke informatie is bekend om deze drie stoffen onderling te vergelijken? Zie onderstaande tabel.

Deze stoffen hebben de volgende R-zinnen:

- | | |
|--------------|---|
| 11: | Licht ontvlambaar. |
| 24/2325: | Vergiftig bij inademing, opname door de mond en aanraking met de huid. |
| 34: | Veroorzaakt brandwonden. |
| 38: | Irriterend voor de huid. |
| 39/23/24/25: | Vergiftig: gevaar voor ernstige onherstelbare effecten bij inademing, aanraking met de huid en opname door de mond. |
| 48/20: | Schadelijk: gevaar voor ernstige schade aan de gezondheid bij langdurige blootstelling bij inademing. |
| 48/20/21/22: | Schadelijk: gevaar voor ernstige schade aan de gezondheid bij langdurige blootstelling bij inademing, aanraking met de huid en opname door de mond. |
| 63: | Mogelijk gevaar voor beschadiging van het ongeboren kind. |

	Fenol	Methanol	Tolueen
CAS#	108-95-21	67-56-1	108-88-3
Fys. Staat	Vast	Vloeistof	Vloeistof
C _{max} (mg/m ³)	401	21 * 10 ⁴	14 * 10 ⁴
EU-indeling & Gevaar symbool	T: vergiftig C: corrosief Muta. Cat.3	F: licht ontvlambaar T: vergiftig	F: Licht ontvlambaar Xn: Schadelijk Repr. Cat.3
R-zinnen	23/24/25; 34; 48/20/21/22; 68	11; 24/2325; 39/23/24/25	11; 38; 48/20; 63; 65; 67:
Grenswaarde in mg/m ³	8 uur: 8 (Wettelijk) 15 min: 16 (SCOEL) & 8 (Zweden)	8 uur: 260 15 min: 520 (MAC-waarden)	8 uur: 4,5 (Zweden) 15 min: 9 (Zweden) NB: bestuurlijke MAC ingetrokken!!
H-notitie	H	H	H

- 65: Schadelijk: kan longschade veroorzaken na verslikken.
- 67: Dampen kunnen slaperigheid en duizeligheid veroorzaken.
- 68: Onherstelbare effecten zijn niet uitgesloten.

Uit deze exercitie blijkt dat het meest effectief is uit gezondheidsoogpunt, om met methanol te starten. Als gekozen wordt om de acht-uursgrenswaarde te gebruiken, zijn de TIX en RAS waarden voor elke stof enigszins anders dan in bovenstaande tabel, maar blijft de rangorde dezelfde.

Welke stof krijgt de hoogste prioriteit? Tolueen omdat het als enige een reprotox-indeling heeft? Maar Tolueen heeft geen Nederlandse grenswaarde meer. Fenol omdat het een direct effect geeft (Corrosief) en het effect van maatregelen snel duidelijk zal kunnen zijn? Methanol en tolueen omdat het licht ontvlambare stoffen zijn?

Geert Wieling en Theo Scheffers
DOHSBASE v.o.f.
Postbus 96
5520 AB EERSEL
e-mail: dohsbase@dohsbase.nl

Dan rangordenen met DOHSBase. In de volgende tabel zijn de TOX-indeling voor het TRGS-indelingsschema, en de berekende TIX en RAS-waarden voor de 15 minuten-grenswaarden gegeven. Tussen haakjes staat in de tabel TOX de R-zinnen die voor de indeling in de betreffende klasse zorgen. Er is gekozen voor de 15 minuten grenswaarden, omdat in de beschrijving van het voorbeeld aangegeven is dat dit de blootstellingstijd is (elke twee uur).

	TOX	TIX	RAS	Rangorde
Fenol	3 (R23/24/25-68- 48/20/21/22)	0,8	2,4	3
Methanol	3 (R23/24/25)	1,5	4,5	1
Tolueen	2 (R63)	1,5	3,0	2