

# Wanneer moet ik nu damp, aërosol of tegelijk damp en aërosol meten?

Jack Smit<sup>1</sup>

Er wordt meestal niet stil gestaan bij het feit dat alle vaste stoffen een dampspanning hebben. En als men daar wel bij stil staat, wordt de invloed van die dampspanning op de blootstelling sterk onderschat. Zo staat er in de Chemiekaart<sup>(1)</sup> van Acrylamide dat de stof bij 20°C praktisch niet verdampt. Acrylamide heeft een dampspanning van 0,009 mm Hg bij 20°C. Heel laag maar de maximale (verzadigde) dampconcentratie is meer dan 35 mg/m<sup>3</sup>. De MAC van 0,3 mg/m<sup>3</sup> is in 1997 ingetrokken, maar de American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) heeft in 2005 een nieuwe TLV aangenomen (zie Dohsbase<sup>(2)</sup>) van 0,03 mg/m<sup>3</sup> als “inhaleerbaar stof en damp”. Deze 0,03 mg/m<sup>3</sup> wordt dus door de maximale dampconcentratie met een factor van bijna 1200 overschreden. De ACGIH onderkent het risico van dampverlies zo te zien wel, maar hierover later meer.

Een voorbeeld van een stof waarvan men waarschijnlijk wel beseft dat de stof verdampt, is natuurlijk de mottenbal (kamfer). Kamfer heeft een dampspanning van 1,8 mm Hg bij 20°C, dit geeft een maximale dampconcentratie van 15000 mg/m<sup>3</sup>. Met een MAC-waarde van 12 mg/m<sup>3</sup>, geeft de maximale dampconcentratie net zoals bij Acrylamide een overschrijding van de MAC-waarde van meer dan 1200. De hoogste MAC-waarde voor een vaste stof is die voor hinderlijk stof van 10 mg/m<sup>3</sup>. De MAC-waarde van kamfer van 12 mg/m<sup>3</sup> lijkt dus voor de damp te gelden. Maar volgens hoofdstuk 7.2 van de MAC-lijst<sup>(3)</sup> geldt voor stoffen die ook als aërosol kunnen voorkomen, steeds dat de MAC-waarde betrekking heeft op de deeltjes bemonsterd als “inhaleerbaar stof”!

De werkgroep Meetmethoden van de subcommissie MAC-waarden van de SER die in 2004 is ingesteld, moest meetmethodes beoordelen voor nieuw voorgestelde MAC-waarden die een indicatie “als aërosol” hebben gekregen. De meeste van deze te beoordelen vaste stoffen hebben een relatief hoge maximale dampconcentratie ten opzichte van de MAC-waarde. Bijvoorbeeld 2-chlooracetofenon<sup>(4)</sup> heeft een maximale dampconcentratie van 45 mg/m<sup>3</sup> en een MAC-waarde van 0,1 mg/m<sup>3</sup>, ofwel een ratio van 450.

Tot nu toe is alleen gesproken over het missen van de damp als alleen met een aërosol meetkop bemonsterd wordt. Maar er zal ook tijdens het bemonsteren damp weggezogen van het stof dat op het filter ligt. Als echter 8 uur bemonsterd wordt met een snelheid van 2 liter/minuut, wordt ongeveer 1 m<sup>3</sup> in totaal verpompt. Als in een worse case scenario vanuit gegaan

wordt dat deze 1 m<sup>3</sup> verzadigd is met damp, dan zou het verlies in het eerste voorbeeld van Acrylamide dus 35 mg zijn, ofwel 1200 keer de MAC-waarde.

De vraag “Wanneer moet ik nu damp, aërosol of tegelijk damp en aërosol meten?” is door de werkgroep onderkend. Echter nergens is een duidelijke definitie te vinden bij welke dampspanning in relatie ten opzichte van de MAC-waarde nu damp of aërosol of tegelijk damp en aërosol gemeten zou moeten worden.

## Aanpak en beoordeling door anderen

De Gezondheidsraad heeft onlangs voor de eerste keer de indicatie “als damp en aërosol” aan een MAC-waarde van 4-chloro-o-phenylenediamine<sup>(5)</sup> gegeven. Alleen in het rapport valt deze indicatie totaal uit de lucht, want het rapport vermeldt niet waarom deze indicatie is gegeven.

In het rapport van 2-chlooracetofenon<sup>(4)</sup> staat onder het hoofdstuk “Assessment of health hazard” vermeld: “The main occupational routes of exposure to 2-chloroacetophenone are inhalation of aerosols and vapours and skin contact”. Je zou een indicatie “als damp en aërosol” verwachten, zeker gezien de maximale dampconcentratie van 45 mg/m<sup>3</sup>, maar het is de indicatie “als aërosol” geworden zonder enige discussie.

De EU heeft tot nu toe alleen voor Caprolactam (Casnr 105-60-2) een indicatieve norm vastgesteld met een indicatie “als damp en aërosol”. In de onderbouwing wordt geen enkel criterium genoemd waarom damp en aërosol gemeten moeten worden.

In de VS heeft de ACGIH sinds 2000 in het TLV boekje<sup>(6)</sup> een dertigtal normen opgenomen met de indicatie “as Inhalable fraction and vapor”. Maar in de begeleidende hoofdstukken in het boekje zijn geen criteria voor deze indicatie te vinden.

In de Documentations (onderbouwingen) van de TLV's van twee stoffen met de indicatie “Inhalable fraction and vapor”, zijn de verklaringen zelfs ontluisterend. In de onderbouwing van de TLV-waarde van Butylated hydroxytoluene (BHT)<sup>(7)</sup> van 2 mg/m<sup>3</sup>, staat “BHT is, under normal conditions a non-volatile solid with a saturated vapor concentration of approximately 13 ppm (118 mg/m<sup>3</sup>)” en “BHT is predominately in the aerosol phase”. Er wordt geconcludeerd dat de stof niet vlucht is en vooral als aërosol voorkomt, maar toch heeft de stof de indicatie “Inhalable fraction and vapor” gekregen en een reden wordt niet genoemd.

De onderbouwing van de tweede stof 2-ethylhexanoic acid

<sup>1</sup>Solvay Holding Nederland B.V., Postbus 164, 1380 AD Weesp; e-mail: jack.smit@solvay.com

(2-EHA)<sup>(8)</sup> geeft in eerste instantie wel hoop op criteria. Er wordt verwezen naar een artikel van *Perez and Soderholm*<sup>(9)</sup> uit 1991 waarin de schrijvers zouden suggereren dat voor stoffen met een ratio van de maximale dampspanning tot de TLV tussen 1 en 100, blootstelling kan plaatsvinden aan aerosol en damp. De conclusie in de onderbouwing van de TLV is daarom: “Therefore, the TLV of 5 mg/m<sup>3</sup> for airborne inhalable 2-EHA (both aerosol and vapor phases) is appropriate”. Maar als je het artikel van *Perez and Soderholm*<sup>(9)</sup> leest, staat dat er helemaal niet in. De schrijvers hebben de ratio tussen 1 en 100 gebruikt om hun onderzoek af te bakenen. Ze schrijven zelfs dat de aanwezigheid van damp alleen genegeerd kan worden als de maximale dampconcentratie veel minder is dan de totale (damp en aerosol) luchtconcentratie. Als “veel minder” naar een ratio vertaald wordt, zou de ratio “maximale dampconcentratie”/MAC <<1 moeten zijn. In de onderbouwing van de in de inleiding genoemde Acrylamide<sup>(10)</sup> staan wel een aantal duidelijke statements: “the estimated saturated vapor concentration may significantly contribute to the exposure at the TLV-TWA and evaporative losses of collected particulate may occur during sampling”. Maar ook hier komt de beslissing voor de indicatie “as Inhalable fraction and vapor” uit de lucht vallen.

Er bestaat een concept norm NVN-ENV 13936 (en), “Werkplekatmosfeer - Meting van chemische stoffen aanwezig in de lucht als mengsels van stof en damp - Eisen en beproevingsmethoden”<sup>(11)</sup>.

In deze norm wordt over de applicatie van de norm gesproken indien ongeveer gelijke concentraties damp en aerosol aanwezig zijn, tot een verhouding van 70% van één van beide. Dit is vreemd, want dan zou bij een verhouding damp/aerosol van 80/20 deze norm niet gebruikt mogen worden. Verder wordt gesteld dat de sampling-efficiency 75% of beter moet zijn, met een precisie van <10%. Kortom, je mag maximaal 25% verliezen zolang dit maar reproduceerbaar is.

Dit 25% verlies kan echter niet gebruikt worden om een grens te trekken wanneer je nu aerosol en damp moet meten, want het verlies door verdampen is een onderdeel van de sampling-efficiency. Het uitgangspunt voor het verlies door verdampen moet veel kleiner dan 25% zijn.

De grote vraag blijft natuurlijk wel hoeveel van de stof verdamp. Wordt het worst case scenario waarin 1 m<sup>3</sup> lucht met verzadigde damp verloren gaat benaderd, of is het maar een fractie daarvan. De snelheid van verdampen zal sterk afhangen van het oppervlak dat kan verdampen, een voorbeeld uit de praktijk illustreert dat.

In de farmaceutische industrie wordt paracetamol gebruikt om als teststof nieuwe werksituaties te valideren op blootstelling. Met paracetamol worden handelingen nagebootst en door middel van blootstellingsmetingen wordt de beschermingsfactor van bijvoorbeeld een laminaire flow weegcabine bepaald. Bij het valideren van de analyse en bemonsteringsmethode werd 1 en 10 µg paracetamol met een oplosmiddel op een glasfilter gebracht. Na 4 uur met 2 liter lucht doorzuiwen werd van de 1 µg nog 2 % en van de 10 µg nog 45%

terug gevonden terwijl dat zonder doorzuiwen 100% is. De geschatte maximale dampconcentratie van paracetamol is 57 µg/m<sup>3</sup>! Om een verklaring te vinden voor dit verlies werden diverse andere methodes gebruikt om paracetamol op de filters te brengen. Zo werd paracetamol rechtstreeks op filters afgewogen. Omdat 1 µg wel heel weinig is om af te wegen, werd deze proef met circa 10 en 100 µg uitgevoerd. Bij beide hoeveelheden op deze filters werd na 4 uur doorzuiwen 100% terug gevonden. De enige verklaring is dat de met het oplosmiddel opgebrachte paracetamol met een veel groter oppervlak op het filter ligt en sneller kan verdampen dan de paar korreltjes die met het afwegen op het filter zijn opgebracht.

Tot nu toe ontbreekt het dus aan duidelijke richtlijnen wanneer men nu damp, aerosol of tegelijk damp en aerosol moet meten. De werkgroep Meetmethoden van de SER Subcommissie MAC-waarden heeft om aan dit gemis tegemoet te komen, eigen criteria ontwikkeld voor een eenduidige beoordeling of damp of aerosol of beiden tegelijkertijd moeten worden gemeten.

## Conclusie

Eigenlijk is alleen de maximale dampconcentratie van een vaste stof een vast gegeven. Hoe snel dit verdampen plaats vindt, is vooral van de grootte van het oppervlak van de stof afhankelijk. Daarom stelt de werkgroep voor omdat het verlies veel kleiner moet zijn dan de 25% die in NVN-ENV 13936 wordt genoemd, de verdampingsnelheid niet bekend is, van het worst case scenario uit te gaan en een verlies van maximaal 1% te accepteren. Dit betekent dat wanneer de ratio van de “maximale dampconcentratie” / MAC groter is dan 0,01 er “aerosol & damp” bemonsterd moet worden.

Geldt dit dan ook voor vloeistoffen? Voor vloeistoffen die verspoten worden of die bij hogere temperaturen verdampen en afkoelen naar “kamer” temperatuur, wordt in ieder geval geadviseerd om damp en aerosol simultaan te bemonsteren. Als een vloeistof een maximale dampconcentratie heeft die lager ligt dan de norm, zou je dus niet hoeven te meten als er alleen maar damp aanwezig is. Maar *Perez and Soderholm*<sup>(9)</sup> beschrijven dat vloeistoffen met een lage dampspanning en de concentratie in de lucht in de buurt komt van de maximale dampconcentratie, de damp kan absorberen aan vocht druppeltjes en verontreinigingen in de lucht zoals olieniveaus. Hoe hoger de vochtigheid, hoe meer er geabsorbeerd wordt. Voor vloeistoffen met een ratio “maximale dampconcentratie” / OEL tussen de 0,01 en 5, moet in die gevallen dan ook overwogen worden om damp en aerosol simultaan te bemonsteren.

Bij vloeistoffen met een lagere ratio dan 0,01 wordt geadviseerd om bij aerosol vorming alleen aerosol te meten. Een goed voorbeeld van een stof met een lage ratio is di(ethylhexyl)ftalaat (DEHP). DEHP heeft met de gegevens uit Dohsbase<sup>(2)</sup> een ratio van 0,006. Deze stof hoeft je als damp bij 20 °C dus niet te meten omdat de ratio kleiner dan 0,01 is. In het fabricatieproces van PVC folie, wordt PVC bij

160 °C gemengd met de weekmaker DEHP. Bij 160 °C is de maximale dampconcentratie meer dan 15000 mg/m<sup>3</sup>. Als de damp buiten de menger komt zal de temperatuur snel dalen en zal de damp omgezet worden in aerosol. De meetmethode die daarvoor gebruikt wordt is NIOSH-5020 methode die een stofmeetkop met 2 filters achterelkaar voorschrijft. De Duitse methode BIA 7080 gebruikt een Millipore cassette en een silicagel buisje. Echter de millipore cassette is niet geschikt om inhaleerbaar aerosol te meten, zeker al niet bij een snelheid van 0,5 l/minuut. De Engelse methode MDHS-32 gebruikt tenax om de damp te meten. Ze geven aan dat aerosol meegemonsterd wordt, maar dat dit voldoet aan de inhaleerbare fractie. Volgens de criteria van de Werkgroep meetmethoden, is de NIOSH-5020 methode met GSP of andere inhaleerbare meetkop de enige valide.

Als nu damp en aerosol simultaan gemeten moet worden, zijn er dan meetsystemen voor?

In het verleden zijn door diverse instellingen eigen systemen geconstrueerd met een meetkop en buis. De snelheid van 2 l/minuut of meer is voor kool- of silicagel-buizen geen probleem, maar als je tenax of XAD wilt gebruiken, moet je wel een hele grote buis maken. Zo beschrijft Brouwer<sup>(12)</sup> hoe een IOM meetkop en een XAD buis aan elkaar gekoppeld kunnen worden.

In Duitsland is de GSP-kop met cartridge te koop. Deze combinatie wordt de GGP-3,5 genoemd en heeft direct achter de stofmeetkop een buis die je zelf met een adsorptie middel kan vullen. De nieuwste ontwikkeling is de GGP-U kop<sup>(13)</sup>. Dit is een GSP-kop met een cartridge waarin je 3 commerciële buisjes kan plaatsen.

Hoewel de NVN-ENV 13936<sup>(11)</sup> nog geen officiële norm is, is het wel aan te bevelen om deze GGP-GSP 3,5 trein of elk andere constructie te valideren volgens deze norm. De NVN-ENV 13936 geeft dus geen oplossing voor een specifieke meettrein, maar beschrijft wel de eisen en beproevingsmethoden.

### Aanbevelingen samengevat:

1. Voor vaste stoffen met een ratio van de "maximale dampconcentratie" / OEL  $\geq 0,01$ , wordt geadviseerd om damp en aerosol simultaan te bemonsteren om zo ook de aanwezige damp in de lucht mee te nemen en verlies van de stof door verdamping vanaf het filter op te vangen.
2. Wanneer bij het verwerken van een vloeistof aerosol kan ontstaan wordt geadviseerd om damp en aerosol simultaan te bemonsteren.
3. Wanneer een hoge vochtigheid of verontreinigingen zoals olieniveaus op de werkplek aanwezig kunnen zijn, wordt geadviseerd om te overwegen (zie Perez and Soderholm<sup>(8)</sup>) om bij vloeistoffen met een ratio van de "maximale dampconcentratie" / OEL tussen de 0,01 en 5, damp en aerosol simultaan te bemonsteren.
4. Bij vaste stoffen en vloeistoffen met een ratio van de "maximale dampconcentratie" / OEL  $< 0,01$ , wordt geadviseerd om alleen aerosol te meten.
5. Verder adviseert de werkgroep aan opstellers (overheid en private ondernemers) van nieuwe normen voor blootstel-

ling aan chemische stoffen om bij een vaste stof met een ratio van de "maximale dampconcentratie" / OEL  $\geq 0,01$  de indicatie "als damp en aerosol" toe te voegen.

### Nawoord

De SER, Subcommissie MAC-waarden, Werkgroep Meetmethoden bestaat uit de volgende leden: dr. ir. H. Kromhout, Universiteit Utrecht, IRAS, (voorzitter), M. Bakker, ArboNed Noord Holland, Afd. Arbeidshygiëne (lid), D.H. Brouwer, PhD, TNO Chemistry, Department of Food and Chemical Risk Analysis (lid), ir. C.I. Boeckhout, Tauw (lid), dr. F.J. Jongeneelen, IndusTox Consult (lid), dr. T. Hafkenscheid, Nederlands Meetinstituut (plv. voorzitter), ir. T.L.M. Scheffers, Royal Haskoning (lid), J. Smeets DSM Polychemlab. M&A (lid), J. Smit, Solvay Holding N.V. (lid), mevrouw drs.ing. C.S. van Hoek, NEN-Milieu (adviseur), mr. J.J.A.M. Brokamp, Sociaal-Economische Raad, Directie Sociale Zaken (secretariaat)

### Literatuur

1. Chemiekaarten, 20e editie 2005, Ten Hagen & Stam, ISBN 9044008315
2. DOHSbase2005, Postbus 96, 5520 AB Eersel
3. Nationale-MAC-lijst 2006, ISBN 9012111218
4. Gezondheidsraad, 2-chloroacetophenone, No. 2000/15OSH/097, The Hague, March 30, 2004
5. Gezondheidsraad, 4-chloro-o-phenylenediamine, No. 2005/04OSH, The Hague, 19 April 2005
6. 2005 TLVs® and BEIs®. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), Cincinnati, Ohio, 2005. ISBN: 1-882417-58-5
7. ACGIH, Documentation of the Threshold Limit Values 2001, Butylated hydroxytoluene
8. ACGIH, Documentation of the Threshold Limit Values 2002, 2-Ethylhexanoic acid
9. Perez, C., and Soderholm, S. C., "Some Chemicals Requiring Special Consideration When deciding Whether to Sample the Particle, Vapor, or both Phases of an Atmosphere," Applied Occupational Environmental Hygiene, 6(10):859-864, October 1991
10. ACGIH, Documentation of the Threshold Limit Values 2005, Acrylamide
11. NVN-ENV 13936 (en), "Werkplekatmosfeer - Meting van chemische stoffen aanwezig in de lucht als mengsels van stof en damp - Eisen en beproevingsmethoden". oktober 1991
12. Brouwer DH et al. (1994) A personal sampler for inhalable mixed-phase aerosols: Modification to an existing sampler and validation test with three pesticides. Chemosphere 28:1135-1146
13. <http://www.bgia-arbeitsmappdigital.de/d/3040/inhalt.html>