

65/
214

SZW

Ministerie van Sociale Zaken
en Werkgelegenheid

Chemische Allergenen in Nederland

Een onderzoek naar de blootstelling aan
diisocyanaten en zuuranhydriden in Nederland

Ir. R.J. Snippe
Ir. J.H.J. Gijsbers
Ir. H.L. van Drooge
Dr. ir. E.A. Preller

Chemische Allergenen in Nederland

Een onderzoek naar de blootstelling aan
diisocyanaten en zuuranhydriden in Nederland

Ir. R.J. Snippe
Ir. J.H.J. Gijsbers
Ir. H.L. van Drooge
Dr. ir. E.A. Preller

Met medewerking van:

R. Engel
Dr. ir. R. Houba
Ing. M.A.J.P. Kerkman
Ing. L.H. Leenheers
Dr. ir. E.L.J.P. Tielemans

TNO ARBEID
BIBLIOTHEEK
POSTBUS 710
2130 AS HOOFDDORP
TEL. 023-5548 488

NR. 47007
plaats 65-214

Onderzoek verricht in opdracht van het ministerie van
Sociale Zaken en Werkgelegenheid door de afdeling
Blootstellingsonderzoek van TNO Voeding te Zeist

Verkoop

Elsevier bedrijfsinformatie bv

Postbus 808, 7000 AV DOETINCHEM

Telefoon (0314) 35 83 58, telefax (0314) 34 90 48

Samenvatting

Diisocyanaten en zuuranhydriden zijn laagmoleculaire stoffen met sterke allergene eigenschappen. Dit soort stoffen wordt algemeen beschouwd als belangrijke veroorzaker van beroepsgebonden allergische luchtwegaandoeningen.

In opdracht van het Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid is onderzocht in welke bedrijfstakken in Nederland blootstelling aan deze stoffen optreedt, wat de hoogte van deze blootstelling is, en in hoeverre deze blootstelling leidt tot het optreden van allergisch beroepsastma. Het Ministerie beoogt op basis van onder andere deze informatie afspraken te maken met bedrijfstakken om het risico van blootstelling aan sensibiliserende stoffen te beheersen.

Bij de uitvoering van dit onderzoek is gezocht naar antwoorden op de volgende onderzoeksvragen, waarbij de nadruk lag op de vragen 1 t/m 4.

1. In welke bedrijfstakken en beroepsgroepen vindt blootstelling aan diisocyanaten en zuuranhydriden plaats, en zijn er specifieke processen aan te wijzen waarbij deze blootstelling plaatsvindt?
2. Wat is de omvang van de blootgestelde populatie, zo mogelijk uitgesplitst naar bedrijfstak en/of beroepsgroep?
3. Wat is het blootstellingsniveau tijdens werkprocessen waarbij blootstelling kan optreden en vindt er overschrijding van de huidige grenswaarden plaats?
4. Wat zijn de determinanten van blootstelling?
5. Wat is de prevalentie en incidentie van beroepsgebonden allergische luchtwegaandoeningen in blootgestelde populaties?
6. Hoe groot is de aan beroepsgebonden allergische luchtwegaandoeningen gerelateerde arbeidsuitval, inclusief ziekteverzuim?
7. Wat zijn persoonsgebonden risicofactoren voor het optreden van sensibilisatie of het optreden van klachten en aandoeningen bij gesensibiliseerden?

8. Wat zijn de laatste inzichten met betrekking tot blootstellings-effect relaties voor zowel het proces van sensibilisatie als het optreden van klachten en aandoeningen?

Om deze vragen te beantwoorden is een literatuurstudie verricht en zijn gesprekken gehouden met vertegenwoordigers van bedrijven, branche-organisaties en andere deskundigen. Om de blootstelling aan diisocyanaten beter te kunnen kwantificeren is in een beperkt aantal branches een aantal inventariserende metingen verricht. Monsternamen en analyse zijn verricht volgens MDHS 25/3 (HSE, 1999).

Diisocyanaten

Blootstelling aan diisocyanaten blijkt in meer dan twintig toepassingsgebieden op te kunnen treden, waarbij naar schatting minimaal 15000 personen worden blootgesteld. Voor zes branches bestaat een redelijke zekerheid dat de blootstellingsniveau's de MAC-waarden (TGG 8 uur of TGG 15 min; resp. 0,005 ppm en 0,02 ppm) kunnen overschrijden. Dit betreft de volgende toepassingen (met vermelding van de geschatte omvang van de in Nederland blootgestelde populatie):

- Productie van MDI (50 personen);
- Synthese van PUR-zachtschuim (10 personen);
- Synthese van harsen (250 personen);
- Isolatie van wikkeldraad (150 personen);
- Gebruik van coatings in autospuiterijen (2500 personen);
- Gebruik van coatings elders (3800 personen).

In totaal worden bij deze zes toepassingen naar schatting circa 6800 werknemers aan dergelijke hoge concentraties diisocyanaten blootgesteld. Van de isolatie van wikkeldraad en het gebruik van coatings is vastgesteld dat er een hoog risico op overschrijding van de MAC-waarden bestaat en dat de circa 6500 personen die binnen deze toepassingsgebieden werkzaam zijn regelmatig aan dergelijke hoge

concentraties isocyanaten worden blootgesteld. Voor de productie van MDI, de synthese van PUR-zachtschuim, de synthese van harsen en het metaalgieten bestaat een potentieel hoog risico op overschrijding van de MAC-waarden en worden van de circa 450 binnen deze toepassingen werkzame personen naar schatting 310 personen, veelal minder frequent en/of slechts bij specifieke werkzaamheden (zoals onderhoud of monsternamen), aan hoge concentraties diisocyanaten blootgesteld. Voor de overige toepassingen geldt, dat de blootstelling aan diisocyanaten de MAC-waarden naar verwachting niet zal overschrijden. Voor de meeste toepassingen is de informatie echter ontoereikend om dit met zekerheid te kunnen stellen en zouden in uitzonderlijke situaties of op enkele bedrijven hogere concentraties diisocyanaten voor kunnen komen.

De hoogte van de blootstelling wordt vooral bepaald door het type diisocyaanaten (dampspanning), de procestemperatuur, de geautomatiseerdheid/geslotenheid van het proces en het al dan niet optreden van aerosolvorming. Vooral de blootstellingsfactoren (bijvoorbeeld hoogte, duur en patroon van de blootstelling) lijken van invloed te zijn op het ontwikkelen van astma door diisocyanaten; in de meeste studies konden geen persoonsgebonden risicofactoren (bijvoorbeeld atopie en roken) worden aangetoond. Er zijn tevens aanwijzingen dat ook huidblootstelling aan diisocyanaten kan leiden tot sensibilisatie, waarna bij inhalatie van diisocyanaten luchtwegklachten op kunnen treden. Hoewel de voorliggende studie specifiek op inhalatoire blootstelling was gericht, bestaat de indruk, dat de relevantie van huidblootstelling op de werkplek wordt onderschat. Vaak wordt wel aandacht besteed aan het voorkomen van inhalatoire blootstelling, maar zijn werknemers niet afdoende beschermd tegen huidblootstelling. Vooral in de bovengenoemde toepassingsgebieden met een hoge inhalatoire blootstelling bestaat een reële kans op blootstelling via de huid.

Er is in Nederland geen betrouwbare registratie van allergisch beroepsastma beschikbaar. Op basis van buitenlandse registratiesystemen wordt verondersteld,

dat uiteindelijk 1-10% van de aan diisocyanaten blootgestelde personen astma ontwikkelt. De meeste gepubliceerde epidemiologische studies hebben slechts betrekking op het vóórkomen van beroepsastma in één specifiek bedrijf. Door de beperkte beschikbaarheid van dergelijke informatie kan niet worden bepaald in welke mate de blootstelling aan diisocyanaten in Nederland leidt tot het optreden van klachten en de daarmee gepaard gaande arbeidsuitval.

Zuuranhydriden

Blootstelling aan zuuranhydriden komt in Nederland voor in minimaal 14 verschillende toepassingsgebieden, waarbij minimaal 1000 werknemers aan deze stoffen worden blootgesteld. Deze toepassingen zijn veelal branche-overschrijdend en hebben tegelijkertijd vaak slechts betrekking op een deel van de betreffende branches. Hierdoor was het veelal niet mogelijk om te achterhalen in hoeverre een bepaalde toepassing in Nederland vóórkomt en om een inschatting te maken van de omvang van de blootgestelde populaties.

De hoeveelheid gepubliceerde blootstellingsgegevens is zeer beperkt en aanvullende metingen zijn niet verricht. Voor veel toepassingen bestaat daarom onzekerheid over de te verwachten hoogte van de blootstelling aan zuuranhydriden.

Voor vijf toepassingen geldt, dat er redelijke aanwijzingen zijn dat de concentraties zuuranhydriden de MAC-waarden (TGG 8 uur of TGG 15 min., wettelijk of bestuurlijk) zouden kunnen overschrijden. Dit betreft de volgende toepassingen (met vermelding van de geschatte omvang van de in Nederland blootgestelde populatie):

- Productie van ftaalzuuranhydride (ca 9 personen)
- Productie van fenol- en alkydharsen (ca 250 personen)
- Synthese van onverzadigde polyesterharsen (ca 50 personen)
- Synthese van ftalaatweekmakers (ca 9 personen)

- Productie van drukinkt (ca 16 personen)

Binnen deze toepassingsgebieden worden naar schatting minimaal 350 personen meer of minder regelmatig blootgesteld aan dergelijke hoge concentraties diisocyanaten. De overige toepassingen kunnen echter niet met zekerheid worden gekenmerkt als niet-risicovol, vanwege onvoldoende informatie over blootstellingsniveau's of het ontbreken van MAC-waarden. MAC-waarden zijn slechts beschikbaar voor ftaalzuuranhydride (wettelijke grenswaarde, 1 mg/m³ TGG 8 uur, 2 mg/m³ TGG 15 min.), maleïnezuuranhydride (bestuurlijke grenswaarde, 0,4 mg/m³ TGG 8 uur) en trimellietzuuranhydride (bestuurlijke grenswaarde, 0,04 mg/m³ TGG 15 min.).

De informatie over de invloed van de chemische eigenschappen van de specifieke zuuranhydriden en het proces waarin de stoffen worden gebruikt op het vóórkomen van beroepsastma is zeer beperkt. Sensibilisatie lijkt al bij zeer lage concentraties zuuranhydriden op te kunnen treden. Er zijn tevens aanwijzingen dat huidblootstelling bij tenminste trimellietzuuranhydride kan leiden tot sensibilisatie en respiratoire klachten. Naast blootstellingsfactoren lijken ook fysiologische en gedragsfactoren (bijvoorbeeld atopie en roken) een rol te spelen bij de ontwikkeling van beroepsastma door zuuranhydriden.

Van het voorkomen van allergisch beroepsastma door zuuranhydriden bestaat in Nederland noch in het buitenland een betrouwbaar registratiesysteem. In Duitsland en het Verenigd Koninkrijk worden respectievelijk 0,2% en 0,6% van alle beroepsastmagevallen toegeschreven aan zuuranhydriden. In een aantal industriespecifieke studies worden prevalentiecijfers van 11% tot 28% gemeld.

Door de beperkte beschikbaarheid van epidemiologische en blootstellingsinformatie kon niet worden bepaald in welke mate de blootstelling aan zuuranhydriden in

Nederland leidt tot het optreden van klachten en de daarmee gepaard gaande arbeidsuitval.

Inhoudsopgave

Samenvatting	II
1. Inleiding	15
2. Methoden	17
2.1 Toepassingen diisocyanaten en zuuranhydriden	17
2.2 Literatuurstudie	19
2.3 Aanvullende blootstellingsmetingen	20
2.3.1 Meetstrategie	20
2.3.2 Voorkomende diisocyanaten	20
2.3.3 Monsternamen en analyse	21
2.3.4 Verwerking van de resultaten	23
2.4 Populatie-omvang	23
2.5 Prevalentie en incidentie	24
3. Chemische allergenen	25
3.1 Beroepsastma	25
3.2 Diisocyanaten	26
3.2.1 Stofkenmerken	26
3.2.2 Sensibiliserend vermogen	28
3.2.3 Grenswaarden	29
3.2.4 Toepassingen	30
3.3 Zuuranhydriden	32
3.3.1 Stofkenmerken	33
3.3.2 Grenswaarden	34
3.3.3 Toepassingen in Nederland	35
4. Toepassing van diisocyanaten in Nederland	39

4.1	Productie van MDI	39
4.2	Synthese van polyurethaan prepolymeren	41
4.3	Productie van MDF plaatmateriaal	42
4.4	Synthese van polyurethaanschuim	42
4.4.1	PUR-hardschuim	43
4.4.2	PUR-zachtschuim	49
4.5	Synthese van harsen	52
4.6	Productie van kunstvezel	53
4.7	Bindmiddel voor vormzand in metaalgieterijen	54
4.8	Productie van polyurethaanrubber	61
4.8.1	Schoenindustrie	62
4.8.2	Kunststofverwerkende industrie	63
4.8.3	Productie van gasgeneratoren	64
4.9	Productie van coatings	65
4.10	Overige toepassingen	69
4.10.1	Isolatie van wikkeldraad voor elektrische transformatoren en rotores	69
4.10.2	Productie van lijmen	75
4.10.3	Productie van drukinkt	76
4.10.4	Vloeren	76
4.11	Vrijkomen van isocyanaten bij toepassingen	77
4.11.1	Gebruik van isocyanathoudende coatings	77
4.11.2	Gebruik van isocyanathoudende lijmen	87
4.11.3	Volschuimen van constructies in de bouw	89
4.11.4	Afbranden/solderen van geïsoleerd draad	90
4.11.5	Leggen van vloeren	91
4.11.6	Synthetische gipsverbanden	95
4.12	Samenvattend overzicht	97
5.	Toepassing van zuuranhydriden in Nederland	103

5.1	Productie van zuuranhydriden	103
5.2	Synthese van harsen	104
5.2.1	Alkydharsen en fenolharsen	105
5.2.2	Epoxyharsen	109
5.2.2.1	Productie van epoxyharsen	109
5.2.2.2	Toepassing van epoxyharsen	110
5.2.3	Onverzadigde polyesterharsen	112
5.3	Synthese van ftalaatweekmakers	114
5.4	Synthese van farmaceutische producten	115
5.5	Overige toepassingen	116
5.5.1	Brandvertrager	116
5.5.2	Synthese van bestrijdingsmiddelen	118
5.5.3	Synthese van kleurstoffen	119
5.5.4	Productie van druktinkten	120
5.5.5	Productie van kunststoffen en rubber	122
5.5.5.1	Productie van kunststoffen	122
5.5.5.2	Productie van rubber	124
5.5.6	Synthese van vitamine E	124
5.5.7	Synthese van primaire aminen	124
5.5.8	Overige syntheses	124
5.6	Samenvattend overzicht	125
6.	Risicofactoren voor de ontwikkeling van Allergisch beroepsastma	129
6.1	Algemeen	129
6.2	Diisocyanaten	129
6.2.1	Blootstellingsfactoren	130
6.2.1.1	Type isocyanaat	130
6.2.1.2	Verwerkingsproces	131
6.2.1.3	Hoogte van de blootstelling	132
6.2.1.4	Patroon van de blootstelling	133

6.2.1.5	Duur van de blootstelling	134
6.2.2	Persoonsgebonden risicofactoren	134
6.3	Zuuranhydriden	135
6.3.1	Blootstellingsfactoren	136
6.3.1.1	Type zuuranhydride	136
6.3.1.2	Hoogte van de blootstelling	136
6.3.2	Persoonsgebonden risicofactoren	138
7.	Prevalentie en incidentie van allergisch beroepsastma	141
7.1	Registratie van allergisch beroepsastma	141
7.2	Diisocyanaten	142
7.2.1	Productie van TDI	145
7.2.2	Productie en verwerking van polyurethaanschuim	146
7.2.3	Gebruik van polyurethaancoatings	146
7.2.4	Overig	147
7.3	Zuuranhydriden	147
7.3.1	Productie kunstharsen	149
7.3.2	Verwerking van kunstharsen	149
8.	Discussie	151
8.1	Studie design	151
8.2	Determinanten van hoge blootstelling	152
8.3	Invloed van eenmalige hoge blootstelling op de ontwikkeling van allergisch beroepsastma	154
8.4	Risicobranches	154
8.4.1	Diisocyanaten	155
8.4.2	Zuuranhydriden	159
8.5	Incidentie en prevalentie van allergisch beroepsastma	161
8.6	Huidblootstelling	163

9. Conclusies	165
10. Literatuur	169
11. Ondertekening	183

Bijlagen

A. Monsternamen en analysemethoden

A.1 Diisocyanaten	A.1
A.2 Zuuranhydriden	A.5

B. Ruwe data blootstellingsmetingen

Isolatie van wikkeldraad	Bedrijf 1	B.2
	Bedrijf 2	B.3
Metaalgieten	Bedrijf 1	B.4
	Bedrijf 2	B.5
Productie van coatings	Bedrijf 1	B.6
	Bedrijf 2	B.7
Productie van PUR-hardschuim	Bedrijf 1	B.8
	Bedrijf 2	B.9
Scheepsspuiterijen	Bedrijf 1	B.10
	Bedrijf 2	B.11
Leggen van polyurethaan (sport)vloeren	Dag 1	B.12
	Dag 2	B.13

1. Inleiding

Chemische allergenen, waaronder diisocyanaten en zuuranhydriden, worden algemeen beschouwd als belangrijke veroorzakers van beroepsgebonden allergische luchtwegaandoeningen. Dit heeft zowel te maken met het grote aantal blootgestelden, als met het grote aantal blootgestelden dat allergische aandoeningen ontwikkelt. Voor de VS worden aantallen genoemd van meer dan 300.000 werknemers die blootgesteld worden aan genoemde stoffen. Verondersteld wordt, dat uiteindelijk 1-10% van die blootgestelden aan diisocyanaten astma ontwikkelt (Butcher e.a., 1993; Chan-Yeung e.a., 1994).

Voor Nederland bestaat geen inzicht in de omvang van de risico-populatie en het aantal mensen dat te maken krijgt met genoemde aandoeningen. Verwacht wordt echter dat ook in Nederland blootstelling aan chemische allergenen verantwoordelijk is voor het optreden van beroepsgebonden allergische luchtwegaandoeningen bij een relevant aantal werknemers en dat dit leidt tot uitval door ziekte of arbeidsongeschiktheid (Heederik e.a., 1999). Het Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid wenst daarom afspraken te maken met bedrijfstakken om het risico van blootstelling aan chemische allergenen te beheersen.

Dit onderzoek beoogt onder meer basisinformatie aan te reiken om de noodzaak van risicobeperkende maatregelen aan te geven, alsmede bedrijfstakken te identificeren waar deze het meest nodig lijken. Hiertoe zijn de volgende doelen gesteld:

- het verkrijgen van een zo volledig mogelijk overzicht van de blootstelling aan potentieel allergene isocyanaten en zuuranhydriden in Nederland;
- het verkrijgen van een zo volledig mogelijk overzicht van de prevalentie en incidentie van allergische luchtwegaandoeningen in Nederland door blootstelling aan deze stoffen en de daarmee samenhangende arbeidsuitval;

- het aangeven in welke bedrijfstakken door het toepassen van beheersmaatregelen het aantal gezondheidsklachten en de daarmee samenhangende uitval in absolute zin in aanzienlijke mate is terug te dringen;
- het aangeven van hiaten in kennis over blootstelling, beheersing en blootstellings-effect relaties (epidemiologische studies).

Bij de uitvoering van dit onderzoek is gezocht naar antwoorden op de volgende onderzoeksvragen, waarbij de nadruk lag op de vragen 1 t/m 4.

1. In welke bedrijfstakken en beroepsgroepen vindt blootstelling aan diisocyanaten en zuuranhydriden plaats, en zijn er specifieke processen aan te wijzen waarbij deze blootstelling plaatsvindt?
2. Wat is de omvang van de blootgestelde populatie, zo mogelijk uitgesplitst naar bedrijfstak en/of beroepsgroep?
3. Wat is het blootstellingsniveau tijdens werkprocessen waarbij blootstelling kan optreden en vindt er overschrijding van de huidige grenswaarden plaats?
4. Wat zijn de determinanten van blootstelling?
5. Wat is de prevalentie en incidentie van beroepsgebonden allergische luchtwegaandoeningen in blootgestelde populaties?
6. Hoe groot is de aan beroepsgebonden allergische luchtwegaandoeningen gerelateerde arbeidsuitval, inclusief ziekteverzuim?
7. Wat zijn persoonsgebonden risicofactoren voor het optreden van sensibilisatie of het optreden van klachten en aandoeningen bij gesensibiliseerden?
8. Wat zijn de laatste inzichten met betrekking tot blootstellings-effect relaties voor zowel het proces van sensibilisatie als het optreden van klachten en aandoeningen?

Voor zowel de diisocyanaten als de zuuranhydriden is getracht deze vragen te beantwoorden middels onder andere literatuurstudie en gesprekken met bedrijven, branche-organisaties en andere deskundigen. Voor uitsluitend de diisocyanaten zijn aanvullende blootstellingsmetingen verricht.

2. Methoden

2.1 Toepassingen diisocyanaten en zuuranhydriden

Om inzicht te krijgen in de toepassingsgebieden van diisocyanaten en zuuranhydriden is informatie gezocht middels de volgende wegen, waarbij stofnamen en CAS-nummers gebruikt werden als trefwoorden:

- informatie over processen en handelingen in diverse handboeken (Merck Index, Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Handboek voor de Nederlandse Chemische Industrie, Encyclopaedia Britannica, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology en het Handbook of Chemistry and Physics);
- navraag naar toepassingen bij VNCI (Vereniging Nederlandse Chemische Industrie);
- literatuurstudie (zie § 2.2);
- zoekactie op internet naar mogelijke toepassingen.

Deze acties resulteerden in een groot aantal mogelijke toepassingen van zowel diisocyanaten als zuuranhydriden.

Vervolgens is onderzocht welke toepassingen daadwerkelijk in Nederland plaats vinden en is informatie over Nederlandse en buitenlandse blootstellingsniveaus gezocht. Hiervoor werden de volgende bronnen gebruikt:

- literatuurstudie (zie § 2.2);
- door producenten of branche-organisaties uitgevoerd onderzoek betreffende blootstellingsniveaus;
- raadpleging van een door de Duitse BAuA opgestelde database, waarin een grote hoeveelheid gepubliceerde metingen zijn samengebracht;
- rechtstreekse benadering van bedrijven met gerichte vragen naar processen en handelingen, mogelijke bronnen van blootstelling, blootstellingsniveaus en aantal potentieel blootgestelde werknemers.

In de meeste gevallen zijn de brancheverenigingen als startpunt gebruikt, waarna verdere navraag is gedaan bij afzonderlijke bedrijven.

Bij een aantal toepassingsgebieden bleek weinig bruikbare informatie verkrijgbaar over blootstellingsniveaus. Hierbij werd in overleg met de opdrachtgever ervoor gekozen om aanvullende metingen te verrichten in branches waar blootstellingsgegevens niet recent of volledig waren of enkel uit de buitenlandse literatuur beschikbaar waren.

Er is voor gekozen om de metingen niet zozeer te richten op het verifiëren van hoog geschatte blootstellingsniveaus, maar op het opvullen van nog lege plekken in het overzicht. Daarnaast heeft het aantal werknemers dat binnen een bepaald toepassingsgebied werkzaam is meegespeeld. De opdrachtgever was minder geïnteresseerd in de blootstellingsniveaus van toepassingen waar landelijk gezien slechts enkele individuen worden blootgesteld. Voorts werden de aanvullende metingen beperkt tot de toepassingen met diisocyanaten. Na een eerste overzicht van de verzamelde informatie bleek dat voor de zuuranhydriden nog verdere inventarisatie van de toepassingsgebieden in Nederland nodig was, waardoor aanvullende metingen (nog) niet zinvol waren.

Op basis van deze afwegingen is ervoor gekozen om aanvullende metingen uit te voeren binnen de volgende zes toepassingsgebieden van diisocyanaten:

- synthese van polyurethaan hardschuim als vulmiddel;
- isolatie van wikkeldraad;
- productie van coatings, lijmen, vloeren en/of drukinkt;
- gebruik van polyurethaancoatings voor het coaten van grote objecten;
- aanbrengen van polyurethaanvloeren;
- gebruik van polyurethaangebonden kernzand in metaalgieterijen.

2.2 Literatuurstudie

Een literatuurstudie is uitgevoerd voor het verkrijgen van informatie over het gebruik van de onderzochte stoffen, blootstellingsgegevens en epidemiologische informatie over allergisch beroepsastma.

De daarbij gebruikte databases zijn:

- Current Contents (1997 - 04/2000);
- MedLine (1966 - 03/2000);
- OSH-ROM HSELINE (04/2000);
- OSH-ROM NIOSHTIC (09/1998);
- TOXLINE (1981 - 01/2000).

Voor het verkrijgen van een algemeen beeld van de toepassing van diisocyanaten en zuuranhydriden is in eerste instantie gezocht met de zoektermen “isocyan*” en “anhydride*”.

Voor specifiekere zoekacties is het resultaat beperkt door combinatie van deze zoektermen met: “... AND asthma”, “... AND sensitisation”, “... AND allerg*”, “... AND ‘exposure OR exposed’”. Om uitgebreidere informatie te vinden over specifieke stoffen is de algemenere zoekterm “isocyan*” of “anhydride*” vervangen door “*stofnaam OF CAS-nr*”.

In totaal werden enige honderden artikelen gevonden, waarvan er circa 150 bruikbare arbeidshygiënische, epidemiologische, toxicologische of procesgerelateerde informatie bevatten.

2.3 Aanvullende blootstellingsmetingen

Om meer inzicht te verkrijgen in de niveaus van blootstelling aan diisocyanaten zijn bij zes toepassingen aanvullende metingen verricht. In totaal betrof dit circa 120 metingen, verdeeld over een twaalfstal bedrijven, in zes toepassingsgebieden.

Voor alle toepassingsgebieden zijn metingen uitgevoerd in twee bedrijven (bij het aanbrengen van vloeren: twee verschillende toepassingen door hetzelfde bedrijf).

2.3.1 Meetstrategie

Uit de literatuur was over de meeste toepassingsgebieden reeds een aantal bronnen geïdentificeerd dat tot mogelijke blootstelling aan diisocyanaten kon leiden. Op basis van observaties tijdens de meetdag zijn hieraan in sommige gevallen potentiële bronnen aan toegevoegd. In alle gevallen zijn stationaire metingen verricht bij deze bronnen, waar mogelijk op die plaatsen waar mogelijk werknemers gedurende langere tijd handelingen moeten verrichten. Deze metingen worden geïnterpreteerd als 'worst case' metingen. In een paar gevallen zijn stationaire metingen op de achtergrond verricht. Waar dit van toepassing is is dit aangegeven.

Naast stationaire metingen zijn in alle bedrijven ook persoonlijke metingen verricht. Hierbij werden medewerkers die vaak, of gedurende langere tijd, in de buurt van een bron werkten gevraagd een monsternamepompje te dragen. Deze metingen worden beschouwd als representatieve metingen.

2.3.2 Voorkomende diisocyanaten

Binnen de zes toepassingsgebieden worden de volgende diisocyanaten gebruikt:

- 2,4-tolueen diisocyanaat (2,4 TDI) en 2,6-tolueen diisocyanaat (2,6 TDI), meest voorkomend is een mengsel van beide stoffen;
- 4,4-methyleendifenyl diisocyanaat (MDI);
- hexamethyleen diisocyanaat (HDI).

Diisocyanaten komen zelden als zuivere stof (100% monomeer) voor. Ze komen meestal voor als mengsel waarin monomeren, prepolymeren en soms volledig gepolymeriseerde vormen voorkomen.

- monomeren zijn moleculen met twee reactieve -N=C=O groepen;
- prepolymeren zijn monomeren waarbij één reactieve groep geblokkeerd is door een (mogelijk reversibele) reactie met een ander molecuul, of moleculen die meer dan twee reactieve -N=C=O groepen bevatten en bestaan uit meerdere aan elkaar gekoppelde monomeren;
- polymeren zijn moleculen waarvan beide reactieve groepen volledig zijn omgezet.

Bij de aanvullende metingen zijn zowel hoeveelheden monomeren als hoeveelheden prepolymeren geanalyseerd in de luchtmonsters.

2.3.3 Monsternamen en analyse

Monsternamen en analyses zijn uitgevoerd volgens MDHS 25/3 “Organic isocyanates in air”, Methods for the Dertermination of Hazardous Substances; uitgegeven door het Health and Safety Executive (HSE), januari 1999. In deze paragraaf volgt een beknopte beschrijving van de gevolgde methode en de afwijkingen ten opzichte van MDHS 25/3.

Alle monsters werden genomen met een IOM-kop die was voorzien van twee met 1-(2-methoxyfenyl)piperazine (1-2 MP) geïmpregneerde glasvezelfilters; een front- en backfilter om doorslag van het eerste filter op te vangen voorkomen. De koppen worden verpakt in een luchtdichte zak om vervuiling te voorkomen.

De meetduur is, in afwijking tot MDHS 25/3, gesteld op minimaal 10 minuten en maximaal 2 uur. De minimale meettijd is gebaseerd op de analytische detectielimiet. De maximale meettijd is gekozen omdat het vermoeden bestond dat de derivatisering van het afgevangen isocynaat op het filter niet optimaal was. Om

verliezen door een reactie van het isocyanaat met vocht uit de lucht te voorkomen is de meetduur ingekort tot twee uur.

Alle monsters zijn genomen met onderstaande pompinstellingen:

- pompdebiet 2 liter/minuut;
- controle van het debiet vóór en ná de monsternamen m.b.v. een rotameter;
- maximale debietafwijking 10% (1,8 - 2,2 l/min);
- meetduur minimaal 10 minuten en maximaal 2 uur.

Direct na de meting werd de filterhouder uit de filterkop gehaald en in een afsluitbare pot gedaan. Daaraan werd ter plaatse 5 ml. piperazine-oplossing gepipetteerd zodat alle aanwezige isocyanaat omgezet wordt. Na incubatie van minimaal 24 uur in de piperazine-oplossing werden de monsters in het laboratorium verder behandeld. De chemische analyse van de monsters is uitgevoerd volgens MDHS 25/3, met gebruikmaking van de volgende apparatuur:

Kolom: Phenomenex Luna 5 μ C18(2), 150/4, 6, serienr. 347426 + bijbehorende Guard-kolom
Detector 1: Interscience ESA Coulochem II
Analytische Cel Model 5011
Detector 2: Spectra Physics SP 8490 UV-detector
Eluens: Natriumacetaat 5 g/l met 45% acetonitril, pH=6,0 met azijnzuur en 15 minuten ontvlucht met Helium.

Instellingen:

HPLC-pomp: Debiet = 1 ml/min
Autosampler: Injectievolumen 20 μ l, spoelvolumen 50 μ l, looptijd 80 min.
Detector 1: Cel I, oxidatie 400 mV (vooroxidatie)
Cel II, oxidatie 750 mV, 50 μ A, respons-tijd 2 sec. (detectie)
Detector 2: UV 242 n.m.

2.3.4 Verwerking van de resultaten

Gezien het relatief geringe aantal monsters per lokatie en de uiteenlopende aard van de monsters is slechts eenvoudige beschrijvende statistiek toegepast. Vergelijkbare monsters zijn zoveel mogelijk samengenomen, waarbij minimum en maximum en indien mogelijk geometrisch- en rekenkundig gemiddelde en de bijbehorende standaarddeviaties werden berekend. Omdat de metingen echter sterk taakgericht waren, zijn de uitkomsten veelal afzonderlijk beoordeeld. De ruwe data van de metingen zijn weergegeven in bijlage B.

2.4 Populatie-omvang

De omvang van de blootgestelde populatie is geschat met behulp van informatie afkomstig van bedrijven, branche-organisaties, het Centraal Bureau voor de Statistiek (1996) en eerder gepubliceerde gegevens (Boeckhout, 1990). Bij toepassingen waarbij slechts een beperkt aantal bedrijven was betrokken is het aantal blootgestelde werknemers rechtstreeks bij de bedrijven opgevraagd. Bij toepassingen waarbij een hele branche was betrokken (bijvoorbeeld metaalgieterijen) is gebruik gemaakt van informatie van de branche-organisaties. Bij branche-overschrijdende toepassingen is de populatie-omvang geschat op basis van de informatie van de Kamer van Koophandel, veelal in combinatie met navraag bij enkele bedrijven. In deze laatste gevallen is bij één of meer bedrijven nagevraagd welk deel van de totale personeelsomvang betrokken was bij voor dit onderzoek relevante werkzaamheden. Deze fractie is gebruikt om de gegevens van de Kamer van Koophandel te extrapoleren naar de blootgestelde populatie.

2.5 Prevalentie en incidentie

Voor het verkrijgen van inzicht in de prevalentie en incidentie van allergisch beroepsastma door blootstelling aan diisocyanaten en zuuranhydriden is een literatuurstudie verricht (zie § 2.2), nadere informatie opgevraagd en is met enkele Nederlandse deskundigen gesproken.

Middels de literatuurstudie is een beeld verkregen van enkele buitenlandse registraties en epidemiologische informatie verkregen. De epidemiologische informatie is veelal bedrijfsspecifiek.

Naar aanleiding van enkele artikelen is aanvullende informatie opgevraagd in Finland. Tegen vergoeding is daar verdere informatie beschikbaar over de beroepsmatige activiteiten die zijn aangewezen als oorzaak van de gerapporteerde gevallen van beroepsastma door blootstelling aan diisocyanaten en zuuranhydriden. In Nederland is informatie opgevraagd uit de beroepsziektenregistratie die door het Nederlands Centrum voor Beroepsziekten wordt bijgehouden. Voorts is een Duits rapport (SUVA, 1992) verkregen waarin het aantal geregistreerde aandoeningen bij de gezamenlijke Duitse schadeverzekeraars wordt gegeven.

Omdat de informatie die uit de registratiesystemen kon worden verkregen beperkt was, is eveneens een aantal Nederlandse deskundigen op het gebied van allergisch beroepsastma gesproken. De benaderde deskundigen zijn verbonden aan het Academisch Ziekenhuis Groningen, het Nederlands Centrum voor Beroepsziekten van de Universiteit van Amsterdam en het Nederlands Kenniscentrum Arbeid en Longaandoeningen c.q. de Katholieke Universiteit Nijmegen.

3. Chemische allergenen

3.1 Beroepsastma

Beroepsastma wordt gekenmerkt door perioden van acute reversibele luchtwegvernauwing (obstructie) en verhoogde prikkelbaarheid van de luchtwegen veroorzaakt door inhalatie van specifieke stoffen aanwezig op de werkplek. Binnen beroepsgebonden astma wordt onderscheidt gemaakt in twee soorten: de allergische en niet-allergische variant. Bij de allergische variant zijn de luchtwegklachten het gevolg van een specifieke immuunrespons. Allergisch beroepsastma kan ontstaan na een eenmalige hoge blootstelling of na herhaalde of constante blootstelling aan een specifiek agens. Belangrijke kenmerken van een allergische aandoening zijn het feit dat slechts een deel van de mensen die aan een stof blootgesteld zijn uiteindelijk ook klachten ontwikkelt en dat er een latentietijd van enkele weken tot jaren kan bestaan tussen een eerste blootstelling en het ontstaan van symptomen. Naar schatting 2 tot 15 % van alle nieuwe gevallen van astma zijn gevallen van beroepsastma. Tot op heden worden ongeveer 200 agentia geassocieerd met het ontwikkelen van beroepsastma (Bernstein, 1999).

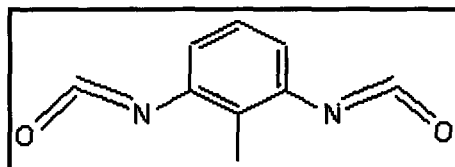
Er zijn twee belangrijke groepen stoffen die beroepsgebonden astma kunnen veroorzaken: complexe moleculen, veelal van organische oorsprong, met een hoog molecuulgewicht (o.a. meelstof, enzymen en eiwitten in de urine van proefdieren) en reactieve stoffen met een laag molecuulgewicht.

Onder 'chemische allergenen' wordt binnen dit onderzoek verstaan: stoffen met sensibiliserende eigenschappen en een laag molecuulgewicht. Hieronder vallen onder andere bepaalde metaalzouten (platina, kobalt, nikkel, chroom), diisocyanaten, zuuranhydriden, aminen en acrylaten (Chan-Yeung, 1994; Heederik e.a., 1999).

Op grond van literatuuronderzoek wordt verondersteld, dat in geïndustrialiseerde landen de diisocyanaten en anhydriden behoren tot de meer belangrijke oorzaken van beroepsastma (Meredith, 1993; Meredith e.a., 1996; Madan, 1996). Dit wordt mede veroorzaakt door de brede toepassing van deze stoffen, terwijl de overige genoemde stoffen veel specifiekere toepassingsgebieden hebben. Dit onderzoek is daarom specifiek gericht op de stofgroepen diisocyanaten en anhydriden.

3.2 Diisocyanaten

Kenmerkend voor diisocyanaten is de aanwezigheid van twee reactieve -N=C=O groepen (Afbeelding 1). Deze groepen reageren sterk met vele stoffen, zoals water, polyolen, aminen, zuren en basen en zijn tevens de meest waarschijnlijke oorzaak van de sensibiliserende eigenschappen van deze stoffen. (Verhoef e.a., 2000)



Afbeelding 1. 2,6-TDI

3.2.1 Stofkenmerken

Tabel 1 geeft een overzicht van de meest gebruikte diisocyanaten. Voor het vervolg van dit rapport wordt aan de betreffende stoffen gerefereerd middels de in deze tabel vermelde afkortingen.

Tabel 1. Meest voorkomende diisocyanaten (Verhoef e.a., 2000; Cambridge Soft Corp, 2000; Lyde, 1998)

Stofnaam	Afkor- ting	CAS nr	Smelt- punt (°C)	Kookpunt (°C)	Dampdruk (Pa bij 20 °C)
2,4- Tolueen diisocyanaat	TDI	584-84-9	12.5	115	4,0
2,6- Tolueen diisocyanaat	TDI	91-08-7	<5	129	n.b.
Mengsel van 2,4- en 2,6- tolueen diisocyanaat	TDI	26471-62-5	12,5 - 22	247	1,3
4,4- Methyleendifeny diisocyanaat	MDI	101-68-8	37	172	4.10 ⁻⁴
Hexamethyleen diisocya- naat	HDI	822-06-0	-55	255	7,0
Naftaleen diisocyanaat	NDI	3173-72-6	130	244 (133 mbar)	<10 ⁻⁴
Isoforon diisocyanaat	IPDI	4098-71-9	-60	158	0,04

n.b. = niet bekend

TDI, HDI en IPDI zijn bij normale omgevingstemperaturen direct bruikbaar in allerlei processen. MDI, en NDI moeten veelal eerst worden verhit, omdat ze door hun hogere smeltpunt onder normale omstandigheden sterk viskeus zijn.

Bij kamertemperatuur kan eenvoudiger inhalatoire blootstelling optreden aan TDI en HDI optreden, vanwege de relatief hogere dampdruk van deze stoffen. Voor de overige diisocyanaten vormt inhalatoire blootstelling slechts een probleem na verwarming of bij verneveling van het diisocyanaat.

3.2.2 Sensibiliserend vermogen

De diisocyanaten zijn onder te verdelen in monomeren, prepolymeren, waaronder oligomeren, en polymeren. Monomeren zijn de diisocyanaten in hun eenvoudigste vorm. Dit zijn de vrije moleculen met twee reactieve groepen. Het zijn vooral deze monomeren die verantwoordelijk zijn voor het ontstaan van sensibilisatie (Bernstein, 1996). De diisocyanaat-monomeren verschillen onderling niet sterk in sensibiliserend vermogen.

Vanwege de reactiviteit van de monomeren wordt vaak gebruik gemaakt van prepolymeren. Prepolymeren zijn monomeren waarbij één reactieve groep geblokkeerd is door een (mogelijk reversibele) reactie met een ander molecuul, of moleculen die meer dan twee reactieve $-N=C=O$ groepen bevatten en bestaan uit meerdere aan elkaar gekoppelde monomeren. Het gevolg van deze prepolymerisatie is een toename van het molecuulgewicht, met daardoor een afname van de dampdruk en een afname van het sensibiliserend vermogen door het blokkeren van een deel van de reactieve iso-groepen (bron: diverse producenten van isocyanaten en polyurethaan). Hoewel de dampdruk van de prepolymeren erg laag is, bestaat toch het risico van sensibilisatie bij blootstelling aan aerosolen (Doorgeest, 1984). Wanneer beide reactieve groepen zijn geblokkeerd kan geen sensibilisatie meer plaats vinden. Bij blokkering van slechts één isocyanaatgroep is dit nog wel het geval. Prepolymeren bevatten echter nog vaak een klein percentage (<1%) monomeer en zijn soms niet geheel stabiel, waardoor het gehalte aan vrije isocyanaten verder kan oplopen. Diisocyanaten worden ook vaak toegepast als oligomeren, waarbij door prepolymerisatie meestal dimeren, trimeren of tetrameren van het monomeer zijn gevormd. (Woods, 1990)

Bij polymeren op basis van isocyanaat, zoals polyurethaan, is het diisocyanaat omgezet in een nieuwe stof. Bij een volledige omzetting is er in principe geen sensibilisatie meer mogelijk. Bij bepaalde toepassingen kan het polymeer door

verhitting echter ontleden, waarbij weer vrije isocyanaten ontstaan. (Renman e.a., 1986)

3.2.3 Grenswaarden

In Nederland zijn MAC-waarden opgesteld voor MDI-, HDI-, IPDI-, NDI- en TDI-monomeer. Deze grenswaarden zijn weergegeven in tabel 2 en hebben uitsluitend betrekking op de monomeren. De huidige MAC-waarden komen overeen met de geadviseerde gezondheidkundige grenswaarden (SZW, 1991). Bij het opstellen van deze grenswaarden is rekening gehouden met de allergene eigenschappen van diisocyanaten. Voornamelijk op grond van een longitudinale studie van Karol (1981) werd geconcludeerd dat 20 ppb een veilige grenswaarde is voor langdurige blootstelling. In genoemde studie werden geen IgE antilichamen aangetroffen in serum van werknemers die gedurende 6 tot 24 maanden waren blootgesteld aan gerapporteerde concentraties TDI van 20 ppb of minder. Uit dezelfde studie werd eveneens geconcludeerd, dat een allergische reactie slechts optrad bij werknemers die door ongelukken acuut werden blootgesteld aan concentraties TDI waarbij acute respiratoire klachten optraden (SZW, 1991).

Voor afgeleide verbindingen (oligomeren, prepolymeren) bestaan in Nederland geen wettelijke normen.

Tabel 2. Nederlandse grenswaarden voor luchtconcentraties diisocyanaten (SZW, 2000)

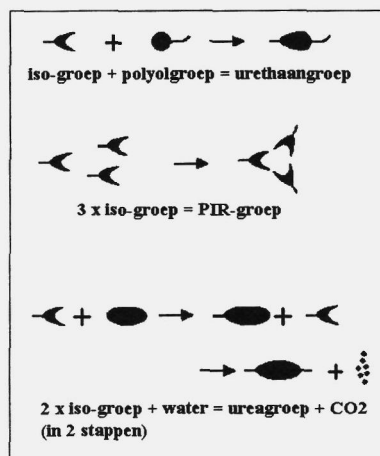
Diisocyanaat	Nederlandse MAC TGG-8 uur	Nederlandse MAC TGG-15 min.	Status
MDI monomeer	50 µg/m ³ 0,005 ppm	210 µg/m ³ 0,02 ppm	wettelijk
HDI monomeer	40 µg/m ³ 0,005 ppm	140 µg/m ³ 0,02 ppm	wettelijk

Diisocyanaat	Nederlandse MAC	Nederlandse MAC	Status
	TGG-8 uur	TGG-15 min.	
IPDI monomeer	50 µg/m³ 0,005 ppm	190 µg/m³ 0,02 ppm	wettelijk
NDI monomeer	40 µg/m³ 0,005 ppm	180 µg/m³ 0,02 ppm	wettelijk
TDI monomeer	40 µg/m³ 0,005 ppm	150 µg/m³ 0,02 ppm	wettelijk

3.2.4 Toepassingen

Oorspronkelijk werden de diisocyanaten ontwikkeld voor de productie van synthetische vezels. Inmiddels vormt dit nog maar een zeer beperkt deel van het toepassingsgebied. De basistoepassing is de vorming van polyurethaan, kortweg PUR of PU, in allerlei vormen. Strikt genomen wordt onder polyurethaan uitsluitend het reactieproduct van een meervoudig isocyaan met een polyol (meervoudig alcohol) verstaan. In de praktijk worden ook andere reagentia toegepast. Enkele mogelijke reactieproducten zijn weergegeven in afbeelding 2. Bij reac-

ties met water ontstaat een copolymeer van polyurethaan en polyureumderivaat. Ook kan het isocyanaat met zichzelf reageren, waarbij ringvormige structuren ontstaan: het zogenaamde polyisocyanuraat, kortweg PIR. In de praktijk worden de meeste (mengsels van) reactieproducten eenvoudigweg PUR genoemd. (Cremers, 1997; Woods 1990) Omwille van de eenvoud zal ook in dit rapport deze vereenvoudigde naamgeving worden gebruikt.



Afbeelding 2. Chemische reacties
(naar: Cremers, 1997)

In tabel 3 worden per type diisocyaanaat de in Nederland meest voorkomende toepassingen genoemd. In hoofdstuk 4 volgt per toepassingsgebied een uitgebreidere beschrijving.

Tabel 3. Kenmerkende toepassingen van diisocyanaten in Nederland

Diisocyaanaat	Kenmerkende toepassingen
TDI	- Isolatie van elektrische draad en kabel - Rubberindustrie - Productie van PUR-zachtschuim - Spuiterijen (polyurethaancoatings) - Lijmen - Elastomeren in gecoate stoffen - Productie van kunstvezel (Elastaan) - Synthese van kunstharsen
MDI "	- Productie van PUR-prepolymeren - Productie van MDF plaatmateriaal - PUR isolatiemateriaal in de bouw - Productie van PUR-zachtschuim - Productie van PUR-hardschuim - Rubberindustrie - Kunststofindustrie - Vormzandbindmiddel in metaalgieterijen - Spuiterijen (polyurethaancoatings) - Binding van rubber aan rayon en nylon - schoenenindustrie (polyurethaan zolen) - Lijmen - Synthese van kunstharsen - Polyurethaan gietvloeren

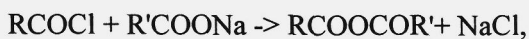
Diisocyaanaat	Kenmerkende toepassingen
	Synthetische gipsverbanden
HDI	Spuiterijen (polyurethaan coatings) fabricage van contactlenzen Synthese van kunstharsen
NDI	Spuiterijen (polyurethaan coatings)
IPDI	Spuiterijen (polyurethaan coatings) Productie van polyurethaanrubber Synthese van kunstharsen

^{*)} MDI wordt tevens in Nederland geproduceerd

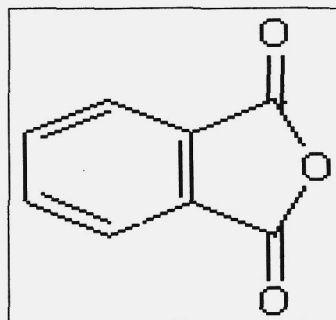
3.3 Zuuranhydriden

Zuuranhydriden zijn afgeleid van een carbonzuur en worden gekenmerkt door de aanwezigheid van een reactieve $O=C-O-C=O$ groep (afbeelding 3). Het is de aanwezigheid van deze reactieve groep die tevens verantwoordelijk is voor de irritatieve en sensibiliserende eigenschappen van de zuuranhydriden (Heederik e.a., 1999).

Zuuranhydriden worden gevormd door de reactie van acylhalogenides met het natriumzout van carbonzuren:



waarbij R een carbonzuur is. De naamgeving is steeds naar het carbonzuur waarvan het betreffende zuuranhydride is afgeleid.



Afbeelding 3. Ftaalzuur-anhydride

3.3.1 Stofkenmerken

Tabel 4 geeft een overzicht van een aantal eigenschappen van de zuuranhydriden waarvan uit de literatuur bekend is dat ze een sensibiliserende werking op de luchtwegen hebben (Merck & Co, 1996; Verhoef e.a., 2000; Yokota e.a., 1999). Pyromellietzuuranhydride en 'himic' anhydride zijn echter niet geclassificeerd als respiratoir allergeen (R zinnen 42 of 43) volgens de EINECS lijst (EEG, 1993).

Voor het vervolg van dit rapport wordt aan de negen betreffende stoffen gerefereerd middels de in deze tabel vermelde afkortingen. Naast de stoffen in de tabel wordt in de diverse chemische industrieën ook een aantal zuuranhydriden gebruikt dat een sensibiliserende werking op de huid heeft, maar voor zover bekend niet op de luchtwegen. Vaak zijn deze stoffen wel in staat om niet-allergische luchtwegklachten te veroorzaken. Een voorbeeld hiervan is azijnzuuranhydride. In dit rapport worden uitsluitend de stoffen besproken waarvan bekend is dat ze een sensibiliserende werking op de luchtwegen hebben.

Tabel 4. Zuuranhydriden met een sensibiliserende werking op de luchtwegen (Verhoef e.a., 2000; Cambridge Soft Corp., 2000; Lyde, 1998)

Stofnaam	Af-kor-ting	CAS nr	Smeltpunt (°C)	Kookpunt (°C)	Dampspanning bij 20°C (Pa)
Ftaalzuuranhydride	PA	85-44-9	1230	284	0,03
Hexahydro-ftaalzuuranhydride	HHPA	85-42-7	34	145	n.b.
Tetrahydro-ftaalzuuranhydride	THPA	85-43-8	99	n.b.	n.b.
Methyl-tetrahydro-ftaalzuuranhydride	MTHPA	26590-20-5	175	n.b.	n.b.

Stofnaam	Afkorting	CAS nr	Smeltpunt (°C)	Kookpunt (°C)	Dampspanning bij 20°C (Pa)
Tetrachloor ftaalzuuranhydride	TCPA	117-08-8	254	349	n.b.
Maleïnezuuranhydride	MA	108-31-6	53	202	<< 0,1
Pyromellietzuur dianhydride	PMA	89-32-7	283	397	n.b.
Trimellietzuuranhydride	TMA	552-30-7	161	240	< 10
'Himic' anhydride (5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride)	HA	129-64-6 (cis) 826-62-0 (trans)	165	n.b.	n.b.

3.3.2 Grenswaarden

In Nederland bestaan alleen grenswaarden voor PA, MA en TMA. In tabel 5 worden deze grenswaarden weergegeven.

Op basis van epidemiologische gegevens heeft de Duitse Senatskommission zur Prüfung Gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (de Duitse WGD) PA, HHPA, MTHPA, MA en TMA geclassificeerd als respiratoire allergenen. Alle in dit rapport beschreven zuuranhydriden (zie tabel 4) zijn ook als zodanig gelabeld en geclassificeerd door de EU. Voor HHPA, THPA, MTHPA, TCPA, PMA en HA zijn geen Nederlandse grenswaarden opgesteld en ook door organisaties in andere landen (ACGIH, NIOSH, OSHA (USA), DFG (Duitsland), AFS (Zweden) en HSL (UK)) zijn hiervoor geen grenswaarden afgeleid. Voor deze stoffen geldt, dat voor de sensibiliserende potentie met de huidige methoden geen drempelwaarde kan worden vastgesteld. De grenswaarde voor PA kan niet zonder meer worden gebruikt voor de derivaten van PA (te weten: HHPA, THPA, MTHPA en TCPA).

In het rapport zullen blootstellingsgegevens alleen voor PA, MA en TMA vergeleken kunnen worden met een werkgerelateerde grenswaarde.

Tabel 5. Nederlandse grenswaarden zuuranhydriden (SZW, 2000).

Stofnaam	Nederlandse MAC TGG- 8 uur	Nederlandse MAC TGG- 15 min.	Status
Ftaalzuuranhydride (PA)	1000 µg/m ³ (0.15 ppm)	2000 µg/m ³ (0.3 ppm)	wettelijk
Maleïnezuuranhydride (MA)	400 µg/m ³ (0.1 ppm)		bestuurlijk
Trimellietzuuranhydride (TMA)	-	40 µg/m ³	bestuurlijk

3.3.3 Toepassingen in Nederland

De reactiviteit van zuuranhydriden maakt deze stoffen bijzonder geschikt als grondstof voor syntheses. Van de hier genoemde zuuranhydriden wordt ftaalzuuranhydride verreweg het meest toegepast. Tabel 6 geeft een overzicht van de meest kenmerkende toepassingen. De genoemde toepassingen worden in hoofdstuk 5 uitgebreider besproken.

In tegenstelling tot bij de isocyanaten is er bij de zuuranhydriden vaak sprake van zeer specifieke syntheses op kleinere schaal. Tezamen met een beperkte beschikbaarheid van literatuur is het daardoor niet mogelijk gebleken een volledig overzicht te genereren van de toepassing van zuuranhydriden in Nederland. Enerzijds zal van een aantal (overigens minder gebruikte) zuuranhydriden een aantal toepassingen ontbreken; anderzijds is niet van alle genoemde toepassingen bekend of deze ook in Nederland voorkomen. Voor zover mogelijk is dit in de uitgebreide bespreking van de toepassingen in hoofdstuk 5 weergegeven.

Tabel 6. Kenmerkende toepassingen van zuuranhydriden

Anhydride	Kenmerkende toepassingen
PA	Synthese van alkydharsen Verharder voor epoxyharsen Synthese van onverzadigde polyesterharsen Synthese van ftalaatweekmakers Synthese van geneesmiddelen (phthalylsulfathiazole, thalidomide) Synthese van bestrijdingsmiddelen (phaltan, dibutylphthalate, N-phenylphthalamide acid, phthalofos) Synthese van kleurstoffen Bestanddeel van drukinkten voor plastics Synthese van primaire aminen Synthese van vitamine E (niet in Nederland)
HHPA	Synthese van alkydharsen Verharder voor epoxyharsen Synthese van onverzadigde polyesters Synthese van weekmakers
THPA	Synthese van alkydharsen Verharder voor epoxyharsen Synthese van bestrijdingsmiddelen (tetramethrin)
MTHPA	Synthese van alkydharsen Verharder voor epoxyharsen Kunststoffen- en rubberindustrie (voor copolymerisatiereacties)
TCPA	Synthese van alkydharsen Verharder voor epoxyharsen Synthese van bestrijdingsmiddelen (Tetrachlorophthalide) Brandvertrager in onverzadigde polyesters

Anhydride	Kenmerkende toepassingen
MA	Synthese van alkydharsen Synthese van onverzadigde polyesters In Diels-Alder syntheses (als dienofiele stof) Synthese van kleurstoffen Synthese van geneesmiddelen Synthese van bestrijdingsmiddelen (maleic hydrazide, malathion) Kunststoffen- en rubberindustrie (voor copolymerisatiereacties)
PMA	Synthese van alkydharsen Verharder voor epoxyharsen Lijmen Polymeerchemie Synthese van kleurstoffen Bestanddeel van drukinkten
TMA	Synthese van alkydharsen Verharder voor epoxyharsen Productie van plastics en polymeren Productie van kleurstoffen Productie van drukinkten
HA	Synthese van alkydharsen Brandvertragers

^{*)} PA wordt tevens in Nederland geproduceerd

4. Toepassing van diisocyanaten in Nederland

In hoofdstuk 3 is per stof een overzicht gegeven van de toepassingen. De daar genoemde toepassingen worden hier uitgebreider besproken, waarbij zoveel mogelijk wordt ingegaan op de Nederlandse situatie. Alleen toepassingen die met een grote mate van zekerheid in Nederland voorkomen worden in dit rapport behandeld.

In dit hoofdstuk wordt per toepassingsgebied ingegaan op de bedrijfsomstandigheden bij de betreffende toepassing, de blootstellingsmomenten, de hoogte van de blootstelling en de blootgestelde populatie. In paragraaf 4.12 wordt een samenvatting gegeven van de per toepassingsgebied te verwachten omvang van de blootgestelde populatie.

Voor zover de blootstellings- en populatiegegevens dat toelaten wordt per toepassingsgebied een schatting aangegeven van:

- de omvang van de totale blootgestelde populatie;
- de omvang van de deelpopulatie met een verwachte overschrijding van een MAC-waarde (TGG 15 min dan wel 8 uur);
- of sprake is van incidentele of dagelijkse blootstelling.

In alle gevallen wordt uitgegaan van de potentiële blootstelling, dus zonder gebruik van beschermingsmiddelen. Wanneer er vermoedelijk een groot verschil is tussen de potentiële en feitelijke blootstelling wordt dit aangegeven.

4.1 Productie van MDI

Van de diisocyanaten wordt uitsluitend MDI in Nederland geproduceerd. Deze productie vindt plaats bij twee bedrijven.

Bedrijf 1 produceert zuivere MDI door destillatie van in het buitenland geproduceerde MDI. Het ruwe MDI wordt per schip aangevoerd, de zuivere stof wordt zowel in vaten over de weg als per schip afgevoerd. De doorzet van ruwe MDI is ongeveer 86 kiloton per jaar (1998). Het destillatieproces is geheel gesloten en bij het laden en lossen van de schepen wordt een dampretoursysteem gebruikt. Het vullen van de vaten gebeurt middels een volautomatische vatenvulinstallatie, waarbij dampafzuiging aanwezig is. Blootstelling kan in potentie plaats vinden via de lucht (damp) en via de huid (bij monsternamen en opruimen van eventuele spills). Er worden geregeld ruimtemetingen verricht. Volgens dit bedrijf worden er bij een normale bedrijfssituatie nooit concentraties MDI boven de MAC-waarde gemeten in voor personeel toegankelijke ruimten.

Onderhoud wordt doorgaans uitsluitend verricht aan de afgekoelde installatie. Daarbij blijft het blootstellingsniveau altijd ruim beneden de MAC. Slechts in uitzonderingsgevallen (< 5%) vindt er onderhoud plaats aan de nog warme installatie en kunnen er inhalatoire blootstellingen tot boven de MAC optreden. Huidblootstelling zal bij normale bedrijfsvoering vrijwel niet optreden, met uitzondering van monsternamen en het afvullen van tankauto's. Bij onderhoudswerkzaamheden kan huidblootstelling wel voorkomen. In alle gevallen vindt er voor aanvang van onderhoudswerkzaamheden aan de niet-afgekoelde installatie meting van de MDI-concentratie plaats. Het gebruik van persoonlijke beschermingsmiddelen wordt afgestemd op het resultaat van deze metingen. Bij monsternamen worden eveneens persoonlijke beschermingsmiddelen toegepast.

In een overeenkomstige bedrijfssituatie werden in 1990 concentraties tot $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemeten bij het afvullen van de vaten nabij de vulopening (Boeckhout, 1990). Hierbij trad echter geen feitelijke blootstelling op, omdat daarbij geen werknemers in de buurt waren. Het is niet bekend in hoeverre er toen sprake was van puntafzuiging.

Het aantal werknemers dat wordt blootgesteld aan lage concentraties MDI bedraagt circa 50 personen. Zeer incidenteel (< 5% van de onderhoudswerkzaamheden) vindt potentiële blootstelling plaats aan concentraties MDI tot boven de MAC-waarde. Volgens het bedrijf worden in deze gevallen altijd persoonlijke beschermingsmiddelen gebruikt. Het is onbekend in hoeverre deze afdoende bescherming bieden.

Bedrijf 2 produceert MDI door fosgenering van DADPM (diaminodifenylmethaan). De jaarlijkse productie bedraagt circa 260.000 ton (1999). Circa één vierde deel van het geproduceerde MDI wordt in een andere fabriek op het complex verder verwerkt tot prepolymeren. Het overige deel wordt hoofdzakelijk per pijpleiding afgevoerd naar een opslag/overslag firma. De potentiële blootstellingsmomenten bestaan uit monsternamen, werkzaamheden aan filters, het vullen van tankwagens en het opruimen van lekkages. In deze situaties wordt gebruik gemaakt van persluchtmaskers en huidbescherming. De afgelopen negen jaar zijn tijdens dit soort werkzaamheden in totaal 132 8-uurs persoonlijke luchtmetingen verricht, waarbij gemiddeld een concentratie van $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ werd gemeten ($\text{SD} = 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). De maximaal gemeten concentratie bedroeg $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Op grond van deze, door het bedrijf verschaft, informatie wordt verwacht dat de circa 90 fabrieks- en laboratorium medewerkers van het bedrijf die bij de MDI- en prepolymerenproductie betrokken zijn, geregeld worden blootgesteld aan MDI, waarbij de kans dat de MAC wordt overschreden gering is.

Het gebruik van MDI in Nederland is stabiel tot licht dalend.

4.2 Synthese van polyurethaan prepolymeren

Er is één bedrijf in Nederland, dat polyurethaan prepolymeer produceert, hoewel niet volledig valt uit te sluiten dat er nog enkele bedrijven zijn die op kleine schaal prepolymeren produceren als onderdeel van hun productieketen. Al het benodigde

MDI (ca 65.000 ton) wordt op hetzelfde bedrijvencomplex geproduceerd. Het prepolymeer wordt per tankwagen afgevoerd. De potentiële blootstellingsmomenten bestaan uit monsternamen, werkzaamheden aan filters, het vullen van tankwagens en het opruimen van lekkages. In deze situaties wordt gebruik gemaakt van persluchtmaskers en huidbescherming. De afgelopen negen jaar zijn in totaal 36 8-uurs persoonlijke luchtmetingen verricht, waarbij gemiddeld een concentratie van $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ werd gemeten ($\text{SD} = 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). De maximale gemeten concentratie bedroeg $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Op grond van deze, door het bedrijf verschaft, informatie wordt verwacht dat de circa 90 fabrieks- en laboratorium medewerkers van het bedrijf die bij de MDI- en prepolymerenproductie betrokken zijn, geregeld via de huid en/of inhalatoir worden blootgesteld aan MDI, waarbij de kans op overschrijding van de MAC echter gering is.

4.3 Productie van MDF plaatmateriaal

Een belangrijke toepassing van MDI is de productie van MDF plaatmateriaal. MDF is een plaatmateriaal dat wordt gemaakt van houtvezels. De vezels worden vervaardigd in een thermo-mechanisch ontledingsproces en daarna gemengd met synthetische harsen op basis van MDI en in een droogprocédé onder druk en hoge temperatuur geperst. MDF wordt voor vele toepassingen gebruikt en daarom op grote schaal geproduceerd. Bij navraag blijkt dit materiaal echter niet in Nederland geproduceerd te worden. Al het MDF wordt geïmporteerd uit omliggende landen (vooral Duitsland).

4.4 Synthese van polyurethaanschuim

Bij de synthese van polyurethaanschuim moet onderscheid worden gemaakt tussen de synthese van polyurethaan *hardschuim* en polyurethaan *zachtschuim*. Hard-

schuim wordt vooral toegepast als isolatiemateriaal en als vulmiddel, terwijl van zachtschuim vooral meubels en matrassen worden geproduceerd.

Voor het hardschuim wordt in Nederland uitsluitend MDI gebruikt. Voor zachtschuim wordt overwegend TDI gebruikt en soms een combinatie van MDI en TDI. Er is minimaal één bedrijf dat een beperkt deel van zijn zachtschuim produceert met uitsluitend MDI. De materiaaleigenschappen maken een grotere overstap van TDI naar MDI in de nabije toekomst echter nog niet mogelijk. De markt van PUR-schuim is stabiel tot licht dalende.

4.4.1 PUR-hardschuim

Voor de productie van PUR-hardschuim wordt in Nederland uitsluitend MDI, vaak als prepolymer, gebruikt. Hardschuim kan als verschillende typen worden geproduceerd:

- als 1-componentschuim in bijvoorbeeld spuitbussen;
- als blok- of plaatmateriaal;
- gespoten of gegoten in mallen of als vulmiddel in halffabrikaten;
- als 2-componentschuim voor gebruik in de bouw (zie paragraaf 4.11.3).

In alle gevallen wordt uitsluitend MDI, vaak als prepolymer, als grondstof gebruikt. Dit wordt in vloeibare vorm (verwarmd) aangevoerd per tankwagen of, in kleinere bedrijven, in vaten. Omdat het MDI zeer snel reageert met water, mag het niet in contact met de lucht komen. Alleen al hierom is een geheel gesloten proces vereist, hetgeen de blootstellingsmomenten sterk beperkt.

In totaal is circa 60% (productievolume) van de polyurethaan hardschuimproducenten aangesloten bij de NVPU. Naar schatting van laatstgenoemde organisatie werken hier circa 600 mensen, waarvan minder dan 50 in de productie. De overige 40% van het productievolume is naar schatting van de NVPU verdeeld over 200 tot 240 bedrijven, die op zeer kleine schaal PUR-hardschuim produceren.

1-Componentschuim

1-Componentschuim in (bijvoorbeeld) spuitbussen wordt in Nederland in een beperkt aantal bedrijven, maar grootschalig (doorzet: enkele duizenden tonnen MDI-oligomeer per jaar) geproduceerd. Hierbij worden een overmaat MDI-oligomeer en een polyol afgevuld in de gebruikersverpakking. Er ontstaat dan een prepolymeer met nog reactieve groepen, die na toepassing onder invloed van de luchtvochtigheid verder uithardt. Monsters worden veelal apart met het aangevoerde MDI meegeleverd. Onderhoud waarbij de toevoerleidingen worden geopend worden is vrijwel nooit nodig. De enige blootstellingsbronnen zijn dan het afvullapparaat, waarbij puntafzuiging wordt toegepast, en het laboratorium van het bedrijf. In dergelijke bedrijven worden geen hoge blootstellingen verwacht omdat het productieproces gesloten is en er gebruik wordt gemaakt van MDI-oligomeer met een lage dampspanning. De potentieel blootgestelde populatie in Nederland bestaat uit enkele tientallen personen (aanne: 50 personen; enkele laboranten en enige tientallen productiemedewerkers). De productie van 1-componenteschuim is een stabiele markt.

Blok- en plaatmateriaal

Voor de productie van blok- en plaatmateriaal wordt in een tunnelbaan een mengsel van oligomeer MDI en polyol op een lopende band gespoten. Voor het transport zijn de band en de zijkanen van het gevormde schuim bekleed met papier of een kunststofmateriaal. Eventueel wordt dit materiaal ook op de bovenzijde van het schuim aangebracht. Aan het einde van de tunnelbaan is het schuim tot hanteerbare hardheid uitgehard en wordt eventueel de papier- of kunststofstrook afgewikkeld. Daarna wordt het schuim via een langzaam door de fabriek lopende band, waar verdere uitharding plaatsvindt, naar een opslagruimte vervoerd. Het schuim kan vervolgens in blokken of platen van de gewenste omvang worden gezaagd. Bij de tunnelbaan is lokale afzuiging aanwezig, in het overige deel van de productiehal is uitsluitend ruimteventilatie aanwezig.

Bij het produceren van blok- of plaatmateriaal kan door uitdamping blootstelling aan MDI optreden rond de tunnelbaan, tijdens het uitharden en bij het zagen van het schuim. Vanwege de lage dampspanning van het gebruikte isocyaan worden geen hoge blootstellingen verwacht. Ter bevestiging van deze hypothese zijn helaas weinig blootstellingsmetingen beschikbaar. Dekant (1998) noemt, in een opdracht van de polyurethaanindustrie uitgevoerde studie, tien niet nader gespecificeerde metingen bij de productie van schuimblokken. De gemeten MDI concentraties varieerden van $<0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tot $2,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Dekant e.a., 1998)

Aanvullende blootstellingsmetingen

Ter aanvulling van de blootstellingsgegevens zijn metingen uitgevoerd in een bedrijf waar dakisolatieplaten worden vervaardigd volgens bovenstaand productieproces. In plaats van op papierbanen wordt het schuim hier op dunne houten platen gespoten. Er is gemeten bij twee gietbanen in verschillende productiehallen. De resultaten van de blootstellingsmetingen staan weergegeven in tabel 7; ruwe meetgegevens zijn terug te vinden in bijlage B.

Tabel 7. Blootstellingsmetingen dakisolatie

Bron	n	Pers Stat	Range meetduur in min.	Range MDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range MDI prepolymeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Opbrengen grondstof op gietbaan 1	4	P	96 - 123	n.d.*	n.d. - 3,1
	2	S	115 - 116	1,3 - 3,7	n.d. - 1,4
Opbrengen grondstof op gietbaan 2	3	P	100 - 121	n.d.*	n.d.
	4	S	57 - 118	n.d.*	n.d.

n.d. niet detecteerbaar

* niveau detectielimiet ligt onder 10% van de MAC TGG 8 uur

In dit bedrijf worden slechts lage concentraties isocyaanaten gedetecteerd. De concentratie van het monomere MDI varieerde van niet detecteerbaar tot $3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De kans op overschrijding van de MAC TGG 8 uur ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) wordt bij normale bedrijfsvoering (zoals gemeten) laag geschat.

Samenvattend

Bij de vijf grote fabrikanten van blokschuim, panelen en plaatmaterialen worden naar schatting circa 35 personen continu blootgesteld. Dit is gebaseerd op een geschatte gemiddelde omvang van vijf personen productiepersoneel en 2 personen laboratoriumpersoneel. Deze schattingen komen overeen met een schatting van de brancheorganisatie (NVPU), van een totaal van 50 personen productiepersoneel (mondelinge informatie NVPU). De blootstelling aan MDI in het bedrijf dat participeert in het huidige onderzoek en de blootstelling die werd gemeten bij de productie van PUR-hardschuimblokken (Dekant e.a., 1998) zijn laag. De kans op overschrijding van de MAC TGG 8 uur wordt hierdoor laag geschat.

Vulmiddel in halffabrikaten

Het volschuimen van halffabrikaten vindt plaats in een groot aantal bedrijven, waaronder producenten van auto-onderdelen, geïsoleerde leidingen en boilers. Ook wordt PUR-hardschuim op kleine schaal gevormd in mallen voor verdere verwerking als vulling in andere producten. Afhankelijk van de omvang van deze toepassing kan gebruik worden gemaakt van kant en klaar één-componentschuim of zelf te bereiden twee-component schuim. De gebruikte materialen zijn gelijk aan de bovengenoemde PUR-hardschuim toepassingen. Volgens een schatting van de Nederlandse Vereniging van Polyurethaanproducenten (NVPU) zijn er in Nederland ruim tweehonderd bedrijven die op kleine schaal PUR produceren voor deze toepassing. Een overeenkomst tussen deze bedrijven is, dat voor het PUR-hardschuim uitsluitend MDI wordt toegepast.

Er zijn geen gegevens van specifieke bedrijven beschikbaar. Wel is een beperkte hoeveelheid data in de literatuur gevonden. Dekant (Dekant e.a., 1998) geeft de volgende meetgegevens zonder bronvermelding:

- 50 stationaire + persoonlijke metingen tijdens het volschuimen van koelkasten, vrieskasten en boilers: <detectielimiet - 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-uur TGG);
- 20 statische metingen tijdens het volschuimen van boilers: <1 - <20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8-uur TGG).

Recente Nederlandse metingen zijn niet gepubliceerd. Boeckhout (Boeckhout e.a., 1990) noemt de volgende, inmiddels enigszins gedateerde metingen:

In 1979 zijn bij het volschuimen van grote aluminium sandwichpanelen ruimtemetingen verricht rondom de pers die hiervoor in gebruik is. In totaal werden twaalf metingen van onbekende duur verricht. MDI werd op twee van de twaalf meetpunten aangetroffen in concentraties van 20 en 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Bij een ander bedrijf waar dit soort panelen worden geproduceerd werden in 1980 op 10 plaatsen metingen verricht. Op één meting na (namelijk 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) waren alle concentraties MDI beneden de detectielimiet van 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Bij metingen, met onbekende meetduur, op een scheepswerf in 1978 werden wel hoge concentraties MDI gemeten, variërend van 40 tot 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, met één uitschieter van 140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Afhankelijk van de duur van de blootstelling is het zeer denkbaar dat de MAC-waarden hier overschreden worden. Het is echter niet bekend of deze waarden als representatieve concentraties kunnen worden beschouwd, omdat de verwerkingswijze mogelijk veranderd is.

Bij een onderzoek in 1978 in een bedrijf waar met behulp van een spuitgietsmachine kleine auto-onderdelen worden vervaardigd zijn op negen punten op ademhoogte metingen, met onbekende duur, verricht. De MDI-concentraties varieerden van 4 tot 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Eenmaal per dag, maar niet tijdens genoemde metingen, wordt het vat MDI verwisseld. Mogelijk zijn dan gedurende korte tijd hogere concentraties mogelijk.

Bij een kantoormachinehandel zijn metingen verricht bij het verpakken van kantoormachines in 1978. Het merendeel van de 9 meetpunten had een concentratie

beneden de detectielimiet van 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De hoogste gemeten concentratie, namelijk 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1-uur TGG) werd aangetroffen bij een dichtvouwapparaat.

Aanvullende blootstellingsmetingen

Omdat de bovengenoemde blootstellingsniveaus sterk variëren en de metingen enigszins gedateerd zijn, zijn aanvullende metingen verricht. Dit is gedaan in een bedrijf dat geïsoleerde wanden maakt, bijvoorbeeld koelcelwanden. De buitenkant van de platen is afgewerkt met metaal. Het MDI wordt hier niet op de metalen plaat gespoten, maar de twee metalen platen worden op elkaar gelegd (met de juiste tussenruimte) en in een pers geplaatst. Via een aantal openingen wordt vervolgens een afgemete hoeveelheid grondstof onder hoge druk (60 bar) tussen de platen gespoten, waarna dit uitvloeit en oprijst en in circa 15 minuten uithardt. Door het oprijzende PUR-schuim wordt de aanwezige lucht via kleine openingen in de zijkanten van de plaat weggeperst. De blootstellingsmetingen staan weergegeven in tabel 8.

Tabel 8. Blootstellingsmetingen volschuimen van koelwanden

Bron	n	Pers Stat	Range meetduur in min.	Range MDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range MDI prepolymeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Inspuiten grondstof	1	P	106	4,3	n.d.
Bij uitblaasopeningen van de pers	5	S	98 - 117	n.d.*	n.d.

n.d. niet detecteerbaar

* niveau detectielimiet ligt onder 10% van de MAC TGG 8 uur

Bij het inspuiten van de grondstof werd middels persoonlijke meting een MDI-monomeer concentraties gemeten van 4,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De concentraties isocyaan bij

de uitblaasopening van de pers lagen allen beneden de detectielimiet. Bij deze uitblaasopeningen was afzuiging aanwezig.

Samenvattend

Op basis van de meer recente meetgegevens uit de literatuur (Dekant e.a., 1998) en de aanvullende metingen lijkt de kans op overschrijding van de MAC TGG-8 uur voor MDI van 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ laag, maar niet uit te sluiten.

Een schatting van de blootgestelde populatie is moeilijk te maken. Uitgaande van twee productiemedewerkers per bedrijf zal de populatie uit circa 450 personen bestaan.

4.4.2 PUR-zachtschuim

Polyurethaan zachtschuim wordt op grote schaal gebruikt voor de productie van meubels, kussens en matrassen. In Nederland wordt dit type schuim door een viertal bedrijven geproduceerd. De productiemethoden zijn in grote lijn gelijk. Zachtschuim wordt geproduceerd met TDI of een mengsel van TDI en MDI of MDI-prepolymeer. Er is één fabrikant die op beperkte schaal een schuim produceert met uitsluitend MDI, maar vanwege de technisch gunstiger eigenschappen van TDI wordt een verschuiving van het gebruik van TDI naar MDI niet op korte termijn verwacht. De huidige verhouding gebruikt TDI:MDI in de PUR-zachtschuimfabricage is 90:10.

TDI en MDI worden in vloeibare vorm (verwarmd) aangeleverd per trein of tankwag en opgeslagen in voorraadtanks. Het overpompen gebeurt met gebruikmaking van een dampretoursysteem. MDI-prepolymeer wordt in 1000-liter tanks aangeleverd. De stoffen worden naar de productieplaats verpompt via een gesloten leidingsysteem. Dit mede omdat de diisocyanaten sterk reageren met water uit de buitenlucht. Dit beperkt de blootstellingsmomenten tot de schuimproductie, het uitdampen van het schuim, monsternamen en -verwerking en onderhoudswerkzaamheden.

Het schuim wordt geproduceerd door de diisocyanaten te mengen met een polyol en een blaasmiddel. Het isocyanaat en het polyol reageren met elkaar, waarbij warmte vrijkomt. Door de toegenomen temperatuur verdampt het blaasmiddel en wordt het schuim gevormd. Deze productie vindt plaats in een tunnelbaan met aan de onderkant en zijkanten transport door papierbanen bij een temperatuur van 125-150 °C. Aan het begin van de tunnelbaan wordt het reactiemengsel ingespoten. Aan het einde van de tunnelbaan wordt het papier afgewikkeld en worden de schuimblokken (met een lengte tot 26 meter) automatisch getransporteerd naar een tweede ruimte. In deze tweede ruimte hardt het schuim vierentwintig uur uit. Na het uitharden wordt het schuim op maat gesneden en eventueel verder verwerkt.

De verschillen tussen de vier fabrieken zitten voornamelijk in het gebruikte blaasmiddel. Eén bedrijf maakt gebruik van 'variable pressure foaming', een techniek waarbij de schuinvorming wordt gecontroleerd door in de hermetisch afgesloten tunnelbaan een vacuüm te creëren. De overige bedrijven gebruiken CO₂ of dichloormethaan als blaasmiddel. De productie van PUR-zachtschuim is de laatste jaren gedaald van 32000 ton in 1996 tot 27000 ton in 1998. Voor de komende jaren wordt een verdere daling van de productie niet uitgesloten.

In alle fabrieken is de tunnelbaan geheel overdekt en worden de daar vrijkomende dampen afgezogen. In deze tunnelbaan zijn hoge concentraties TDI en/of MDI te verwachten. Personeel betreedt deze tunnelbaan uitsluitend voor onderhoudswerkzaamheden, waarbij dan adembescherming wordt gedragen. Volgens opgave van zowel een fabrikant als de Federatie van Nederlandse Rubber- en Kunststofindustrie (NVR/NRK) liggen de concentraties diisocyanaten in de buurt van de tunnelbanen tussen de 8 en 16 µg/m³ (1-2 ppb); aantallen metingen en meetmethoden zijn echter niet bekend.

Bij de synthese van PUR-zachtschuim kan blootstelling optreden aan TDI, MDI en MDI-prepolymeren. Aangezien de opslag en het transport van de isocyanaten en het productieproces vrijwel geheel gesloten zijn, zijn de blootstellingsmogelijkhe-

den beperkt tot de monsternamen, de productie (de tunnelbaan), de uithardingsruimte en het zagen van de schuimblokken.

In 1981 zijn bij vijf Nederlandse fabrikanten van PUR-zachtschuim 210 stationaire metingen gedaan van de concentraties TDI rondom de tunnelbaan (Boeckhout e.a., 1990). Bij alle fabrikanten werden concentraties boven de MAC-waarde gevonden, vooral bij de papieraafvoer. Onduidelijk is echter of dit ook daadwerkelijk werkplekken waren. De maximumconcentraties bij de fabrikanten liepen uiteen van 60 tot 710 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, bij gebruik van water als blaasmiddel, en van 350 tot 650 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bij gebruik van freon-11 als blaasmiddel. Naar aanleiding van dit onderzoek zijn de plaatsen met de hoogste concentraties beter afgeschermd en zijn organisatorische maatregelen genomen. De tunnelbanen zijn nu geheel overdekt en de uithardingsruimte mag alleen in noodgevallen en dan met gebruik van persoonlijke beschermingsmiddelen door geautoriseerd personeel worden betreden. Freon wordt, overigens om andere redenen, niet meer als blaasmiddel gebruikt.

De concentraties zijn bij onderhoudswerkzaamheden en bij het starten van de productie hoger dan bij normale PUR-zachtschuim productiewerkzaamheden. In deze twee gevallen worden adembeschermingsmiddelen gedragen. In de tunnelbaan liggen de concentraties isocyanaat volgens een fabrikant boven de MAC. Bij het openen van de tunnelbaan of het betreden daarvan is adembescherming voorgeschreven. In de uithardingsruimte liggen de isocyanaatconcentraties, volgens een andere fabrikant, rond de MAC-waarde. Deze ruimte mag alleen met gebruik van adembeschermingsmiddelen worden betreden. Van de isocyanaatconcentraties tijdens het zagen van het schuim zijn geen recente gegevens beschikbaar. Boeckhout (1990) noemt gemeten concentraties tot 10 ppb (80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). In Amerikaans onderzoek (US EPA, 1986) lag 58% van de gemeten concentraties beneden de 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 42% van de gemeten concentraties in de range 7-14.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Bij het zagen van de schuimblokken lijkt de kans op overschrijding van de Nederlandse MAC-waarden duidelijk aanwezig te zijn.

Over het optreden van huidblootstelling is weinig bekend. Bij normale werkzaamheden is het niet nodig de producten aan te raken en wordt de kans op huidcontact

met isocyanaten geacht klein te zijn. Huidblootstelling is wel denkbaar bij onderhoud aan leidingen of machines, het aansluiten van de vaten, en laboratoriumwerkzaamheden.

In de vier bedrijven die PUR-zachtschuim produceren worden, zowel volgens opgave van de fabrikanten als schatting van de brancheorganisatie (NVPU), circa 45 personen continu blootgesteld aan lage concentraties TDI en MDI. Voor de personen in de zagerij (naar schatting circa 10) bestaat de kans op blootstelling aan hogere concentraties van de genoemde diisocyanaten.

4.5 Synthese van harsen

TDI, HDI, MDI en IPDI worden gebruikt voor de productie van polymere harsen, zoals alkydharsen en acrylaatharsen (Bron: mondelinge en schriftelijke informatie van diverse harsproducenten). Isocyanaat wordt toegevoegd ter verhoging van de viscositeit van de harsen. Dit gebeurt in Nederland op vier lokaties. De isocyanaten worden aangeleverd als bulk (tankauto) of in 200-liter vaten. Het leegzuigen van de vaten gebeurt onder puntafzuiging. Het productieproces is overigens geheel gesloten. Tijdens de productie reageert de eerste reactieve groep van de diisocyanaten in een fractie van een seconde, waardoor na menging geen vrije isocyanaten meer aanwezig zijn. De resterende isocyanaatgroepen worden tijdens het verdere verloop van de reactie gebonden, waardoor in het eindproduct (vrijwel) geen isocyanaten meer voorkomen.

Op basis van een onbekend aantal metingen in twee bedrijven lijkt de blootstelling bij normale productiewerkzaamheden onder de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ te liggen (Boeckhout e.a., 1990). Door de fabrikanten wordt bevestigd, dat het geen probleem vormt te voldoen aan de MAC TGG-8 uur.

Bij onderhoudswerkzaamheden wordt het systeem vóór opening ter decontaminatie gespoeld met water of methylethylketon. De blootstelling wordt hierdoor,

vooral in het geval van spoelen met methylethylketon, sterk verminderd. Over het algemeen wordt hierbij adembescherming toegepast. De belangrijkste blootstellingsmomenten zijn het overpompen vanuit vaten, de monsternamen (laboratorium) en onderhoud aan onvoldoende gereinigde apparatuur. Hierbij kunnen incidentele hoge concentraties isocyanaten voorkomen tot boven de MAC TGG-15 min (Boeckhout e.a., 1990).

De productie van alkydharsen neemt de laatste jaren licht af.

Op de vier lokaties waar de synthese van harsen plaatsvindt bedraagt de blootgestelde populatie naar schatting circa 250 personen (Boeckhout e.a., 1990). Het is onbekend of de huidige populatie dezelfde omvang heeft. De genoemde werknemers worden incidenteel blootgesteld aan potentieel hoge concentraties diisocyanaten. De feitelijke blootstelling is waarschijnlijk lager door het dragen van persoonlijke beschermingsmiddelen.

4.6 Productie van kunstvezel

Van MDI en glycol wordt polyurethaanvezel geproduceerd. Deze vezel staat bekend onder de generieke naam elastaan (Europa) of spandex (USA) en merknamen als LYCRA® of Dorlastan®. In Nederland wordt deze vezel door één bedrijf geproduceerd, waarbij circa 1200 ton MDI per jaar wordt verbruikt.

Het MDI wordt wekelijks aangevoerd per tankauto, opgeslagen in voorraadtanks en via gesloten leidingen naar het polymerisatieproces gevoerd. Dit is een continu proces, dat circa twee keer per maand wordt opgestart/gestopt. Bij het stoppen van het proces wordt MDI in een aparte ruimte onder puntafzuiging en met gebruik van persoonlijke beschermingsmiddelen opgevangen in een afvalvat.

Elke aangeleverde partij wordt bemonsterd. Dit gebeurt bij een monsterafsluiter, waarbij een gaspak wordt gedragen. Bij vervanging van apparatuur (MDI-filters eenmaal per jaar, pijpstukken zelden) worden puntafzuiging en adembeschermingsmiddelen toegepast.

Gedurende de afgelopen tien jaar is het verbruik van MDI gelijk gebleven en in de nabije toekomst worden geen grote veranderingen in dit gebruik voorzien.

Bij de productie van elastaanvezel zijn de belangrijkste blootstellingsrisico's: het lossen van de tankauto, de monstername, het opstarten en stoppen van het proces en onderhoudswerkzaamheden. Bij de monstername wordt een gaspak gedragen en bij vervanging van apparatuur worden puntafzuiging en adembeschermingsmiddelen toegepast.

Zowel bij het lossen van de tankauto als bij het vullen van de afvalvaten worden standaard ruimtemetingen verricht naar de concentraties MDI. In 1990 werden altijd concentraties beneden de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemeten (Boeckhout e.a., 1990). Anno 1999 geeft het bedrijf aan, dat de concentraties altijd beneden de MAC-waarde van $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liggen. "...Er zijn metingen verricht, nadat bij de overslag een kleine hoeveelheid MDI gemorst was. Er werd niets gevonden. Ook bij eerdere metingen, onder 'normale' omstandigheden tijdens onderhoud aan apparatuur, werd geen MDI aangetoond." De gebruikte meetmethode en detectielimiet zijn niet bekend.

Gezien de geslotenheid van het proces, de lage dampspanning van MDI, het niet vóórkomen van sterk verhoogde temperaturen en aërosolvorming, worden zowel de potentiële als de feitelijke blootstelling aan MDI, mits er volgens de voorschriften gebruik wordt gemaakt van persoonlijke beschermingsmiddelen, laag in geschat.

Kunstvezel wordt op één lokatie geproduceerd. Daarbij worden naar schatting minder dan 10 werknemers blootgesteld aan lage concentraties MDI.

4.7 Bindmiddel voor vormzand in metaalgieterijen

Voor het gieten van metalen worden vormen gemaakt uit fijn kwartzand, dat verstevigd is met een bindmiddel. Er worden twee typen vormzand onderscheiden. Het vormzand, waarmee de buitenkant van het werkstuk gemodelleerd wordt en

het kernzand, voor het modelleren van holten in het werkstuk. Het vormzand wordt veelal gebonden met een furaanhars of, in toenemende mate, met bentonietklei.

Voor binding van het kernzand wordt MDI gebruikt bij de twee meest gangbare systemen: 'Cold Box' en de voorloper daarvan: 'Pep Set'. In vrijwel alle gieterijen wordt het Cold Box en/of het Pep Set systeem toegepast. De markt voor het gebruik van MDI als kernzandbindmiddel is stabiel.

Bij beide systemen bestaat het bindmiddel uit drie onderdelen:

- deel A: een fenolhars;
- deel B: een verharder: MDI-monomeer en MDI-oligomeren;
- deel C: een katalysator.

Bij het, meest gebruikte, Cold Box systeem worden de delen A en B gemengd, maar deze reageren nog niet met elkaar. Het zand wordt met de kernvorm in een bekisting gedaan en aangedrukt. Vervolgens wordt deze bekisting in een zogenaamde kernschietmachine geplaatst, waar de katalysator (een tertiair amine) als gas door het zand wordt geperst. Vervolgens wordt lucht door het zand geperst, waardoor de katalysator zich door de vorm verspreidt, het hars uithardt en het teveel aan katalysator wordt verdreven.

Bij het Pep Set systeem worden alle componenten gelijktijdig gemengd. Er vindt dan meteen een reactie plaats, die afhankelijk van de toegevoegde hoeveelheid katalysator sneller of langzamer verloopt.

Vervolgens wordt het metaal, met een temperatuur van 900-1400°C, in de vorm gegoten. Bij deze temperatuur kan door pyrolyse van de hars weer isocyanaat vrijkomen in de vorm van fenylisocyanaat of MDI, alsmede een keur aan andere ongewenste stoffen (Renman e.a., 1986). Tijdens het gieten worden de metaalgietters blootgesteld aan een sterke rookontwikkeling, ontstaan door de verbranding van het vormzand. Na afkoeling (circa één dag) worden de werkstukken uit de vormen gebroken.

Bij het gebruik van polyurethaangebonden vormzand is blootstelling mogelijk aan de verharder. Er is een aantal blootstellingsmomenten te onderscheiden:

1. het aansluiten van de vaten MDI (in grotere gieterijen);
2. het handmatig doseren van MDI (in kleinere gieterijen);
3. het maken van de vormen;
4. het gieten van het metaal;
5. uitdamping uit de afkoelende vormen;
6. het uitbreken van de werkstukken.

Voor het maken van het vormzand moet fijn kwartszand worden gemengd met de benodigde hoeveelheden MDI en polyol. Bij grotere gieterijen gebeurt dit automatisch en bestaat de blootstelling uit het aansluiten van de vaten MDI op de doseermachine. Bij kleinere gieterijen gebeurt dit veelal handmatig en wordt het MDI rechtstreeks uit het vat in een maatbeker afgemeten. Vooral in het laatste geval bestaat er risico op zowel huidcontact door gemorste vloeistof als inhalatoire blootstelling, vooral omdat het afmeten van de benodigde hoeveelheid MDI veelal op gelaatshoogte gebeurt. Ter voorkoming van huidcontact worden bij dit soort werkzaamheden handschoenen gedragen. Voor zover bekend worden er geen adembeschermingsmiddelen toegepast.

De blootstellingsmogelijkheden 3 tot en met 6 komen bij zowel grotere als kleinere gieterijen voor. Voor het maken van de vormen (no 3) worden de vormstukken in het zand gedrukt. De oppervlakte van het zand wordt vervolgens met een troffel vlak gemaakt. Omdat het MDI nog niet met het polyol heeft gereageerd is zowel huidcontact als inhalatie van damp of stof mogelijk. Handschoenen worden niet altijd gedragen. Adembeschermingsmiddelen worden niet toegepast.

Bij het gieten van het metaal (no 4) treedt thermische degradatie op van het polyurethaan. Daarbij is een drietal reacties mogelijk, waarvan de depolymerisatie van het polyurethaan de belangrijkste is (Renman e.a., 1986). Bij deze depolymerisatie wordt de urethaanverbinding verbroken en ontstaan opnieuw een alcohol en mini-

maal twee isocyanaten: 4,4'-MDI en fenylisocyanaat. Hoe hoger de temperatuur, hoe meer depolymerisatie er plaats vindt. In een laboratoriumstudie werd bij 1350 °C per kilogram kernmateriaal 1,0 mg 4,4'-MDI en 20-30 mg fenylisocyanaat gevormd. Tijdens het gieten van het metaal staan de werknemers dicht op de werkstukken. De vormen staan op de grond, waardoor de werknemers zich vaak met het gezicht in de rookpluim bevinden. Over het algemeen worden geen adem-beschermingsmiddelen toegepast. Middels lokale afzuiging is de blootstelling te verlagen, maar deze wordt niet altijd toegepast.

De depolymerisatie van het polyurethaan gaat door tijdens het afkoelen van de werkstukken (no 5). Hierdoor vindt continue emissie van de genoemde isocyanaten naar de werkomgeving plaats. Lokale afzuiging wordt niet altijd toegepast.

Tijdens het uitbreken van de werkstukken (no 6) kunnen in de vorm nog aanwezige isocyanaatdampen ontsnappen.

In 1980 zijn in een niet nader gespecificeerde metaalgieterij metingen verricht. Daarbij kwam de maximale, halfuur gemiddelde, MDI-concentratie op voor de mens bereikbare plaatsen niet boven de 30 µg/m³. Tijdens het gieten werd in het looppad bij de gietvormen een MDI-concentratie van 13 µg/m³ geconstateerd. Het gemiddelde van de 6 metingen bedroeg circa 20 µg/m³ (Boeckhout, 1990). Dit gemiddelde is in overeenstemming met Amerikaans onderzoek (US EPA, 1986). Tijdens dit laatstgenoemde onderzoek werden echter ook enkele malen MDI concentraties tot boven de 200 µg/m³ gemeten (tabel 9).

Tabel 9. Gemeten MDI-concentraties in metaalgieterijen (US EPA, 1986)

MDI-concentratie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Aantal metingen (persoonlijk)	Aantal metingen (stationair)
0,0 - 10	58	25
10 - 205	49	37
205 - 1.020	2	0
>1.020	0	0

De meetduur is sterk wisselend, maar ligt in de meeste gevallen tussen 3 en 5 uur.

Voor zover kan worden nagegaan is bij geen van de bovengenoemde onderzoeken rekening gehouden met de bijdrage van door thermische degradatie gevormd fenylisocyanaat en eventuele MDI-derivaten. In een laboratoriumsituatie werd bepaald dat per kilogram kernmateriaal 10 tot 20 mg fenylisocyanaat kan ontstaan bij het gieten van aluminium (740°C) en 20 tot 30 mg bij het gieten van ijzer (1350°C) (Renman, 1986). In een praktijk situatie werd fenylisocyanaat gemeten in concentraties van 2 en $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tijdens het gieten van aluminium ($n=2$) en in concentraties van 20 en $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tijdens het afkoelen van het aluminium werkstuk ($n=2$). Tijdens het gieten en afkoelen van ijzer, in een andere gieterij, werd echter geen fenylisocyanaat gedetecteerd ($n=4$, $\text{LOD} = 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Renman e.a., 1986).

Aanvullende blootstellingsmetingen

Op grond van de bovengenoemde informatie bestond het vermoeden dat bij het gieten van metaal hoge blootstellingsniveaus aan isocyanaten op zouden kunnen treden. Om hier inzicht in te verkrijgen zijn metingen verricht in twee metaalgieterijen; één relatief kleine gieterij en één zeer grote gieterij.

In de kleinere gieterij gebeurden zowel het vormproces als de overige handelingen grotendeels handmatig, in de grote gieterij was het proces veelal geautomatiseerd. De meetresultaten staan weergegeven in tabel 10.

Tabel 10. Blootstellingsmetingen metaalgieterijen

Bron	n	Pers Stat	meetduur minuten	Range MDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range MDI prepolymeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<i>Bedrijf 1 (kleine gieterij)</i>					
Mengen van de grondstoffen	1	P	10	n.d.*	n.d.
	1	S	103	n.d.*	n.d.
Kernschieten	1	P	86	n.d.**	37
Metaalgieten	1 ¹	S	24	n.d.*	12,8
	2	S	25-97	n.d.*	n.d.
	6	P	20-40	n.d.*	n.d.
Lostrillen van de werkstukken	1	S	37	n.d.*	n.d.
Hergebruik van vormzand	1	P	23	n.d.*	n.d.
<i>Bedrijf 2 (grote gieterij)</i>					
Mengen van de grondstoffen	1	S	123	n.d.*	n.d.
Kernschieten	1 ²	S	120	onbekend	onbekend
Metaalgieten	1	P	120	n.d.*	n.d.

n.d. niet detecteerbaar

* niveau detectielimiet ligt onder 10% van de MAC TGG 8 uur

** niveau detectielimiet op 13% van de MAC

¹⁾ meting op 10 meter afstand van de bron uitgevoerd.

²⁾ monster niet geanalyseerd i.v.m. verontreiniging

In totaal werden bij bedrijf 1, de kleinere gieterij, 14 monsters genomen. Mono-meer MDI werd niet gedetecteerd. Prepolymeren van MDI werden in slechts twee monsters gedetecteerd; bij het kernschieten ($37 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en bij het metaalgieten ($13 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Het kernschieten is een vrijwel dagelijks terugkomende werkzaamheid die in dit bedrijf per dag gedurende maximaal 4 uur wordt uitgevoerd.

De meting bij het metaalgieten is onverwacht hoog: dit monster is op 10 meter afstand van de gietplaats genomen; in de 8 monsters die veel dichterbij de gietplaats zijn genomen is geen isocyanaat gedetecteerd. Er is geen duidelijk verklaring voor het feit dat juist het achtergrondmonster hoger is. Metaalgieten gebeurt 1 tot 2 keer per dag en duurt naar schatting zo'n 20 minuten. Vooral indien geen goede ventilatie aanwezig is kan vrijgekomen isocyanaatdamp echter gedurende langere tijd in de ruimte blijven hangen.

In de grotere gieterij is het gehele vorm- en gietproces zeer sterk geautomatiseerd, met effectieve ventilatie bij alle mogelijke bronnen. Hier zijn metingen verricht op drie lokaties: bij het mengen van de grondstoffen, het kernschieten en het gieten van het metaal. In geen van de monsters is enig isocyanaat aangetroffen, waarbij de detectielimiet onder 10% van de MAC ligt. Het monster bij het kernschieten kon door verontreiniging niet worden geanalyseerd. De afzuiging bij het kernschieten is naar verwachting beter dan bij de kleine gieterij, afgaande op het ontbreken van de karakteristieke geur van het tertiair amine.

Samenvattend

Op basis van de gesprekken met deskundigen en observaties tijdens de aanvullende metingen, blijken de werksituaties in de gieterijen sterk te kunnen verschillen, al naar gelang de omvang van de gieterij en het soort en formaat van de werkstukken. Bij grotere gieterijen is het vorm- en gietproces verder geautomatiseerd en wordt er meer aandacht besteed aan ventilatie en afzuiging dan bij de kleinere gieterijen.

Verwacht wordt dat de blootstelling daardoor in het algemeen lager zal zijn naarmate de productiecapaciteit van de gieterij toeneemt.

De gemeten concentraties MDI monomeren liggen alle onder de detectielimiet en daardoor onder de Nederlandse MAC waarde. Mede vanwege het discontinue karakter van de verschillende blootstellingssituaties wordt niet verwacht dat de MAC TGG-8 uur wordt overschreden.

Het productieproces lijkt goed beheersbaar en op grond van de aanvullende metingen lijkt de kans op overschrijding van de MAC TGG 8 uur laag te zijn. Uit de literatuur blijkt echter dat incidenteel wel hoge blootstelling voor kan komen (US EPA, 1986). Afgaande op de observaties tijdens de metingen zal deze hoge blootstelling vooral bij kleinere (minder geautomatiseerde) gieterijen voor kunnen komen.

Bij onvoldoende persoonlijke en bedrijfshygiëne kan bij het handmatig afwegen en mengen van het MDI en het contact met het vormzand regelmatig huidcontact met diisocyanaten voorkomen.

Bij de Algemene Vereniging van Nederlandse Gieterijen (AVNEG) is een groot aantal bedrijven (met in totaal circa 85% van de productiecapaciteit) aangesloten. Dit zijn 26 bedrijven, met circa 3000 personeelsleden, waarvan 6 bedrijven met minder dan 25 werknemers. De overige 15% productiecapaciteit bestaat uit, naar schatting van de AVNEG, circa 10 kleinere gieterijen, veelal als afdeling van een groter bedrijf. Uitgaande van gemiddeld 15 werknemers per kleine gieterij zijn in totaal in de kleine bedrijven circa 240 personen werkzaam.

4.8 Productie van polyurethaanrubber

Op kleine schaal wordt MDI, en mogelijk ook IPDI, toegepast voor de productie van polyurethaanrubber in de schoenindustrie, de kunststofverwerkende industrie en mogelijk bij de productie van gasgeneratoren.

De productie van polyurethaanrubber vindt op relatief kleine schaal plaats. Het wordt veelal gemaakt in een bedrijf als onderdeel van een groter product. Doordat het niet het hoofdproduct van een bedrijf is zijn er weinig blootstellingsgegevens beschikbaar. In Amerikaanse onderzoeken (US EPA, 1986) werden de volgende concentraties TDI gevonden in niet nader gespecificeerde bedrijven:

- bedrijf 1: $<20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (4 metingen) en $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 meting);
- bedrijf 2: $<20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2 metingen), 30 en $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (beide 1 meting);
- bedrijf 3: $<20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (3 metingen), 30, 60 en $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (allen 1 meting).

De tijdsduur van de metingen is niet bekend. Mogelijk wordt bij bedrijf 3 in twee gevallen de MAC (TGG 8 uur) overschreden.

Omdat deze metingen TDI, één van de vluchtiger isocyanaten, betreffen zullen bij gebruik van andere isocyanaten de blootstellingen naar verwachting lager liggen. Voor zover bekend wordt voor de productie van polyurethaanrubber in Nederland voornamelijk MDI en wellicht IPDI toegepast.

4.8.1 Schoenindustrie

Bij één fabriek van sport- en veiligheidsschoenen worden polyurethaan zolen direct op het bovenmateriaal gespoten. Jaarlijks worden op deze wijze circa 17.500 paren sportschoenen en 92.500 paren veiligheidsschoenen (totaal: 110.000 paren) van zolen voorzien. Het isocyanaat dat voor de productie van het polyurethaanrubber wordt gebruikt is MDI in de vorm van prepolymer. Het verbruik daarvan is in de afgelopen 11 jaar gedaald van circa 50 ton in 1988 (Boeckhout e.a., 1990) tot circa 38,5 ton. Momenteel is het MDI-verbruik stabiel met circa 350 gram per paar schoenen. Het MDI wordt in vaten van 245 kilogram aangevoerd en in een aparte ruimte opgeslagen. De nog gesloten vaten worden vervolgens in een oven verwarmd, waarna het vloeibaar geworden MDI via een leidingsysteem naar de spuitmachine wordt gepompt. Het aanspuiten van de zolen gebeurt geheel afgesloten; de ongezoelde schoenen worden in de mal geplaatst die vervolgens gesloten wordt.

Blootstelling aan MDI kan plaatsvinden bij het aansluiten van de tot circa 60°C verwarmde vaten en het aanspuiten van de zolen.

De concentraties MDI in de omgevingslucht worden niet gecontroleerd, waardoor geen recente gegevens beschikbaar zijn. Volgens de fabrikant vindt er noch bij de normale productie noch bij onderhoudswerkzaamheden blootstelling aan MDI plaats. De hoogte van de blootstelling wordt geclassificeerd als 'nagenoeg nihil'. De enig bekende metingen dateren uit 1976. Boeckhout (1990) geeft een referentie naar rapport R16/76 van het Directoraat Generaal van de Arbeid waarin metingen in een vergelijkbare situatie worden beschreven. Deze metingen zijn hoogstwaarschijnlijk uitgevoerd bij het bedrijf dat nu nog altijd polyurethaanrubber zolen produceert, maar destijds op een andere locatie gevestigd was. Bij één spuitmachine werden drie werknemers belast: één werknemer die zorgt voor de aan- en afvoer van de schoenen, één werknemer die een lossingsmiddel in de matrijs spuit en één werknemer die de machine bedient. De concentraties MDI varieerden van circa 12 tot 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, met als gemiddelde 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Naar verwachting zal de huidige blootstelling niet veel afwijken van de bovengenoemde waarden. Ook tijdens de bovengenoemde metingen was de spuitmachine al geheel gesloten en een lagere blootstelling kon pas worden verwacht na ingrijpende wijzigingen aan de spuitmachine. De fabrikant bevestigt dat het aanspuiten ongewijzigd is gebleven, met dien verstande dat er in nu totaal tien werknemers worden blootgesteld.

4.8.2 Kunststofverwerkende industrie

In de kunststofverwerkende industrie worden aan bepaalde voorwerpen polyurethaanrubberdelen gespoten. Daarbij wordt MDI in het algemeen aangevoerd in vaten, die via een slang worden aangesloten op de spuitkop. Het PUR-rubber wordt vervolgens handmatig op de te behandelen voorwerpen gespoten. Dit gebeurt veelal in spuitcabines die vanonder en boven worden afgezogen. Soms moeten er voorwerpen van binnenuit gespoten worden, waardoor afzuiging moeilijk te realiseren is. Bij de werkzaamheden wordt adembescherming gedragen. Het aankoppelen van apparatuur en het spuiten zijn mogelijke blootstellingsbronnen.

Voor de kunststofverwerkende industrie zijn geen recente blootstellingsgegevens beschikbaar. In 1990 lagen de concentraties MDI over het algemeen beneden de toen geldende MAC van $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Incidenteel werden echter ook hogere piekconcentraties gemeten. Meetduur en aantal metingen zijn onbekend. Op basis van deze informatie valt geen uitspraak te doen over huidige blootstellingsniveaus. De huidige MAC TGG-8 uur ligt echter veel lager op $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Het is niet bekend op welke schaal deze activiteit in Nederland voorkomt, maar naar verwachting gaat het om een beperkt aantal bedrijven. Het aantal potentieel blootgestelde personen is beperkt tot de medewerkers die de spuitactiviteit uitvoeren. Boeckhout (1990) geeft een schatting van circa 25 personen die mogelijk dagelijks worden blootgesteld aan MDI. Het is onduidelijk of deze cijfers representatief zijn voor de huidige situatie in Nederland.

4.8.3 Productie van gasgeneratoren

Boeckhout (1990) meldt het gebruik van IPDI voor het aanspuiten van polyurethaanrubberen mantels aan gasgeneratoren. Daarbij werden jaarlijks dertig vaten IPDI verbruikt, die ondergronds werden opgeslagen. In een slechts met persluchtmasker te betreden ruimte werd de IPDI vanuit de vaten verpompt in een druktankje. Dit drukvat wordt aangesloten op de installatie met menger en doseerspuit. Dit aankoppelen vindt plaats in de buitenlucht. Het meng- en doseerproces vindt vervolgens geheel automatisch plaats in een afgezogen ruimte waar geen werknemers aanwezig zijn. Deze ruimte wordt uitsluitend betreden nadat het proces gestopt is. De polyurethaanrubberen mantels worden dan door twee man verwijderd en in een uithardingsoven geplaatst. In deze oven recirculeert de damp die IPDI bevat. Na uitharding wordt de oven geventileerd en geopend nadat de concentratie tot onder de helft van de MAC-waarde is gedaald.

In of rond 1988 zijn metingen uitgevoerd naar IPDI volgens de papertape-methode. In de productieruimte was IPDI niet aantoonbaar (detectiegrens onbekend). Bij het

uitvallen van de ventilatie liep de concentratie op tot circa 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, de huidige MAC-waarde. (Boeckhout e.a., 1990)

Onder normale omstandigheden wordt de blootstelling laag geschat. Bij calamiteiten, zoals de genoemde ventilatie-uitval, kan de concentratie blijkbaar oplopen tot rond de MAC. Verdere informatie is niet voorhanden.

Ook na navraag bij diverse bedrijven kon niet worden bepaald of deze toepassing anno 1999 nog altijd in Nederland plaatsvindt.

4.9 Productie van coatings

Verschillende isocyanaten (TDI, HDI, MDI, IPDI) worden toegepast als component van polyurethaan verfsystemen. Hiermee worden metalen oppervlakten gecoat, vooral daar waar een duurzame UV-bestendige toplaag gewenst is (auto's, vliegtuigen). Dit kunnen zowel één-component als twee-component verfsystemen zijn. Polyurethaan verfsystemen kunnen eveneens worden ingezet als duurzame toplaag voor hout (vloeren en meubels).

Bij de één-component systemen is meestal een fysiologisch inerte polyurethaanhars aanwezig in een oplosmiddel dan wel een watergedragen systeem. In het verfysteem komen dan geen reactieve isocyanaatgroepen meer voor. Er bestaan ook één-component systemen op oplosmiddelbasis waarbij nog wel reactieve isocyanaatgroepen in het mengsel voorkomen. Het isocyanaat is hierbij in een vorm aanwezig waarbij de reactieve isocyanaatgroepen zijn geblokkeerd. Bij deze coatings vindt chemische uitharding plaats door het in de buitenlucht aanwezige water. Dit laatste type één-component systeem wordt in Nederland weinig en in afnemende mate gebruikt vanwege het hoge oplosmiddelengehalte van deze coatings.

Bij de twee-component systemen is het isocyanaat aanwezig in de verharder. Om de vluchtigheid van het product te verlagen wordt gebruik gemaakt van polyurethaan prepolymeren, die nog veel reactieve groepen bevatten. Om technische rede-

nen is altijd een klein deel (<0.5%) isocyanaat-monomeer in het prepolymeer aanwezig (Doorgeest, 1984). De uiteindelijke concentratie monomeer in de verharder is afhankelijk van de mate van verdunning van het prepolymeer. Een fabrikant geeft als schatting van de uiteindelijke concentraties monomeer in zijn producten: 0.011% TDI en 0.028% HDI (Appelman, 1996). De vervaardiging van de prepolymeren vindt plaats bij de chemische industrie.

Ter vervanging van oplosmiddelhoudende verven worden tegenwoordig ook 1- en 2-componentsystemen op waterbasis op de markt gebracht. Deze systemen worden gebruikt voor binnentoepassingen, zoals parketvloeren. Het isocyanaat bevindt zich in deze systemen in een geblokkeerde vorm. Na verdamping van het water komen de reactieve groepen weer vrij, en volgt vervolgens een reactie met het in het mengsel aanwezige polyol.

De blootstellingsmomenten tijdens productie van PUR coatings bestaan uit het aansluiten en overpompen van de vaten, het mengen van grondstoffen en het afvullen van de eindverpakking. Naar verwachting wordt over het algemeen gebruik gemaakt van puntafzuiging bij deze werkzaamheden. Bij de productie van coatings worden grote hoeveelheden organische oplosmiddelen verbruikt. Over het algemeen zijn afzuiging en ventilatie aanwezig op de werkvloer om de oplosmiddelenconcentraties te beperken. Het is echter onduidelijk of de afzuiging en ventilatie altijd goed werken en effectief worden gebruikt. In Amerikaans onderzoek werd bij de formulering van coatings geen TDI gedetecteerd ($n = 2$, $LOD = 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, US EPA, 1986). Bij de genoemde blootstellingsmomenten kan eveneens huidblootstelling optreden. In welke mate dit het geval is is niet bekend.

Aanvullende blootstellingsmetingen

Blootstelling aan isocyanaten bij het mengen en afvullen van grondstoffen kan behalve bij de productie van coatings ook voorkomen bij de productie van bijvoorbeeld lijmen, vloeren, harsen en drukinkt. Omdat over dit type toepassingen weinig

blootstellingsgegevens bekend zijn, zijn aanvullende metingen verricht bij de productie van coatings in twee bedrijven. Deze metingen zijn in beide bedrijven verricht bij het aanmaken van de verhardercomponent. De werkwijze is voor beide bedrijven vergelijkbaar: de grondstoffen worden uit een centrale opslagtank aangevoerd en afgewogen in een groot, open, mengvat. De inhoud wordt vervolgens gemengd en afgevuld in kleinere verpakkingen. De meetresultaten van beide bedrijven staan weergegeven in de tabellen 11 en 12.

Tabel 11. *Blootstellingsmetingen productie van coatings in bedrijf 1*

Bron	n	Pers Stat	Range meetduur in min.	Range 1,6-HDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range HDI prepolymere in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Afvullen van kleine vaatjes	1	P	120	5,5	n.d.
	2	S	35 - 94	n.d.	n.d.
Mengen van grondstoffen in grote ton	2	P	57 - 102	1,5 - 5,3	n.d. - 16,7
Mixen van de grote ton	2	S	24 - 61	n.d.	n.d.
Afvullen van container	1	S	104	0,92	n.d.

n.d. niet detecteerbaar

* niveau detectielimiet ligt onder 10% van de MAC TGG 8 uur

Tabel 12. Blootstellingsmetingen productie van coatings in bedrijf 2

Bron	n	Pers Stat	Range meet- duur in min.	Range 2,6- + 2,4-TDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range 1,6-HDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range 2,6- + 2,4-TDI prepolymere in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range HDI prepolymere in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Afvullen van 1 l. blikken	1 1	P S	114 114	n.d. ¹ n.d.	1,1 n.d.	n.d. 4,3	14,5 n.d.
Afvullen vaatjes ver- harder	1 1	P S	40 38	n.d.* n.d.*	n.d.* n.d.*	n.d. n.d.	n.d. n.d.
Mengen + vullen groot vat	1 1	P S	48 50	2,1 ² n.d.*	3,1 ² n.d.*	n.d. n.d.	n.d. n.d.

n.d. niet detecteerbaar

* niveau detectielimiet ligt onder 10% van de MAC TGG 8 uur

¹ Onder de beschreven analyseomstandigheden zijn 2,6-TDI en 1,6-HDI monomeren niet gescheiden. De piek die op de plaats van beide pieken in het chromatogram gevonden werd, werd 1,6-HDI genoemd omdat in het chromatogram ook een HDI-prepolymeerpiek gevonden werd.

² Onder de beschreven analyseomstandigheden zijn 2,6-TDI en 1,6-HDI monomeren niet gescheiden. Als de piek 1,6-HDI monomeer is, dan is de concentratie 3,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; als de piek 2,6-TDI is, dan is de concentratie 2,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

In bedrijf 1 werd op de meetdag uitsluitend HDI verwerkt. In 4 van de 8 monsters werden lage concentraties HDI monomeer gevonden (tot 5,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). HDI prepolymeren werden in één monster aangetroffen, in een concentratie van 16,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

In bedrijf 2 werd tegelijkertijd zowel TDI als HDI verwerkt. In een tweetal monsters heeft dit bij de analyse tot problemen geleid, doordat geen onderscheid kon worden gemaakt tussen 1,6-TDI en 1,6-HDI. Dit is aangegeven in de tabel. In twee

monsters zijn lage concentraties TDI en/of HDI gevonden van niet detecteerbaar tot 3,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. TDI-prepolymeren werden in één monster aangetroffen in een lage concentratie (4,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). HDI-prepolymeren werden eveneens in 1 monster aangetroffen, in een concentratie van 14,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Samenvattend

Op basis van de meetgegevens en de beperkte gegevens uit de literatuur, wordt verwacht dat de kans op overschrijding van de grenswaarden bij normale productiewerkzaamheden zowel voor de MAC TGG-8 uur als de MAC TGG-15 min. laag is.

De omvang van de coatingproductie met gebruikmaking van diisocyanaten in Nederland is niet bekend. In de verfindustrie zijn in totaal 3500 productiemedewerkers werkzaam (VVVF, 1987). Aangenomen wordt dat een kwart van alle werknemers werkt in een bedrijf dat isocyaanverven produceert en dat een kwart daarvan daadwerkelijk met diisocyanaten in contact zou kunnen komen, worden circa 200 personen regelmatig inhalatoir blootgesteld aan lage concentraties diisocyanaten. Hoe vaak en in welke mate deze personen via de huid aan isocyanaten worden blootgesteld is niet bekend.

4.10 Overige toepassingen

4.10.1 Isolatie van wikkeldraad voor elektrische transformatoren en roteren

Wikkeldraad voor transformatoren en roterende motordelen wordt geïsoleerd met een polyurethaan draadlak. Deze isolerende laag heeft als voordeel boven andere materialen dat het draad direct soldeerbaar is; de isolatie hoeft niet eerst te worden verwijderd. De draadlak bestaat uit een mengsel van een polyol met een polyisocyaan in een oplosmiddel. Het isocyaan (TDI) komt hierin voor als een polymeer, waarbij de reactieve groepen met een fenol zijn geblokkeerd. Na het aanbrengen

van de lak wordt de draad door een oven gevoerd, waarbij het oplosmiddel verdampt, de fenolgroep wordt afgesplitst en het TDI vervolgens reageert met het polyol. De draadlak wordt niet in Nederland geproduceerd. De vraag naar met polyurethaan gecoat draad hangt direct samen met de productie van transformatoren en roteren. Dat is een redelijk stabiele markt.

Huidblootstelling aan het gemodificeerde TDI is mogelijk bij de baden waar het draad doorheen wordt geleid. Het is niet bekend of blootstelling aan het met fenol geblokkeerde TDI tot de ontwikkeling van een allergische reactie kan leiden.

Inhalatoire blootstelling aan isocyanaat (TDI) kan optreden rond de oven, waar het gecoate draad doorheen wordt geleid. Bij deze oven is afzuiging aanwezig. Volgens fabrikanten van wikkeldraad is de blootstelling aan TDI zeer gering omdat het eventueel verdampte TDI direct zal reageren met vocht in de lucht. Het is echter niet duidelijk of deze veronderstelling juist is.

Tijdens Fins onderzoek naar de thermische degradatieproducten van draadlak werden de ruimteconcentraties van onder andere TDI gemeten tijdens gebruik van verschillende draadlakken in een fabriek waar PUR-gecoat draad werd geproduceerd (Rosenberg, 1984). Daarbij werden ruimteconcentraties TDI gemeten variërend van niet-detecteerbaar ($<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) tot $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$, met één uitschieter van $740 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (meetduur onbekend). In Amerikaans onderzoek worden twee TDI-concentraties gegeven die zijn gemeten bij het niet nader gespecificeerd isoleren van draad: 900 en $930 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (US EPA, 1986).

Aanvullende metingen

Om meer inzicht te verkrijgen in de blootstellingsniveaus voor de Nederlandse situatie zijn aanvullende metingen uitgevoerd in twee bedrijven waar wikkeldraad wordt geproduceerd volgens de hierboven beschreven methode. De ovens staan bij beide bedrijven verticaal opgesteld, hoewel in bedrijf 1 ook horizontale ovens aanwezig waren. Boven in de hal (± 15 meter hoogte) heerst een hogere temperatuur dan op de begane grond (oplopend tot zo'n 45°C omgevingstemperatuur).

Bedrijf 1 is met 17 draadovens een veel groter dan bedrijf 2 met 4 ovens. In tabel 13 worden de meetresultaten weergegeven. De metingen hebben zich geconcentreerd rond de ovens.

Tabel 13. *Blootstellingsmetingen isoleren van wikkeldraad*

Bron	n	Pers Stat	Range meetduur in min	Range 2,6-TDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range 2,4-TDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range TDI prepolymere in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<i>Bedrijf 1</i>						
Draad opspannen en procescontrole	2	P	83 - 83	n.d.* - 2,8	3,2 - 4,6	2,5 - 12,4
Lak bijvullen	1	P	97	n.d.*	2,3	2,9
Blazende lakoven	2	S	112 - 115	n.d.* - 2,1	3,6 - 3,8	10 - 11
Niet blazende lak- oven	1	S	115	n.d.*	n.d.*	n.d.
Tussen de ovens op verschillende bor- dissen	4	S	98 - 120	n.d.* - 5,8	1,9 - 13	n.d. - 11
<i>Bedrijf 2</i>						
Procescontrole op alle verdiepingen	1	P	61	23	84	13
Tussen lakmachines op begane grond	2	S	91 - 116	0,86 - 2,7	2,6 - 7,2	n.d. - 7,2
operatorplaats bij controlepaneel	2	S	91 - 116	n.d.* - 0,71	0,87 - 2,7	9,3 - 9,5

Bron	n	Pers Stat	Range meetduur in min	Range 2,6-TDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range 2,4-TDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range TDI prepolymere in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
operator werk- zaamheden	1	P	88	0,8	2,7	22
Tussen de ovens op verschillende bor- dassen	3	S	113 - 115	25 - 102	94 - 572	18 - 21

n.d. niet detecteerbaar

* niveau detectielimiet ligt onder 10% van de MAC TGG 8 uur

In bedrijf 1 werden 10 metingen verricht. Bij het opspannen van draden, het bijvullen van de lakbaden en procescontrole op de begane grond werden met behulp van persoonlijke metingen concentraties tot $7,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ TDI-monomeer (TDI monomeer = 2,4 TDI monomeer + 2,6 TDI monomeer) gemeten. De hoogste concentratie kwam voor bij het opspannen van draden boven in de hal bij de ovens.

Boven in de hal werden rond de ovens ook 4 stationaire metingen uitgevoerd, waarbij concentraties van $1,9$ tot $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ TDI monomeer werden aangetroffen. Boven in de hal zijn vanwege de grote hoeveelheid ovens vrijwel continu werknemers aanwezig om het proces te controleren en om draden op te spannen.

Bij een oven waarvan de ventilatie niet goed was afgesteld (zogenaamde 'blazende oven') werd op de begane grond tot $5,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ monomeer gemeten. Bij een correct werkende oven werd geen isocynaat gedetecteerd. Het niet goed afgesteld zijn van de afzuiging van een of meerdere van de lakovens komt volgens de fabrikant regelmatig voor, omdat het juiste debiet van de afzuiging mede wordt bepaald door o.a. weersomstandigheden (wind en temperatuur). De plaats waar de damp uit de blazende oven komt (begane grond) is geen continue werkplek, maar werknemers

lopen wel regelmatig langs de ovens. De blazende oven draagt ook bij aan de achtergrondconcentratie op de begane grond.

Als de gemeten waarden worden vergeleken met de MAC TGG-8 uur van $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en MAC TGG-15 min van $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ voor TDI monomeren (2,4 TDI monomeer + 2,6 TDI monomeer), lijkt de kans gering te zijn dat deze grenswaarden worden overschreden. De gemeten concentraties TDI-prepolymeren liggen in dezelfde ordegrootte als de concentraties TDI-monomeer. De concentraties TDI-prepolymeren varieerden van niet-detecteerbaar tot $12,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bij geen van de werkzaamheden wordt door de werknemers adembescherming toegepast.

In bedrijf 2 werden in totaal 9 metingen verricht. Op de begane grond werd bij procescontrole 1 persoonlijke meting uitgevoerd waarin een concentratie van $3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ TDI monomeren werd gevonden. Bij stationaire metingen bij het controlepaneel en bij een lakbad werden eveneens lage concentraties TDI monomeren tot $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gevonden. Het 'blazen' van ovens werd hier niet aangetroffen.

Boven in de fabriek kwam echter duidelijk zichtbaar damp uit de oven. Dit leek vervolgens als een geel poeder neer te slaan op allerlei oppervlakken (leuning, vloeren, e.o). Uit stationaire metingen bij de opening van de oven en op het bordes daarboven (lucht kon vrij door de roostervloeren bewegen) werden concentraties tot $674 \mu\text{g}/\text{m}^3$ TDI monomeren aangetroffen. Tijdens een controle-ronde die dagelijks gedurende ongeveer een half uur op de bovenste bordessen wordt gehouden is een persoonlijke meting uitgevoerd. Hierbij was de blootstelling van de operator $107 \mu\text{g}/\text{m}^3$ TDI monomeer. De MAC TGG-15 minuten wordt tijdens deze werkzaamheden benaderd (71%). Wanneer deze blootstelling wordt omgerekend naar een 8 uren TGG (0,5 uur controle op bordes en 7,5 uur overige operatorwerkzaamheden met blootstelling $3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) dan wordt de MAC TGG-8 uur niet overschreden (TGG 8 uur is $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Tijdens het opspannen van draden (op het bovenste bordes, waar damp zichtbaar in de lucht hangt) is het mogelijk dat werknemers gedurende langere tijd worden blootgesteld aan hoge concentraties TDI. Er is geen inzicht in hoe vaak of hoe lang

het opspannen van draden gedaan wordt, maar in een worst case benadering dat een werknemer 8 uur op een dag bezig is om draden te spannen kan de MAC TGG-8 uur ruim overschreden worden.

De operators droegen bij geen van de werkzaamheden adembescherming.

De samenstelling van het gele stof dat boven in de fabriek van bedrijf 2 aangetroffen werd, is door de leverancier van de draadlak in opdracht van de draadfabrikant nader onderzocht. Het poeder bleek zou volgens de draadfabrikant voor een groot deel uit TDI monomeer te bestaan (exacte analysegegevens niet bekend). De aanwezigheid van dit poeder op oppervlakken op de bovenste bordessen duidt aan dat er naast inhalatoire blootstelling ook huidblootstelling mogelijk is.

Samenvattend

Zowel uit (gedateerd) literatuuronderzoek als uit de voor dit onderzoek uitgevoerde metingen blijkt, dat bij deze toepassing de kans op inhalatoire blootstelling aan concentraties TDI monomeer boven de MAC waarden duidelijk aanwezig is. Deze blootstelling kan incidenteel zelfs zeer hoog zijn. Gezien de metingen in bedrijf 1 lijken de hoge blootstellingsniveau's beheersbaar te zijn tot concentraties onder de MAC (zowel TGG 8 uur als TGG 15 min) door een goede hygiëne op de werkvloer en adequate afzuiging van de ovens.

In Nederland zijn minimaal vijf bedrijven die wikkeldraad produceren. Van drie ervan is de totale personeelsomvang bekend: gemiddeld 50 werknemers. Als dit representatief is zullen de vijf bedrijven samen circa 250 personeelsleden in dienst hebben. Naar verwachting zullen er circa 150 personen in de productie werkzaam zijn en mogelijk incidenteel worden blootgesteld aan hoge concentraties TDI. Het deel van deze mensen dat in de buurt van de "uitblaas" van de oven werkt loopt het risico regelmatig blootgesteld te worden aan hogere concentraties TDI. Deze subpopulatie wordt geschat op ongeveer 50 personen.

4.10.2 Productie van lijmen

De productie van lijmen is vergelijkbaar met de productie van coatings. Er wordt vooral gebruik gemaakt van MDI-prepolymeren, die met andere grondstoffen worden gemengd. Polyurethaanlijmen worden gebruikt in rubber-, zacht plastic- en constructielijmen (o.a. voor carrosseriebouw en bevestiging van rubber op sportvloeren), in vullende houtlijmen en in voegkitten. Te onderscheiden zijn PUR-rubberlijmen, die onder andere PUR bevatten, en PUR-harderlijmen, die vrije isocyanaatgroepen bevatten. Deze laatste lijmsort kan zowel op één-component- als op twee-componentbasis worden toegepast.

Als basis voor PUR-harderlijmen wordt MDI-prepolymeerhars gebruikt. Deze wordt aangeleverd in 200-liter vaten. De productverpakkingen worden rechtstreeks uit deze vaten afgevuld. Potentiële blootstellingsmomenten bij de lijmproductie zijn het aansluiten van de vaten MDI en het afvullen van de eindverpakking.

Bij het aansluiten van de vaten op de vulmachine, maar niet bij het afvullen van de productverpakkingen, wordt lokale afzuiging toegepast. Volgens een fabrikant van dit soort lijmen gaven (niet nader gespecificeerde) blootstellingsmetingen bij het afvulpunt nauwelijks detecteerbare concentraties isocyanaat aan, ruim beneden de MAC, en is lokale ventilatie daarom achterwege gelaten. Ruimteventilatie wordt wel toegepast en zo nodig worden handschoenen gebruikt.

Blootstellingsmetingen zijn niet beschikbaar, maar gezien de lage dampdruk van de MDI-prepolymeren, het beperkte aantal handelingen en het niet vóórkomen van aerosolvorming of verhoogde temperaturen wordt een lage blootstelling verwacht. De blootstellingsniveaus worden verwacht vergelijkbaar of lager te zijn aan de blootstellingsniveaus die bij het verwerken van TDI en HDI werden gemeten bij de productie van coatings (§ 4.9).

Bij de productie van lijmen wordt een onbekend aantal personen blootgesteld aan naar verwachting lage concentraties MDI.

4.10.3 Productie van drukinkt

Voor speciale toepassingen, zoals het bedrukken van plastics, wordt drukinkt geproduceerd op basis van PUR-prepolymeerharsen.

“Bij de productie van drukinkt op basis van diisocyanaten wordt altijd gebruik gemaakt van prepolymeerharsen. Het gehalte aan diisocyanaatmonomeer in deze harsen varieert van 0,5 tot 1,0%. Diisocyanaathoudende drukinkten worden alleen bij speciale toepassingen gebruikt. De productietijd en -omvang is daarom beperkt. Omdat diisocyanaathoudende drukinkten twee-componentsystemen zijn, bestaat de handeling met de prepolymeerhars in feite alleen uit het afvullen van kleine productverpakkingen uit een 200-liter vat. Hierbij wordt altijd plaatselijke afzuiging toegepast” (Boeckhout e.a., 1990). Bij het afvullen van de productverpakkingen kan wellicht huidblootstelling optreden. Het is niet bekend in welke mate dit het geval is.

Blootstellingsmetingen in deze bedrijfstak zijn niet beschikbaar. Gezien de lage dampdruk van de MDI-prepolymeren, het beperkte aantal handelingen, de korte blootstellingsduur en het niet vóórkomen van aerosolvorming of verhoogde temperaturen wordt een lage blootstelling verwacht. De blootstellingsniveaus worden verwacht vergelijkbaar of lager te zijn aan de blootstellingsniveaus die bij het verwerken van TDI en HDI werden gemeten bij de productie van coatings (§ 4.9).

In totaal zijn er een kleine 400 personen als productiemedewerker werkzaam in de drukinktindustrie (VVVF, 1997), waarvan een zeer beperkt deel productverpakkingen met MDI-prepolymeer afvult. Omdat het om zeer specifieke inkten gaat alsmede een beperkt aantal werkhandelingen worden naar schatting niet meer dan 10 personen regelmatig aan lage concentraties MDI blootgesteld.

4.10.4 Vloeren

Polyurethaanvloeren worden gebruikt op plaatsen waar een egale, naadloze, vloeistofdichte en mechanisch resistente vloer gewenst is (industrie, laboratoria, winkels, sportvloeren etc.). Deze vloeren bestaan uit een twee-component polyurethaan.

De verharder bestaat uit een 50%-oplossing van MDI-oligomeren, die wordt geproduceerd bij producenten van MDI of harsfabrieken. Naast MDI wordt ook HDI gebruikt; echter in minder dan 10% van de gevallen. De feitelijke handeling bestaat uitsluitend uit het afvullen van de eindverpakking. Dit is vergelijkbaar met de productie van drukinkt of coatings. Deze producten worden daarom vaak in hetzelfde bedrijf gemaakt. Blootstellingsgegevens zijn niet beschikbaar, maar omdat MDI-oligomeren een lage dampdruk hebben en er geen aerosolvorming of verhoogde temperaturen voorkomen wordt slechts een beperkte inhalatoire blootstelling aan isocyanaat verwacht. De blootstellingsniveaus worden verwacht gelijk aan of lager dan de blootstellingsniveaus die bij het verwerken van TDI en HDI werden gemeten bij de productie van coatings (§ 4.9) te zijn.

Naar schatting van een grondstoffenleverancier worden vloeren in ongeveer vijftig bedrijven geproduceerd. De omvang van deze bedrijven varieert van 'zeer klein' tot 'zeer groot'. Ook de specialisatie van het bedrijf varieert; waar het ene bedrijf zich volledig heeft toegelegd op de productie van polyurethaan vloeren is dit voor een andere (verf-)producent slechts een bijproduct. Het aantal personen dat aan lage concentraties MDI wordt blootgesteld zal ongeveer even groot zijn als het aantal personen dat wordt blootgesteld bij de productie van coatings en wordt geschat op circa 200 personen. Dit komt overeen met circa 4 personen per bedrijf. De blootgestelde populaties in de coating- en vloerenproductie zullen elkaar deels overlappen.

4.11 Vrijkomen van isocyanaten bij toepassingen

4.11.1 Gebruik van isocyanathoudende coatings

Blootstelling aan isocyanaten (TDI, HDI, MDI, IPDI) kan optreden bij het gebruik van 1- en 2-component polyurethaancoatings bij het coaten van allerlei metalen en houten oppervlakken. Zowel inhalatoire blootstelling als huidblootstelling zijn

mogelijk. De mate waarin beide blootstellingstypen optreden hangt af van het type coating (1- of 2-component, watergedragen of op oplosmiddelenbasis) en de applicatietechniek (verspuiten vs. kwasten/rollen).

Isocyanaathoudende (polyurethaan-)coatings worden gebruikt wanneer een chemisch bestendige, mechanisch slijtvaste, enigszins rekbare en zonlichtbestendige coating met een esthetisch fraai uiterlijk wordt verlangd. Dit betreft zowel binnentoepassingen (o.a. meubels, parketvloeren) als buitentoepassingen (o.a. auto's, schepen, vliegtuigen). Polyurethaancoatings zijn de enige coatings die al deze eigenschappen combineren. Hoewel er onderzoek plaats vindt naar vervangingsmogelijkheden voor isocyanaatverven wordt de ontwikkeling van een vervangende coating met dezelfde eigenschappen niet op korte termijn voorzien. Voor buitentoepassing is gedeeltelijke vervanging mogelijk door epoxyverfsystemen, maar deze verven missen de UV-bestendigheid en hebben een esthetisch minder fraai uiterlijk. Voor binnentoepassingen wordt vervanging vooral gezocht in het gebruik van watergedragen systemen. Uitgangspunt daarbij is vooral vermindering van het gebruik van oplosmiddelen, maar door het gebruik van geblokkeerde isocyanaten zal de inhalatoire blootstelling aan isocyanaten naar verwachting eveneens lager zijn. Huidblootstelling aan isocyanaat blijft echter mogelijk en vooralsnog geven deze watergedragen systemen veelal een minder fraai resultaat (mondelinge mededeling TNO Industrie).

Autospuiterijen

Autolakken worden in een beperkt aantal basiskleuren ingekocht. De uiteindelijke coating met de juiste kleur wordt verkregen door de basiskleuren onderling en met de overige lakcomponenten te mengen. Het spuiten van auto's vindt in het algemeen plaats in goed geventileerde, afgesloten spuitcabines. Bij het spuiten wordt een spuitpak gedragen en worden adembeschermingsmiddelen toegepast. Na het lakken wordt de auto, althans in grote autospuiterijen, geforceerd gedroogd bij een temperatuur van 40-60 °C. Vanwege de eigenschappen van polyurethaancoatings

(UV-bestendige, niet-vergelende, chemisch en mechanisch resistente lak) zal dit type coatings naar verwachting niet binnen korte tijd worden vervangen. Met de groei van het autoverkeer zal het gebruik van polyurethaancoatings mogelijk verder toenemen.

Blootstellingsmomenten zijn het mengen van de verharder met de overige componenten van de coating, het verspuiten van het mengsel, het reinigen van de apparatuur en het betreden van de droogruimte. Veelal wordt gebruik gemaakt van polyisocyanaten met een lage dampspanning. Het gevaar op blootstelling is dan vooral aanwezig tijdens het verspuiten van de coating door aërosolvorming.

De blootstelling aan monomeren lijkt relatief gering te zijn. In een door Akzo Nobel, op aandringen van de Arbeidsinspectie, uitgevoerd onderzoek bij een autoschadebedrijf werden gedurende tien minuten durende metingen concentraties HDI-monomeer gemeten van 8-16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Appelman e.a., 1996).

Van groter belang lijkt de blootstelling aan polyisocyanaten te zijn. In een Zweeds onderzoek onder 43 autospuiters was de gemiddelde blootstelling aan HDI-monomeer circa 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, terwijl de gemiddelde blootstelling aan HDI-BT (Biureet-gemodificeerd HDI, een HDI-trimeer) 115 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bedroeg. Deze waarnemingen waren als volgt verdeeld: 9 x <90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 13 x 90-180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 9 x 180-360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2 x > 360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Alexandersson e.a., 1987).

In een Amerikaans onderzoek werden eveneens hoge concentraties HDI en HDI-BT aangetoond (Everett Myer e.a., 1993):

in 36 metingen: HDI: niet-detecteerbaar (42%) - 104 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
HDI-BT: niet detecteerbaar (8%) - 12900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
in 49 metingen: HDI: niet detecteerbaar (78%) - 688 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
HDI-BT: niet detecteerbaar (76%) - 13000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Bij het spuiten van polyurethaancoatings worden over het algemeen adembeschermingsmiddelen toegepast. In bedrijven waar vrijwel continu gespoten wordt is dit meestal een verse luchtmasker. Er zijn echter te weinig gegevens beschikbaar om

aan te nemen dat consequent gebruik gemaakt wordt van juiste adembeschermingsmiddelen.

Van blootstelling tijdens het mengen van de coatingcomponenten zijn vrijwel geen metingen beschikbaar. In Amerikaans onderzoek worden TDI-concentraties van 78 en 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ genoemd (US EPA, 1986). Bij het reinigen van gereedschap worden vergelijkbare concentraties verwacht. Door brancheorganisaties en leveranciers van coatings wordt geadviseerd bij deze activiteiten adembeschermingsmiddelen en handschoenen te dragen. Deze beschermingsmiddelen worden echter niet altijd toegepast.

Het is niet bekend welke concentraties isocyanaten er te verwachten zijn in de droogruimte. Een laatste mogelijkheid voor inhalatoire blootstelling aan isocyanaten is het opschuren van nog niet voldoende uitgeharde grondlagen. Ook hierover zijn geen blootstellingsgegevens voorhanden. Bij de genoemde blootstellingsmomenten kan tevens huidcontact met isocyanaten plaatsvinden, veelal via de handen. Bij spuitwerkzaamheden kan huidblootstelling via het gelaat optreden indien een halfgelaatsmasker wordt gebruikt.

Volgens een schatting van de FOCWA zijn er in Nederland circa 1700 autospuiterijen, waar in totaal 2000-2500 spuiters werkzaam zijn. Deze worden regelmatig blootgesteld aan hoge concentraties, veelal polymerische, diisocyanaten.

Overige applicaties

Er is geen inzicht in de omvang van het gebruik van polyurethaancoatings voor de oppervlaktecoating van andere werkstukken dan auto's. Naar verwachting zullen de spuitomstandigheden vergelijkbaar zijn wanneer het om kleinere werkstukken gaat die in een spuitcabine kunnen worden gespoten. Het is niet bekend in hoeverre polyurethaancoatings worden ingezet voor de behandeling van grote objecten als opslagtanks, schepen, vliegtuigen en sluisdeuren. Naast spuittoepassing kunnen polyurethaancoatings ook worden toegepast met kwast of roller. Blootstelling aan isocyanaten kan dan plaatsvinden door verdamping en spatten. Dit kan mogelijk

van toepassing zijn bij gebruik van deze coatings in kleine, slecht geventileerde ruimten.

Bij het spuiten van werkstukken met een 2-componenten polyurethaancoating in spuitcabines zijn de te verwachten blootstellingsniveaus aan isocyanaten vergelijkbaar met de blootstellingen in autospuiterijen (Everett Myer e.a., 1993; US EPA, 1986). Wanneer het te behandelen object dit toelaat, wordt veelal de voorkeur gegeven aan polyurethaan moffelpoeders in plaats van de 2-componenten coatings. Bij moffelpoeders zijn alle isocyanaatgroepen chemisch geblokkeerd, zoals bij draadlak. Bij verhitting van het werkstuk komen echter wel isocyanaatdampen vrij. Deze situatie is vergelijkbaar met de productie van polyurethaangecoat wikkel-draad. Er zijn echter geen blootstellingsgegevens over deze toepassing voorhan-den.

Bij het spuiten van vliegtuigen met 2-componenten polyurethaanlak werden de volgende concentraties isocyanaten gemeten (US EPA, 1986):

TDI: $<10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=16); $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=1); $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=6); $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=1).

HDI: $<10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=9); $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=4); $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=3); $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=1);

$100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=4); $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=3); $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=2).

Deze metingen hadden een duur van 16 tot 67 minuten en betroffen aerosolconcentraties. Hoogstwaarschijnlijk betreft dit metingen van monomeer isocyanaat, dit is echter niet met zekerheid bekend. Er is sprake van een combinatie van ruimtemetingen en persoonlijke metingen, waarbij er geen duidelijke verschillen in uitkomsten tussen deze twee typen metingen zijn. Over de blootstelling bij het spuiten van andere grote objecten, zoals bruggen, schepen en sluisdeuren zijn geen gegevens beschikbaar. Toepassingen in niet volledig afgesloten en afgezogen ruimten, in de buitenlucht, of in zeer grote ruimten, zullen naar verwachting van invloed zijn op de hoogte van de blootstelling.

Aanvullende blootstellingsmetingen

Gezien het gebrek aan blootstellingsgegevens van toepassing zonder spuitcabine en de variatie binnen de beschikbare gegevens zijn aanvullende metingen verricht in een tweetal bedrijven, waar met 2-component polyurethaanverf scheepshuiden werden gecoat. In beide gevallen werd HDI als verharder toegepast. De samengevatte resultaten worden weergegeven in onderstaande tabel 14.

Tabel 14. Blootstellingsmetingen scheepsspuiterijen

Bron	n	Pers Stat	Range meetduur in min.	Range 1,6-HDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	AM (SD) 1,6-HDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GM (GSD) 1,6-HDI monomeren in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range 1,6-HDI prepolymere in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Bedrijf 1							
Sputters / chauffeurs hoogwerkers	6	P	18 - 23	87 - 325	230 (82)	213 (1,6)	$4,8 \times 10^3 - 14,8 \times 10^3$
Achtergrond- metingen	4	S	85 - 105	5,5 - 95	49 (42)	30 (3,7)	$652 - 4,0 \times 10^3$
Verf mengen	1	P	20	n.d.**	-	-	n.d.
Bedrijf 2							
Verf mengen	1	P	15	n.d.**	-	-	97
Verfspuiten / spuithulpen	8	P	19 - 26	23 - 101	68 (27)	62 (1,6)	$1,7 \times 10^3 - 7,5 \times 10^3$
Achtergrond- metingen	2	S	85	n.d.* - 1,1	-	-	190 - 231

n.d. niet detecteerbaar

* niveau detectielimiet ligt onder 10% van de MAC TGG 8 uur

In bedrijf 1 is gemeten bij het coaten van de romp van een zeiljacht in een hal. Het schip werd door vier personen vanaf hoogwerkers gespoten. Eén persoon gaf aanwijzingen vanaf de vloer. Er werden twee verflagen opgebracht. Tijdens het opbrengen van de eerste laag zijn twee spuiters en één chauffeur gedurende anderhalf uur bemonsterd. Door de grote hoeveelheid verf (aërosol) in de lucht zijn alle filters verstopt geraakt en de pompen uitgevallen. Deze monsters konden niet worden geanalyseerd. Tijdens het opbrengen van de tweede verflaag zijn dezelfde personen bemonsterd, maar nu twee keer gedurende circa twintig minuten.

Bij de spuiters en de persoon op de vloer werden vergelijkbaar hoge concentraties isocyanaten gemeten, oplopend tot $325 \mu\text{g}/\text{m}^3$ voor HDI monomeer. De spuiters dragen beschermende kleding (overall) en een volgelaatsmasker. De persoon op de grond draagt echter geen beschermende kleding en slechts een halfgelaatsmasker dat regelmatig wordt afgezet om aanwijzingen te geven. Tijdens het mengen van de verf in een aparte ruimte werden geen isocyanaten gedetecteerd.

Als ter indicatie de persoonlijke metingen, tijdsduur 18- 90 minuten, worden vergeleken met de MAC TGG-15 min. van $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ waren vijf van de zes metingen boven de 15 minuten MAC. Het spuiten van boten vindt af en toe plaats en op de meetdag duurden de spuitwerkzaamheden ongeveer vijf uur. Als de blootstelling tijdens het spuiten wordt omgerekend naar een 8 uren TGG (5 uur spuiten en aangenomen wordt dat in de overige 3 uur werkzaamheden zonder blootstelling plaatsvonden) dan wordt de MAC TGG-8 overschreden. Over het algemeen vinden de spuitwerkzaamheden ongeveer 4 tot 5 uur per dag plaats maar er zijn ook dagen dat er langer worden gespoten. Het is onbekend of er de overige uren werkelijk geen blootstelling aan isocyanaten plaatsvindt, waardoor de kans dat de MAC wordt overschreden mogelijk groter is.

De hoeveelheid HDI-prepolymeren was tijdens het spuiten in alle monsters zeer hoog. De concentratie op de werkvloer varieerde van 652 tot $4000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Op de hoogwerker liep de concentratie uiteen van 4800 tot $14.800 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

In bedrijf 2 is door vier personen de opbouw van een luxe motorjacht gespoten. Ook in dit bedrijf zijn bij de spuiters in ieder monster isocyanaten aangetroffen, veelal in grote hoeveelheden. De concentraties liepen op tot $101 \mu\text{g}/\text{m}^3$ HDI monomeer.

De MAC TGG 15 min wordt bij deze metingen niet overschreden maar wanneer de blootstelling wordt omgerekend naar een 8-uurs TGG (op basis van vijf uur spuiten en drie uur overige werkzaamheden zonder blootstelling) wordt de MAC TGG-8 uur wel overschreden. De achtergrondmetingen (stationaire metingen op enige afstand van het schip) zijn in dit bedrijf beduidend lager. Dit komt mogelijk doordat overtollige spuitnevel zich bij het spuiten van de opbouw minder door de hal verspreidt. Een groot deel van de overtollige nevel komt op het dek terecht, terwijl de nevel bij het spuiten van de romp door de ruimte wordt verspreid. De spuiters dragen een beschermende overall en een halfgelaatsmasker. Andere werknemers lopen tijdens de spuitwerkzaamheden geregeld onbeschermd door de hal, waardoor zij mogelijk blootgesteld worden aan isocyanaten.

Tijdens het mengen van de verf werd in één meting een hoeveelheid HDI prepolymeren van $97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aangetroffen. Omdat HDI monomeer niet werd gedetecteerd, bestaat het vermoeden dat de isocyanaten niet bij het mengen vrij zijn gekomen, maar al in de ruimte aanwezig waren door vorige (of andere) werkzaamheden. Omdat er geen meting is verricht voorafgaand aan de werkzaamheden kan dit vermoeden niet worden bevestigd. Ook valt niet uit te sluiten dat tijdens het mengen een druppeltje verf op het luchtmonster is gespat.

Zowel bij de spuiters als in de achtergrondmetingen werden aanzienlijke hoeveelheden HDI-prepolymeren gemeten. De concentraties bij de spuiters liepen uiteen van 1700 tot $7500 \mu\text{g}/\text{m}^3$; bij de achtergrondmetingen liep de concentratie uiteen van 190 tot $231 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Samenvattend

Uit de bovenbeschreven eigen en Amerikaanse metingen wordt geconcludeerd, dat het spuiten van vliegtuigen en schepen tot een zeer hoge potentiële blootstelling

aan isocyanaten kan leiden. Voor het spuiten van andere grote objecten, zoals sluisdeuren, opslagtanks en damwanden zijn geen metingen beschikbaar. Wanneer de buitenzijden van dergelijke objecten worden behandeld in grote hallen, worden concentraties isocyanaten verwacht die vergelijkbaar zijn met de concentraties die optreden bij het spuiten van vliegtuigen en schepen. De concentraties isocyanaten overschreden bij de metingen in beide bedrijven de MAC TGG-8 uur.

Bij de bemonsterde werkzaamheden is adequate persoonlijke bescherming vereist. Tijdens de spuitwerkzaamheden is het gebruikelijk adembescherming te dragen, het is echter onduidelijk of dit ook gebeurt wanneer er slechts kleine oppervlakken worden behandeld. Het gebruik van halfgelaatsmaskers komt veel voor maar moet worden afgeraden om huidblootstelling via het gelaat te voorkomen.

Tijdens de metingen werd geobserveerd dat vooral niet-sputters zich geregeld weinig of niet beschermd op de werkvloer bevinden. Na afloop van de werkzaamheden komt het voor dat ook de spuiters zich ontdoen van hun beschermingsmiddelen voordat de werkplek definitief wordt verlaten.

Naast de hierboven beschreven spuit-applicaties kunnen polyurethaanlakken ook met kwast of roller worden opgebracht. Dit is veelal het geval bij 1-component polyurethaanlak of bij watergedragen 1- of 2-componentsystemen. Toepassings- of blootstellingsgegevens zijn hierover niet voorhanden. De bij deze toepassing optredende blootstelling aan isocyanaten is echter lager dan bij verneveling, doordat er minder aerosolvorming plaatsvindt, de dampspanning van de gebruikte isocyanaten laag is en het gehalte aan monomeer zeer laag is. Ook voor de 2-componenten coatings geldt overigens dat de blootstelling veel lager is wanneer de coating met kwast of roller wordt opgebracht. De blootstelling aan monomeer isocyanaat wordt dan sterk verlaagd en polymeer isocyanaat wordt vrijwel niet meer gedetecteerd. (Everett Myer, 1993) Uit metingen waarbij een groot oppervlak met een roller werd voorzien van een twee-component coating op basis van HDI was de

blootstelling aan HDI-monomeer beperkt tot circa $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (zie § 4.11.5). HDI-prepolymeren werden tijdens deze metingen niet aangetroffen.

Bij watergedragen verfsystemen is het isocyaan geblokkeerd en komen de reactieve isocyaanogroepen pas vrij na het aanbrengen. Deze verven worden gebruikt bij binnentoepassingen (zoals parketvloeren), ter vervanging van de oplosmiddelhoudende coatings. Deze watergedragen systemen worden niet verspoten, waardoor inhalatie van ongeschikt belang is. Huidcontact blijft echter wel mogelijk.

Potentiële gebruikers van 2-K polyurethaancoatings zijn:

- metalen ramen/deuren/kozijnen-industrie (49 bedrijven, 3300 werknemers);
 - tank- en reservoirbouw (66 bedrijven, 5000 werknemers);
 - oppervlaktebehandelingsbedrijven (200 bedrijven met gemiddeld 20 werknemer; totaal: 4000 werknemers) (info van VOM en Bedrijfschap Schildersbedrijf);
 - bouw en reparatie van schepen en booreilanden (367 bedrijven, 11000 werknemers);
 - bouw en reparatie van sport- en pleziervaartuigen (24 bedrijven, 1600 werknemers);
 - zitmeubelindustrie (75 bedrijven, 3600 werknemers);
 - parketleggers (614 parketleveranciers, aantal werknemers onbekend) (informatie van Bedrijfschap Schildersbedrijf, Centrale Branchevereniging Wonen).
- (alle gegevens tenzij anders vermeld: Centraal Bureau voor de Statistiek, 1996)

Dit geeft een totaal van circa 1400 bedrijven met meer dan 29000 werknemers. Er is echter niet bekend hoeveel bedrijven daadwerkelijk deze coatings toepassen en door hoeveel werknemers dit gebeurt. Een zeer ruwe schatting is:

- metalen ramen/deuren/kozijnen: $49 \text{ bedrijven} \times 2 \text{ spuiters} = 98 \text{ personen}$;
- tank- en reservoirbouw: $66 \text{ bedrijven} \times 3 \text{ spuiters} = 198 \text{ personen}$;

- oppervlaktebehandelingsbedrijven: 4000 werknemers, waarvan 25% (aanname) zich daadwerkelijk met oppervlaktebehandeling bezig houdt en isocyanaatverven gebruikt = 1000 personen.
- bouw en reparatie van schepen en booreilanden: 367 bedrijven * 3 spuiters = 1100 personen;
- bouw en reparatie van sport- en pleziervaartuigen: 24 bedrijven * 3 spuiters = 72 personen;
- zitmeubelindustrie: 75 bedrijven * 1 spuiters = 75 personen;
- parketleggers: 614 parketleveranciers * 2 parketleggers (aanname) = 1228 personen.

Dit zou een totaal opleveren van circa 3800 personen die regelmatig bij deze toepassingen in meer of mindere mate aan diisocyanaten worden blootgesteld. Er is nader onderzoek nodig om dit te kunnen bevestigen.

4.11.2 Gebruik van isocyanathoudende lijmen

Polyurethaanharderlijmen worden in verschillende industrieën toegepast, waarvan hierna een overzicht wordt gegeven. In alle gevallen wordt lijm gebruikt op basis van (voornamelijk MDI-) prepolymeren. Het monomeergehalte in deze lijmen is zeer laag, maximaal 1,0%. De omvang van de (laag) blootgestelde populaties is niet bekend.

Schoenindustrie

In de schoenindustrie worden in het algemeen kleine oppervlakken verlijmd. Dit gebeurt bij kamertemperatuur en waar nodig met gebruikmaking van lokale ventilatie. Gezien de aard van de applicatie en de samenstelling van de lijm (als verharder worden MDI-prepolymeren gebruikt met een lage dampspanning en een zeer beperkt gehalte monomeer) is de blootstelling naar verwachting gering. Er zijn geen metingen bij deze toepassing bekend.

Meubelindustrie

Lijmen op basis van MDI-prepolymeerhars worden eveneens gebruikt bij de verwerking van hout (meubelindustrie). Ook hier gaat het om het verlijmen van kleine oppervlakten, waardoor de blootstelling naar verwachting zeer gering is. Metingen bij deze toepassing zijn niet bekend.

Productie van kunststof zakken met ingelijmde bodem

In 1990 werden bij een bedrijf machinaal op een lopende band kunststofbodems in kunststofzakken gelijmd (Boeckhout, 1990). Daarvoor wordt een lijm op basis van MDI gebruikt. Voorheen werd ook TDI-houdende lijm gebruikt, maar de toepassing daarvan is afgeschaft. Het is niet bekend, of deze verlijmingstoepassing nog steeds plaatsvindt in Nederland. In 1990 was door adequate afzuiging echter geen significante blootstelling aan MDI aantoonbaar.

Productie van wandpanelen met isolatie

In diverse bedrijfstakken worden geïsoleerde wandpanelen vervaardigd. Deze panelen bestaan uit twee afdekklagen met daartussen een isolatiemateriaal. Voor het verkleven van deze delen kan polyurethaan harderlijm worden gebruikt. Deze wordt dan eenzijdig aangebracht via een walsrol, door spuiten of handmatig met een spatel. Het uitharden gebeurt onder druk, nadat de verschillende lagen op elkaar zijn gebracht. In het algemeen worden handschoenen wél en adembeschermingsmiddelen niet toegepast.

Van het gebruik van MDI-houdende lijm voor het verlijmen van wandpanelen zijn drie metingen bekend, welke door Boeckhout (1990) zijn beschreven.

1. In een bedrijf dat panelen voor koelcellen maakt zijn in 1980 een achttal 15 tot 30 minuten durende ruimtemetingen verricht. Bij het aanbrengen van de lijm in een rollenstraat werd bij een concentratie van $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemeten. Bij de overige 7 metingen was de concentratie MDI lager. Bij spatelverwerking werden twee metingen verricht, waarbij concentraties van 10 en $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ werden gemeten.

2. Bij een producent van scheidingswanden werden in 1978 rondom de lijmmachine concentraties van 6 tot 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemeten, met een gemiddelde concentratie van 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De monsternameduur was steeds 60 minuten.
3. Bij een bedrijf dat wandpanelen produceert voor caravans zijn in 1983 zowel persoonsgebonden metingen als ruimtemetingen verricht met een duur van circa 2 uur. Daarbij werd de waarde van 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ niet overschreden.

Bij al deze metingen werden slechts eenmaal blootstellingsniveau's tot de MAC (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, TGG 8 uur) gemeten. De MAC-TGG 15 min werd nergens overschreden. Inmiddels is er tevens een aantal wijzigingen geweest in de samenstelling van de bij de lijmen gebruikte prepolymeren. In situatie 3 wordt melding gemaakt van lijm die bestaat uit prepolymeer met 6 à 7% vrij MDI. De tegenwoordige prepolymerharsen hebben een monomeergehalte van minder dan 1%. Er wordt daarom verwacht, dat kans op overschrijding van de beide MAC-waarden bij deze toepassing niet groot is.

4.11.3 Volschuimen van constructies in de bouw

Het volschuimen van constructies in de bouw gebeurt altijd met een twee-component hardschuim op basis van MDI en een polyol. De beide componenten worden vanuit 200-liter vaten aangezogen en gemengd. Het mengsel wordt vervolgens geïnjecteerd (spouwmuurisolatie) of verspoten met een spuitpistool (isolatie van oppervlakten). Hierbij kan blootstelling optreden aan MDI bij het aansluiten van de vaten en het spuiten of gieten van het schuim.

De blootstelling bij het aansluiten van de vaten is naar verwachting gering. Hogere blootstellingsniveau's zijn te verwachten bij de schuimapplicatie, vooral wanneer het schuim met een spuitpistool op de te behandelen oppervlakten wordt gespoten. Bij alle toepassingen, zowel binnen als buiten, zijn echter persoonlijke beschermingsmiddelen in de vorm van handschoenen, een coverall en een volgelaatsmasker, voorgeschreven ter voorkoming van inhalatie en huidcontact. Nederlandse blootstellingsmetingen zijn niet bekend. In Amerikaans onderzoek zijn de volgen-

de MDI-concentraties gemeten: 'niet-detecteerbaar' ($<5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $n=10$); $5-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=1$); $10-20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=3$); $20-30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=1$). Tijdens het reinigen van het spuitpistool werd bij dit onderzoek een MDI-concentratie van $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemeten. (US EPA, 1986) Al deze concentraties liggen beneden de Nederlandse MAC-waarden.

In één bedrijf worden circa 15 personen blootgesteld aan MDI, waarbij de MAC niet wordt overschreden. In totaal zijn er in Nederland circa 5 bedrijven die zich op grote schaal met dit soort werkzaamheden bezig houden. Uitgaande van een vergelijkbare bedrijfsomvang worden naar schatting 75 personen op deze wijze aan lage concentraties MDI blootgesteld. Daarnaast wordt door een onbekend aantal bedrijven op kleinere schaal gevels e.d. geïsoleerd. Een goede inschatting van de blootgestelde populatie is hierdoor niet te maken.

Omdat dit type isolatiewerkzaamheden vooral bij renovatie van bestaande woningen wordt toegepast zou een afname van de werkzaamheden te verwachten zijn. Dit is niet het geval. Wel zijn er verschuivingen van bijvoorbeeld spouwmuurisolatie naar vloerisolatie.

4.11.4 Afbranden/solderen van geïsoleerd draad

Elektrische isolatie van draad door middel van een polyurethaancoating heeft als technisch voordeel, dat het materiaal direct soldeerbaar is, zonder eerst het isolatiemateriaal te verwijderen. Bij verhitting tot soldeertemperatuur komt echter, door degradatie van de coating, isocyaan vrij, meestal in de vorm van TDI (Brownlie, 1982). Deze depolymerisatie is vergelijkbaar met de thermische degradatie die optreedt bij gebruik van polyurethaangebonden vormzand in metaalgieterijen (Renman, 1986). Bij metingen aan een automatische rotorlijn, waar motoren voor keukenmixers en stofzuigers werden gewikkeld werd echter bij een (onbekend) aantal metingen slechts éénmaal een TDI-concentratie van $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemeten (Boeckhout, 1990). Bij de overige metingen werd geen TDI gedetecteerd (detectiegrens: $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Overige blootstellingsmetingen bij deze toepassing zijn niet bekend. Uitgaande van de door Boeckhout beschreven situatie wordt aangenomen,

dat de inhalatoire blootstellingsniveau's gering zijn. Omdat bij deze toepassing bij hoge temperatuur TDI vrijkomt (gasvormig) lijkt huidblootstelling niet relevant te zijn.

Blootstelling bij deze toepassing kan plaatsvinden in:

- elektro-, generator-, trafo-industrie (40 bedrijven, 2200 werknemers);
- zware elektrotechnische industrie (87 bedrijven, 12000 werknemers);
- elektr. schakel-, verdeel. industrie (32 bedrijven, 6800 werknemers).

(alle gegevens: Centraal Bureau voor de Statistiek, 1996)

Dit geeft een totale branche-omvang van 159 bedrijven met in totaal 21000 werknemers. Naar verwachting worden in de meeste bedrijven enkele productiemedewerkers blootgesteld aan lage concentraties TDI. Uitgaande van vijf personen per bedrijf betreft de blootgestelde populatie circa 800 werknemers.

4.11.5 Leggen van vloeren

Polyurethaan gietvloeren zijn naadloos, chemicaliënbestendig, egaal en mechanisch duurzaam. Ze worden daarom toegepast in bijvoorbeeld laboratoria, industrie en winkelcentra; niet in particuliere huishoudens. Dit type vloeren bestaat uit twee componenten: Deel A (een polyol) en Deel B (een verharder, bestaande uit MDI-prepolymeren). De twee componenten worden ter plaatse gemengd, waarna de vloer wordt opgebracht met spaan, rakel en stachelwals. De vloer is na ca. 4 uur beloopbaar en na 7 tot 14 dagen geheel uitgehard. Omdat het bij het leggen van gietvloeren om grote oppervlakten gaat is er blootstelling aan MDI mogelijk door verdamping van de stof. Tevens kan de vloer worden afgewerkt met een toplaag op basis van HDI.

Bij het leggen van vloeren zijn twee verschillende werkzaamheden denkbaar: het aanbrengen van beschermende lagen polyurethaancoating en het leggen van polyurethaan gietvloeren. In beide gevallen wordt ter plaatse het polyurethaan aangemaakt door menging van de componenten. Het verschil tussen deze werkzaamhe-

den is de laagdikte, die bij gietvloeren groter is, en de daarmee samenhangende hoeveelheid gebruikt polyurethaan. Blootstelling aan MDI treedt op bij het mengen van de polyurethaancomponenten en het aanbrengen van de coating.

Bij het mengen en aanbrengen van PUR-coatinglagen zijn metingen verricht (Boeckhout e.a., 1990). Bij het mengen werd een concentratie van circa $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ MDI gemeten, bij een meetduur van circa 2,5 uur. Bij het aanbrengen van de coating varieerde de concentratie MDI van 19 tot $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dit betrof vier metingen met een meetduur van circa twee uur. Er zijn geen metingen bekend met betrekking tot de afwerking van de vloer met een HDI-toplaag.

Omdat de condities tijdens de metingen niet bekend zijn, kan hogere blootstelling (bijvoorbeeld tijdens warm weer of zeer slecht geventileerde ruimten, of bij gebruik van meer vluchtig HDI) niet worden uitgesloten. Huidblootstelling kan optreden bij het mengen van de componenten, reiniging van materiaal en aanraking van de nog niet uitgeharde vloer. Over de mate waarin dit plaatsvindt zijn geen gegevens bekend. Door de leverancier worden goede ventilatie alsmede een onafhankelijk adembeschermingsapparaat, beschermbril en handschoenen voorgeschreven bij hantering van de B-component. Het is niet bekend of deze voorschriften altijd worden opgevolgd.

Aanvullende blootstellingsmetingen

Ter aanvulling van de beperkte hoeveelheid blootstellingsgegevens zijn metingen verricht in één bedrijf, gedurende twee dagen. Op beide dagen werd gewerkt in dezelfde sporthal met een vloeroppervlak van 1326 m^2 en een volume van 13260 m^3 . De temperatuur op de werkplek was op beide dagen 21°C . De meetgegevens staan weergegeven in tabellen 15 en 16.

Tabel 15. Blootstelling aan MDI tijdens het leggen van PUR-vloeren

Bron	n	Pers Stat	Range meetduur minuten	Range MDI monomeren in µg/m³	AM (SD) MDI monomeren in µg/m³	GM (GSD) MDI monomeren in µg/m³	Range MDI prepolymere in µg/m³
Dag 1							
Mengen van de grondstof- fen	2	P	112	1,3 - 2,2	-	-	n.d.
	1	S	116	0,86	-	-	n.d.
Verwerken van de grond- stof (uitgietsen)	2	P	110	0,64 - 0,91	-	-	n.d.

- n.v.t.

n.d. niet detecteerbaar

Tabel 16. Blootstelling aan 1,6-HDI tijdens het leggen van PUR-vloeren

Bron	n	Pers Stat	Range meetduur minuten	Range 1,6-HDI monomeren in µg/m³	AM (SD) 1,6-HDI monomeren in µg/m³	GM (GSD) 1,6-HDI monomeren in µg/m³	Range 1,6- HDI prepolymere in µg/m³
Dag 2							
Opbrengen van de coating	4	P	120	2,7 - 3,9	3,3 (0,48)	3,3 (1,2)	n.d.
Achtergrond- meting	1	S	120	0,83	-	-	n.d.

- n.v.t.

n.d. niet detecteerbaar

Op de eerste dag werd een gietlaag op basis van MDI aangebracht. De MDI concentratie in alle 5 uitgevoerde metingen bleek laag te zijn. Tijdens het mengen van de grondstoffen werden concentraties tot $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ MDI monomeer gemeten. Tijdens het uitgieten van de vloerlaag werden in twee persoonlijke metingen lage concentraties MDI monomeer van $0.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $0.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gedetecteerd. Prepolymere werden niet gedetecteerd. De vloerlaag werd door de werknemers staand aangebracht, waarbij geen adembescherming werd gebruikt.

Op de tweede dag werd een toplaag op basis van HDI aangebracht. In de vier persoonlijke monsters werden lage concentraties isocyanaten gevonden tot $3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ HDI monomeer. Aan het begin van de werkzaamheden was de ruimteconcentratie isocyanaten op enige afstand van de werknemers $0.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ HDI monomeer. Prepolymere werden niet gedetecteerd. Deze toplaag werd staand aangebracht met een roller, waarbij adembescherming en handschoenen werden gedragen.

Samenvattend

Op grond van de beschikbare blootstellingsmetingen en literatuur kan worden geconcludeerd, dat de kans op overschrijding van MAC TGG-8 uur of de MAC TGG-15 min. voor MDI en HDI onder de gemeten omstandigheden waarschijnlijk laag is. Er kan echter niet worden uitgesloten dat in warme, slecht geventileerde ruimten vooral de HDI-concentratie, vanwege de hogere dampspanning, incidenteel verder op kan lopen.

Het leggen van PUR-gietvloeren en het aanbrengen van PUR-coatings op vloeren gebeurt in Nederland op beperkte schaal en uitsluitend door gespecialiseerde vloerenlegbedrijven. De omvang waarop dit gebeurt is niet bekend. Boeckhout (1990) geeft een schatting van 100 personen die regelmatig en 100 personen die incidenteel worden blootgesteld aan MDI-concentraties die mogelijk de MAC overschrijden.

Op grond van de beschikbare blootstellingsmetingen kan geen uitspraak worden gedaan over het mogelijk regelmatig of incidenteel overschrijden van de MAC waarde. Er wordt daarom geschat dat een totale populatie van 200 personen regelmatig worden blootgesteld aan MDI.

4.11.6 Synthetische gipsverbanden

Synthetische gipsverbanden zijn een nog relatief nieuw alternatief voor de 'normale' immobiliserende verbanden op basis van natuurgips (calciumsulfaat). Dit nieuwe gipsverband is populair omdat het in vergelijking met het 'normale' gipsverband minder stuift bij het aanbrengen en verwijderen, lichter en comfortabeler, duurzamer en waterbestendig is. De synthetische gipsverbanden bestaan uit een dragermateriaal (katoen en/of polyester, polypropyleen en lycra, glasvezel) dat is geïmpregneerd met een MDI prepolymer. Het verband bevat volgens de veiligheidsinformatiebladen van één leverancier circa 25-35% polymerisch MDI, circa 1-7% MDI homopolymeer en kan tot 25% MDI monomeer bevatten. Het synthetisch gipsverband wordt in water gedompeld en uitgewrongen, waarna het op het te immobiliseren lichaamsdeel wordt aangebracht. Bij deze activiteiten is contact met de isocyanaten mogelijk. Onder invloed van het water hardt het gipsverband snel uit, waarna geen isocyanaten meer aanwezig zijn. Bij het dragen en verwijderen van het verband wordt daarom geen blootstelling aan isocyanaten meer verwacht. Dit type gipsverbanden wordt in Nederland in toenemende mate gebruikt voor alle toepassingen waarvoor ook de 'normale' gipsverbanden gebruikt kunnen worden. Het wordt in Nederland door vier bedrijven geleverd, maar voor zover bekend niet geproduceerd.

Over de blootstellingsniveau's van MDI tijdens het gebruik van synthetische gipsverbanden zijn geen Nederlandse gegevens beschikbaar. Ook in de internationale literatuur zijn hierover geen publicaties gevonden. Wél heeft één van de producenten van deze verbanden hier in Duitsland onderzoek naar laten verrichten.

Dit onderzoek is uitgevoerd door Ecoplan GmbH in Mönchen-Gladbach in een worst-case scenario:

“Deze metingen moesten plaatsvinden onder de meest slechte condities. Dit betekende het aanleggen van een zo groot mogelijk verband in een kleine ruimte zonder enige ventilatie.” “Verder werden de volgende testcondities overeengekomen:

- een meting tijdens het aanleggen op een afstand van 30 centimeter gedurende 20 minuten;
- een meting in de gipsruimte op een afstand van 2 meter gedurende 120 minuten;
- in een afzonderlijke ruimte een meting op een vers aangelegd verband gedurende 360 minuten.”

..... “Alle metingen werden tweemaal verricht op opeenvolgende dagen waarbij tussentijds geventileerd werd”

De gemeten concentraties waren op beide dagen identiek en bedroegen:

- tijdens het aanleggen op een afstand van 30 centimeter: $<1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- tijdens het aanleggen op een afstand van 2 meter: $<2 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- op een vers aangelegd verband: $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Hierbij moet worden opgemerkt, dat het tijdens de meting gebruikte gipsverband van een type is, dat relatief lage percentages MDI monomeer en homopolymeer bevat (resp. 3.0-8.0% en 1.0-3.0 %). Verder is de gebruikte meetmethode niet gespecificeerd.

Metingen zijn eveneens verricht in opdracht van een leverancier van verbandmiddelen. Het gebruikte gipsverband was van een ander type, namelijk Neofrakt. In geen van de persoonsgebonden ($n=2$) en plaatsgebonden ($n=2$) metingen werd MDI aangetroffen ($\text{LOD}=0,001 \text{ mg}/\text{m}^3$) (Spronken, 1995). Stevens (1987) refereert aan een intern rapport van een niet nader genoemde fabrikant van verbandmiddelen. Daarin wordt vermeld dat metingen werden verricht in een “extreme” situatie; vier arm- en vier beenverbanden leggen door één persoon in een half uur in een

afgesloten ruimte van 60 m³. Hierbij werd in de ademzone van de gipsverbandmeester geen MDI aangetroffen (aantal metingen niet bekend, LOD=0,005 ppm). De arbeidsomstandigheden tijdens het werken met kunststof verbanden zijn ook onderzocht door de Wetenschapswinkel van de Technische Universiteit Delft, waarbij de conclusie werd getrokken dat de inhalatoire blootstelling aan MDI te verwaarlozen is (Heesen e.a., 1991).

Over huidblootstelling worden nergens uitspraken gedaan, maar Heesen (1991) refereert aan Scharff (1991), die meldt dat 99% van de verbandmeesters handschoenen draagt bij het werken met kunststof verband (in tegenstelling tot 85% bij gips-kunststof verband en 17% bij 'gewoon' gipsverband).

Op basis van de consistentie van de metingen, in combinatie met de lage dampdruk en het snelle uitharden van de gebruikte isocyanaten wordt geen overschrijding van de MAC-waarden verwacht.

Synthetische gipsverbanden worden in Nederland op uitgebreide schaal toegepast. De potentieel blootgestelde populatie bestaat uit gipsverbandmeesters in ziekenhuizen en dierenartsen. Het aantal gipsverbandmeesters in Nederland bedraagt volgens de Verenigde Gipsverbandmeesters Nederland (VGN) circa 300. Het aantal dierenartsen in Nederland bedraagt volgens de Koninklijke Nederlandse Maatschappij voor Diergeneeskunde (KNMvD) circa 2400 personen, waarvan een deel slechts zeer incidenteel gipsverbanden aanlegt. De totale potentieel blootgestelde populatie heeft dus een omvang van circa 2700 personen.

4.12 Samenvattend overzicht

In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de kennis wat betreft de omvang van de aan diisocyanaten blootgestelde subpopulaties. Tabel 17 geeft een

samenvatting van de in eerdere gedeelten van dit hoofdstuk vermelde gegevens, zonder toevoeging van nieuwe informatie. De genoemde aantallen zijn slechts indicatief. Voor meer gedetailleerde informatie wordt verwezen naar de tekst in de voorgaande paragrafen.

Tabel 17. *Indicatief overzicht van de in Nederland potentieel aan diisocyanaten blootgestelde populaties*

Toepassing + (branche)	Geschatte blootgestelde populatie			Zekerheid van de ver- melde gegevens	
	Totaal	waarvan met risico op overschrijding MAC			
		incidenteel	regelmatig	blootst. niveau	populatie omvang
Productie MDI en Polyurethaanprepoly- meer (basischemie)	140	50	0	+	++
Synthese hardschuim					
1-component- + blok- + plaatschuim (PUR- hardschuimproductie)	85	0	0	++ ²⁾	++
vulmiddel in halffabrikaten (diverse, w.o. auto-industrie en (huis- houdelijke) apparatenbouw)	450	0	0	+ ²⁾	-
Synthese zachtschuim (rubber- en kunststofproductie)	45	0	10	+	+
Synthese harsen (chemie)	250	250	0	+	-

Toepassing + (branche)	Geschatte blootgestelde populatie			Zekerheid van de ver- melde gegevens	
	Totaal	waarvan met risico op overschrijding MAC			
		incidenteel	regelmatig	blootst. niveau	populatie omvang
Productie kunstvezel (chemie)	10	0	0	++	++
Bindmiddel vormzand (metaalindustrie: gieterijen)	3000	240	0	+ ²⁾	++
Productie PUR-rubber					
schoenindustrie (schoenindustrie)	10	0	0	+	++
kunststofindustrie (kunststofindustrie)	25	??	??	--	--
Productie coatings (verf- en drukinktindustrie)	200	0	0	+ ²⁾	--
Overige productie					
isolatie wikkeldraad (elektr. draad- en kabelindustrie)	150	100	50	++ ²⁾	+
productie lijmen (chemie)	??	0	0	+	--
productie drukinkt (verf- en drukinktindustrie)	10	0	0	+	-
vloeren (kunststof vloerenproductie)	200	0	0	+	--

Toepassing + (branche)	Geschatte blootgestelde populatie			Zekerheid van de ver- melde gegevens	
	Totaal	waarvan met risico op overschrijding MAC			
		incidenteel	regelmatig	blootst. niveau	populatie omvang
Vrijkomen bij toepassing					
gebruik coatings in autospuiterijen (auto-industrie, autoschadeherstel)	2500	0	2500	++	++
gebruik coatings elders (schilders en overige oppervlaktebehandelingsbedrijven)	3800	1900 ¹⁾	1900 ¹⁾	++ ²⁾	--
gebruik lijmen voor schoenen, meubels, kunststofzakken en wandpanelen (diverse, w.o. meubel-, schoen-, en kunststofindustrie)	??	0	0	+	--
volschuimen constructies in bouw (isolatiebedrijven)	>75	??	0	-	-
afbranden/solderen geïsoleerd draad (elektronicaïndustrie, apparatenbouw)	800	0	0	+	--
leggen van vloeren (vloerenlegbedrijven)	200	200	0	+ ²⁾	--
synthetische gipsverbanden ((dieren-)artsen, gipsmeesters)	2700	0	0	+	++
Totaal Diisocyanaten:	15.000	2.700	4.500	n.v.t.	n.v.t.

Toepassing + (branche)	Geschatte blootgestelde populatie		Zekerheid van de ver- melde gegevens	
	Totaal	waarvan met risico op overschrijding MAC		
		incidenteel	regelmatig	blootst. niveau

Toelichting bij tabel:

Blootgestelde populatie:

Totaal = totale omvang populatie met enige potentiële blootstelling;

Regelmatig / incidenteel = omvang van de deelpopulatie die regelmatig (vrijwel dagelijks) dan wel incidenteel (minder vaak) het risico loopt potentieel te worden blootgesteld aan concentraties boven de MAC.

‘??’ = onduidelijk/niet bekend.

Zekerheid van de vermelde gegevens:

++: vrijwel zeker -: onzeker

+: redelijke zekerheid --: zeer onzeker

- ¹⁾ Bij spuittoepassing vindt regelmatige overschrijding van de MAC plaats; bij overige toepassing (incl. mengen) mogelijk incidenteel. De verdeling van de totale populatie over spuit- en overige toepassingen is niet bekend.
- ²⁾ Aanvullende blootstellingsmetingen uitgevoerd.

De genoemde aantallen zijn slechts indicatief. Voor meer gedetailleerde informatie wordt verwezen naar de tekst in de voorgaande paragrafen.

5. Toepassing van zuuranhydriden in Nederland

In hoofdstuk 3 is per stof een overzicht gegeven van de toepassingen. De daar genoemde toepassingen worden hier uitgebreider besproken, waarbij zoveel mogelijk wordt ingegaan op de Nederlandse situatie. Toepassingen waarvan bekend is dat ze niet in Nederland voorkomen worden in dit rapport slechts genoemd en niet verder behandeld.

In dit hoofdstuk wordt per toepassingsgebied ingegaan op de bedrijfsomstandigheden bij de betreffende toepassing, de blootstellingsmomenten, de hoogte van de blootstelling en de blootgestelde populatie. In paragraaf 5.6 wordt een samenvatting gegeven van de per toepassingsgebied te verwachten omvang van de blootgestelde populatie.

Voor zover de blootstellings- en populatiegegevens dat toelaten wordt per toepassingsgebied aangegeven:

- de omvang van de totale blootgestelde populatie;
- de omvang van de deelpopulatie met risico op overschrijding van een MAC-waarde (TGG 15 min dan wel 8 uur);
- of sprake is van incidentele of dagelijkse blootstelling.

In alle gevallen wordt uitgegaan van de potentiële blootstelling, dus zonder gebruik van beschermingsmiddelen. Wanneer er een groot verschil te verwachten is tussen de potentiële en feitelijke blootstelling wordt dit aangegeven.

5.1 Productie van zuuranhydriden

In Nederland wordt uitsluitend PA geproduceerd op één lokatie (persoonlijke mededeling, VNCI, 1999). Deze productie vindt plaats door luchtoxidatie van de grondstof ortho-xyleen over een vastbedkatalysator. Het systeem is geheel gesloten

en onder normale omstandigheden is er niemand bij de procesinstallatie aanwezig. Al het geproduceerde PA wordt binnen hetzelfde bedrijf verwerkt tot ftalaatesters en verlaat in feite het leidingsysteem niet voordat het tot deze esters is verwerkt. Blootstellingsmogelijkheden zijn monsternamen (2 personen), klein onderhoud (2 personen) en groot onderhoud eens per 4 jaar (5 personen voor reiniging van de installatie). In alle gevallen waar blootstelling aan PA mogelijk is wordt volgens de producent 'conform de voorschriften' gebruik gemaakt van adembescherming, handschoenen en indien noodzakelijk chemicaliëndichte kleding. Blootstellingsmetingen in het betreffende bedrijf of vergelijkbare bedrijven zijn niet voorhanden. Daarom kan niet met zekerheid worden gesteld, dat de potentiële blootstellingsniveau's de MAC niet overschrijden. Door het gebruik van persoonlijke beschermingsmiddelen wordt de feitelijke blootstelling naar verwachting wel beperkt.

5.2 Synthese van harsen

Alle genoemde zuuranhydriden kunnen worden gebruikt voor de synthese van alkydharsen, epoxyharsen, polyesterharsen en gemodificeerde fenolharsen. PA is de meest gebruikte stof.

Vooraf in de verfindustrie worden alkydharsen op grote schaal gebruikt als bindmiddel in coatings. Epoxyharsen worden eveneens gebruikt als bindmiddel en worden toegepast in lijmen en reparatiemiddelen en voor het elektrisch isoleren van componenten in de elektronica-industrie. Polyesterharsen vinden hun toepassing vooral in de autoschadeherstel en scheepsbouw.

Er is niet bekend op hoeveel plaatsen de synthese van harsen plaatsvindt. Boeckhout (1990) geeft een schatting van de omvang van de bij de synthese van harsen aan diisocyanaten blootgestelde populatie van circa 250 werknemers. Naar verwachting is de aan zuuranhydriden blootgestelde populatie vergelijkbaar, omdat

bij de productie van harsen veelal van beide stofgroepen gebruik wordt gemaakt. Deze schatting blijft daarom gehandhaafd, maar kan niet worden bevestigd.

5.2.1 Alkydharsen en fenolharsen

De synthese van alkydharsen is de veruit de meest grootschalige toepassing voor PA. Er zijn in Nederland minimaal drie bedrijven die alkydharsen produceren. Onderstaande beschrijving is afkomstig van één producent van harsen en wordt als representatief voor deze branche beschouwd. Dit bedrijf produceert onder andere gemodificeerde fenolharsen en alkydharsen. Voor de fenolharsen wordt MA gebruikt, voor de alkydharsen PA, MA, THPA, HHPA en TMA.

PA, MA en HHPA worden in dit bedrijf in vloeibare vorm aangevoerd per tankwagen en opgeslagen in tanks, waarna transport naar de productievatens plaats vindt via een gesloten vast leidingsysteem. Voor de kwaliteitscontrole wordt van iedere tankwagen een monster genomen. Het verbruik in 1998 was respectievelijk enkele duizenden tonnen PA en enige honderden tonnen MA en HHPA. Potentiële blootstellingsmomenten voor deze stoffen zijn het lossen van de tankauto en de monsternamen. De fabrikant heeft geen meetgegevens betreffende de werkelijke blootstelling.

TMA wordt per vrachtauto aangevoerd in speciale vaste stof containers. Deze worden opgeslagen in een overdekte, geventileerde ruimte en vervolgens met een vorkheftruck naar de productieafdelingen vervoerd. De containers worden met een leiding aan de productieapparatuur verbonden en gelegeerd met een inert gas. Het verbruik in 1998 was enkele tonnen. Volgens de fabrikant zijn er voor deze stof in dit proces geen blootstellingsmomenten mogelijk.

THPA wordt aangevoerd in zakken van 25 en 1000 kg, waaruit voor de kwaliteitscontrole een monster wordt genomen. De zakken worden opgeslagen in een overdekte, geventileerde ruimte en met een vorkheftruck naar de productieafdelingen vervoerd. Vervolgens worden de zakken in de productieapparatuur manueel gelegeerd via een toevoegopening onder afzuigen. Bij het ledigen van de zakken wordt een stofmasker gedragen. Blootstellingsmomenten zijn de monsternamen en het

ledigen van de zakken in de productieapparatuur. De fabrikant zegt niet over blootstellingsgegevens te beschikken. Een potentieel risico vormt verder het vervoer van de zakken per vorkheftruck, waarbij de kans op beschadiging of scheuren van de zak niet uitgesloten kan worden.

Vrijwel al het zuuranhydride is in de hars gebonden als di-ester. Er zijn in de hars nog wel reactieve groepen aanwezig, maar de concentraties ongebonden zuuranhydride zijn zeer laag. Voor TMA geeft de fabrikant een maximumgehalte van 0,1%. Voor de overige zuuranhydriden is de concentratie maximaal 0,5%.

Van de 415 werknemers van het bovenbeschreven bedrijf zijn 13 betrokken bij het lossen van de tankwagen en de monsternamen daaruit, 21 bij de monsternamen van de vaste stoffen en zijn 40 personen bij de verwerking in de productie.

Een andere fabrikant zegt, dat tijdens de harsproductie al het zuuranhydride vrijwel direct wordt omgezet in mono-esters. Er komen dan nog wel reactieve groepen in de hars voor, maar niet meer als vrij zuuranhydride. Bij dit bedrijf wordt uitsluitend gebruik gemaakt van PA (veel) en MA (weinig), dat per tankwagen in vloeibare vorm wordt aangeleverd. Bij dit bedrijf zijn in totaal vijf personen tijdens de monsternamen potentieel blootgesteld aan deze stoffen. De productie van alkydhars is een stabiele, iets afnemende markt.

Omdat alkydharsen worden geproduceerd in gesloten systemen en er in het eindproduct vrijwel geen vrij zuuranhydride meer voorkomt, bestaan de blootstellingsmomenten voornamelijk uit de aanvoer van de grondstoffen en het uitvoeren van onderhoudswerkzaamheden. Van geen van de fabrikanten zijn voor deze situaties blootstellingsgegevens beschikbaar. Ook de beschikbare hoeveelheid literatuur hierover is zeer beperkt.

In Groot-Brittannië zijn metingen gedaan naar de blootstelling aan PA, MA en TMA in drie alkydhars producerende bedrijven (Van Tongeren e.a., 1995). Daarbij werd bij het lossen van vloeibaar PA een gemiddelde blootstelling aan PA gemeten van $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=6$, $t=38$ min) in een range variërend van 6,5 tot $51,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Omgerekend naar een TGG-8 uur is dit $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, uitgaande van een 38 minuten durende blootstelling van $51,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ TMA als enige blootstellingsmoment op een dag. Wanneer wordt aangenomen dat de gehele blootstelling aan TMA slechts tien minuten duurde is het TGG-10 min $90,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bij het hanteren van zakken vast zuuranhydride en het daarmee laden van de reactor werden de blootstellingen gemeten zoals vermeld in tabel 18. De lagere concentraties gevonden voor MA zijn verklaarbaar doordat deze stof als briketten werd aangevoerd.

Tabel 18. Gemeten blootstellingsniveau's bij de productie van alkydhars (Van Tongeren e.a., 1995)

Taak	Stof	N	AM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Range ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	t (min)	TGG-8 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	TGG-10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Hanteren van vaste stof in zakken	PA	2	33,0	21,9-44,0	87,0	5,0	241,3
	TMA	1	99,7	-	6,0	1,3	59,8
	MA	1	6,9	-	30,0	0,4	20,8
Laden van reactor met de zakken	PA	8	363,9	53,8-1862,6	58,6	38,0	1825,2
	TMA	4	6340,3	150,5-20433,5	15,3	264,4	12689,9
	MA	3	17,3	10,1-28,6	13,0	0,4	20,1

N = aantal monsters

AM = rekenkundig gemiddelde blootstelling

T = gemiddelde meetduur

TGG-8 = 8-uurs tijdgewogen gemiddelde, aangenomen dat er geen blootstelling plaats vindt over het restant van de 8 uur.

TGG-10 = 10-minuten tijdgewogen gemiddelde, aangenomen dat de blootstelling slechts 10 minuten duurde.

Bij persoonsgebonden metingen in twee van de drie bedrijven werden bij onderhoudspersoneel de in tabel 19 genoemde blootstellingen aan PA vastgesteld (alle concentraties in $\mu\text{g}/\text{m}^3$):

Tabel 19. Blootstelling van onderhoudspersoneel aan PA bij de productie van alkydhars (Van Tongeren e.a., 1995)

	N	Concentratie ftalzuuranhydride ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
		AM	GM	GSD
Bedrijf 1	6	2,6	2,5	1,3
Bedrijf 2	3	3,4	2,8	2,2

Geen van de metingen lag beneden de detectielimiet. Helaas zijn de range van de resultaten, de meetduur en de tijdens de metingen uitgevoerde werkzaamheden niet bekend.

Mogelijk zullen de blootstellingsniveau's in Nederland vergelijkbaar zijn, hoewel zoveel mogelijk met gesloten systemen wordt gewerkt en er slechts een beperkt deel van de grondstoffen in zakken wordt aangevoerd (alleen TMA en THPA). Op basis van de bovenstaande metingen kan worden vastgesteld dat in een aantal gevallen, vooral bij het hanteren van zakken met zuuranhydriden en het laden van reactoren met zakken een kortdurende hoge blootstelling aan THPA kan optreden. Daarnaast herbergt de aanvoer van vaste stof in zakken en het transport daarvan per heftruck het risico in zich van beschadiging door vallen of stoten. Daarbij bestaat de mogelijkheid van korte, hoge blootstelling aan de betreffende stof. Het is onduidelijk of bij het laden van de reactor met TMA (in vaste stof containers) voldoende gesloten is om blootstelling aan deze stof volledig te voorkomen. Het aan- en afkoppelen van leidingen is een moment van blootstelling, waarbij de MAC TGG 15 min mogelijk wordt overschreden. Nader onderzoek is nodig om

met meer zekerheid een uitspraak te kunnen doen over voorkomende blootstellingsniveaus.

Bij het lossen van een tankwagen met vloeibaar PA wordt volgens bovenstaande meetgegevens van Van Tongeren zowel de MAC TGG 8 uur van 1 mg/m^3 als de MAC TGG 15 min van 2 mg/m^3 waarschijnlijk niet overschreden.

De fabrikanten duiden aan, dat waar de mogelijkheid op verhoogde blootstelling bestaat adembeschermingsmiddelen worden toegepast. Dit zou het geval zijn bij het aansluiten van slangen en het nemen van monsters.

5.2.2 Epoxyharsen

De meeste zuuranhydriden kunnen worden gebruikt als verharder of bestanddeel van epoxyharsen. Een voormalig producent van epoxyharsen laat weten, dat bij de productie van deze harsen kleine hoeveelheden niet nader gespecificeerde zuuranhydriden worden gebruikt. Bij de epoxyharsen moet onderscheid worden gemaakt in harsen die bij kamertemperatuur uitharden en harsen die thermisch uitharden. Bij de eerste soort, die veel in allerlei coatings wordt toegepast, worden geen zuuranhydriden maar vooral aminen toegepast als verharder. De verharders op basis van zuuranhydriden worden toegepast voor epoxyharsen die thermisch uitharden. Deze vinden hun toepassing bij bijvoorbeeld de productie van vezelversterkte plastics en isolatie van allerlei elektrische componenten.

5.2.2.1 Productie van epoxyharsen

Epoxyharsen bestaan uit twee componenten (de epoxyhars en de verharder) die na menging uitharden. Als verharder kunnen diverse zuuranhydriden (PA, MTHPA, HHPA en THPA) worden gebruikt. De productie van de epoxyhars is vergelijkbaar met de productie van alkydharsen, maar hiervoor worden geen zuuranhydriden gebruikt. De 'productie' van de verharder bestaat voornamelijk uit het afvullen van de productverpakking uit een grotere voorraadcontainer of -tank. Deze grootverpakking wordt geïmporteerd. Daarnaast bestaan de blootstellingsmomenten mogelijk uit de aanvoer van de grondstoffen en het uitvoeren van onderhoudswerkzaam-

heden. Er zijn geen Nederlandse gegevens over de hoogte van de blootstelling bij het afvullen van verharders.

Bij een Duitse producent van epoxyharsen, waar gemodificeerd MTHPA werd gebruikt als verharder, werden in 1995 drie persoonlijke en vijf stationaire blootstellingsmetingen verricht. De productie vond plaats in een gesloten systeem. De persoonlijke metingen gaven MTHPA concentraties van $<5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en de mediaan van de stationaire metingen was $<0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (range: $<0,5 - 26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Drexler, 1994).

Onduidelijk is in hoeverre de bovenstaande Duitse gegevens de blootstelling in de Nederlandse situatie benaderen. Het is niet bekend of verharders in Nederland in gesloten systemen worden verwerkt. Het handmatig afvullen van productverpakkingen kan niet worden uitgesloten. Afhankelijk van de wijze van afvullen van de verharder worden de werknemers blootgesteld aan potentieel hoge concentraties zuuranhydriden. Nader onderzoek is echter noodzakelijk om dit te bevestigen of te verwerpen.

5.2.2.2 Toepassing van epoxyharsen

Hoewel epoxyharsen op veel plaatsen in Nederland worden gebruikt moet voor blootstellingsmetingen een beroep worden gedaan op de buitenlandse literatuur. De meeste metingen zijn gedaan bij het met epoxyhars isoleren van elektrische componenten. Daarbij zijn twee belangrijke blootstellingsmomenten aan te wijzen: het mengen van de hars met de zuuranhydride bevattende verharder en het thermisch uitharden.

Bij Japanse condensatorfabrieken, waar MTHPA als verharder voor epoxyhars werd gebruikt, werden tussen 1993 en 1995 vier series metingen verricht op verschillende lokaties in de fabriek (Yokota e.a., 1999). De concentraties MTHPA rond de mengplaats en oven liepen uiteen van 31.2 tot $278 \mu\text{g}/\text{m}^3$ met geometrische gemiddelden van de meetseries tussen 56.8 en $68.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, waarbij tussen de twee bedrijven geen grote verschillen waren.

In een Canadese fabriek van elektromagnetische spoelen komt het epoxyhars, waarin TCPA als verharder aanwezig is, als granulaat binnen in zakken. Deze granules worden in een machine samengeperst en verhit tot 180°C. De elektromagnetische spoelen worden in een gietmachine gecoat met de hars. Voordat afzuiging van de gietmachine geplaatst was, gaven persoonlijke metingen concentraties van 10 µg/m³ tot 550 µg/m³ (18 metingen in 4 meetperiodes. Bij het samenpersen en verhitten van de granules werden concentraties gemeten van 30 µg/m³ tot 290 µg/m³, waarvan 1 persoonlijke meting van 130 µg/m³ (Liss e.a., 1993).

In een Amerikaans onderzoek werd een HHPA-concentratie gemeten van 0.6 ± 0.26 ppm als gemiddelde (±SD) van 26 metingen (Moller, 1985). Deze metingen werden gedaan in een transformatorenfabriek, rond de mixer waar vloeibaar gemaakt (verwarmd) HHPA als verharder door de epoxyhars werd gemengd. Op de overige lokaties met potentiële blootstelling aan HHPA was de concentratie ongeveer de helft van bovengenoemde waarde.

In een Zweeds onderzoek werden in een fabriek van elektrische weerstanden HHPA-concentraties in de lucht gemeten van 109 (range: 28-220) µg/m³ (n niet bekend, t= 2-4 uur) (Jönsson e.a., 1993). In een fabriek waar elektrische ontstekingsmechanismen voor benzinemotoren werden gemaakt werden HHPA-concentraties van 31 (range: 11-83) µg/m³ gemeten (n niet bekend, t = 2-4 uur).

In een Zweedse fabriek waar met epoxyhars lopen voor granaatwerpers werden gemaakt werden tijdens een ander onderzoek MTHPA-concentraties tot 150 µg/m³ gemeten (Nielsen e.a., 1996). Aantallen monsters en meetduur zijn niet bekend.

Uit de literatuur kan worden afgeleid, dat er bij toepassing van zuuranhydriden als verharder voor epoxyhars vrijwel altijd blootstelling aan het zuuranhydride optreedt. Daarbij is het gebruiksdoel van de epoxyhars van ondergeschikt belang. De blootstelling aan TCPA, HHPA en MTHPA ligt ongeveer tussen de 100 en 300 µg/m³. Deze waarden kunnen echter niet vergeleken worden met grenswaarden. Wel kan worden opgemerkt, dat in de bovengenoemde onderzoeken een aantal gevallen van sensibilisatie van de luchtwegen werd waargenomen.

In een onderzoek van Yokota (1999) werd een associatie aangetoond tussen gerapporteerde MTHPA-concentraties van circa 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en het optreden van sensibilisatie.

Epoxyharsen worden in Nederland waarschijnlijk op grote schaal toegepast. Vanwege de grote verscheidenheid van toepassingen kan moeilijk een inschatting gemaakt worden van de blootgestelde populatie. Er wordt van uit gegaan dat dit een grote groep werknemers zal zijn.

5.2.3 Onverzadigde polyesterharsen

Onverzadigde polyesters zijn macromoleculen met een polyester ketenstructuur die gemaakt worden door interactie van onverzadigde zuren of anhydriden en polyhydro-alcoholen. Oplossingen van deze macromoleculen in vinylmonomeren (zoals styreen) worden polyester harsen genoemd (Patty's industrial hygiene, 1989). PA en MA kunnen worden gebruikt voor de synthese van onverzadigde polyesters. In 1978 werd in de VS 55% van al het geproduceerde MA voor deze toepassing gebruikt. Gezien de toename in het gebruik van polyesterharsen gedurende de afgelopen twintig jaar, wordt verwacht dat dit voor MA nog altijd de meest grootschalige toepassing zal zijn.

Het productieproces is vergelijkbaar met de synthese van alkydharsen. De grondstoffen worden in een reactievat geladen en verhit tot ongeveer 200°C waarbij het zuuranhydride in de initiële fase van het proces wordt omgezet. Deze syntheses van alkyd- en polyesterharsen vinden vaak in hetzelfde bedrijf plaats en ook de blootstelling zal vergelijkbaar zijn met die bij de synthese van alkydharsen. Onverzadigde polyesterharsen bevatten nog reactieve groepen, maar geen ongebonden zuuranhydride. Nederlandse blootstellingsgegevens zijn niet voorhanden.

De hoogte van de blootstelling lijkt, evenals bij alkydharsproductie, vooral af te hangen van de wijze waarop de reactor wordt geladen. In een Zweeds onderzoek werden in twee bedrijven hoge concentraties PA gemeten tijdens het vullen van de

reactor met PA in vaste vorm vanuit zakken (Nielsen e.a., 1988). Deze staan weergegeven in tabel 20.

Tabel 20. Concentraties ftaalzuuranhydride bij het legen van zakken in een reactor (Nielsen e.a., 1988)

	N	Totale meetduur (uur)	Concentratie PA in mg/m ³	
			TGG	Range *
Bedrijf 1	6	1,9	6,1	1,8 - 14,9
Bedrijf 2	18	6,0	6,8	1,5 - 17,4

* Afzonderlijke monsternametijden liggen tussen 6 en 36 minuten

Deze metingen laten een forse overschrijding van de MAC TGG-8 uur waarde zien. Tijdens de overige werkzaamheden werd echter geen PA aangetoond (TGG <0.1 mg/m³). In Nederland wordt, behoudens in onderzoeksreactoren, voor zover bekend geen PA in zakken aangevoerd. Voor MA en andere, minder gebruikte, zuuranhydriden is dit echter wel het geval. Er moet daarom rekening worden gehouden met mogelijk kortdurende hoge blootstellingen, voor MA wellicht tot boven de MAC-TGG 15 min. van 40 µg/m³, afhankelijk van de vorm waarin het MA wordt aangevoerd (al dan niet in vaste stof containers of als briketten) en de wijze waarop het wordt toegevoegd aan de reactor (handmatig of geautomatiseerd).

Het aantal bedrijven dat onverzadigde polyesters produceert is niet bekend. Dit aantal is kleiner dan het aantal bedrijven dat alkydharsen produceert, maar een goede schatting kan niet worden gemaakt. Naar verwachting worden enige tientallen mensen aan zuuranhydriden blootgesteld.

Bij de toepassing van onverzadigde polyesters kan slechts in zeer beperkte mate blootstelling aan zuuranhydriden optreden omdat deze niet of nauwelijks in vrije vorm aanwezig is in de hars. Onverzadigde polyesterharsen worden vooral gebruikt in de vezelversterkte plastics industrie, voor de vervaardiging van boten, pijpleidingen en opslagtanks.

5.3 Synthese van ftalaatweekmakers

PA vormt, samen met een aantal alcoholen, de grondstof voor ftalaten, die worden gebruikt als weekmaker in de kunststofindustrie. De productie van deze stof vindt altijd plaats bij een chemisch bedrijf, nooit bij de kunststofproducent. Dit gebeurt in Nederland op slechts één lokatie, waarbij al het benodigde PA op het bedrijf zelf (eveneens de enige productielokatie van PA in Nederland) wordt geproduceerd. Het PA wordt via een geheel gesloten leidingsysteem vanaf de productieafdeling aangevoerd. In het eindproduct is het PA voor 100% omgezet in ftalaates-ters. Mogelijke blootstellingsmomenten zijn monstername (2 personen), klein onderhoud (2 personen) en groot onderhoud eens per 4 jaar (5 personen voor reiniging van de installatie). In alle gevallen waar blootstelling aan PA mogelijk is wordt volgens de producent 'conform de voorschriften' gebruik gemaakt van adembescherming, handschoenen en indien noodzakelijk chemicaliëndichte kleding.

Een goede inschatting van de hoogte van de blootstelling bij onderhoudswerkzaamheden en monstername kan, door het ontbreken van meetresultaten, niet worden gemaakt. Het aantal blootstellingsmomenten bij onderhoudswerkzaamheden is echter beperkt en het gebruik van de benodigde beschermingsmiddelen zal de feitelijke blootstelling verlagen.

5.4 Synthese van farmaceutische producten

PA wordt gebruikt voor de synthese van minimaal drie farmaceutische producten: thalidomide (CAS 50-35-1, o.a. immunomodulator, sedativum), ftalylsulfathiazol (CAS 85-73-4, een antibioticum) en fenolftaleïne (CAS 77-09-8, laxeermiddel). Ook van MA worden, niet nader gespecificeerde, geneesmiddelen geproduceerd. Over de productie van deze stoffen in Nederland zijn geen gegevens voorhanden. Thalidomide, ook wel bekend als softenon, wordt vanwege zijn teratogene eigenschappen nauwelijks meer in Nederland gebruikt en daardoor ook in veel mindere mate geproduceerd. Het middel wordt vanwege andere eigenschappen nog wel in ontwikkelingslanden gebruikt.

Een kleine producent van niet nader gespecificeerde farmaceutische grondstoffen geeft aan PA als een van de grondstoffen voor syntheses te gebruiken. Volgens de producent blijkt uit blootstellingsmetingen dat de blootstelling tijdens de productie ver beneden de MAC blijft.

Een grotere producent van farmaceutische grondstoffen en producten geeft aan zowel PA als MA te gebruiken bij een aantal niet gespecificeerde syntheses. Aangegeven wordt dat het gebruik van deze twee anhydriden op jaarbasis in de orde van grootte van 10 tot 50 kg ligt. Waarschijnlijk zijn 5 en maximaal ongeveer 20 werknemers in dit bedrijf bij de productie betrokken zijn bij het afwegen van de zuuranhydriden en het uitvoeren van de syntheses. In dit bedrijf zijn geen blootstellingsmetingen verricht. De beheersmaatregelen en procedures worden door de producent verondersteld afdoende te zijn om blootstelling boven de MAC waarden te voorkomen, vanwege het feit dat ook meer toxische stoffen volgens deze procedures worden verwerkt. Zo wordt bijvoorbeeld bij monsternamen van de grondstoffen in een gecompartmenteerde ruimte met een puntafzuiging gewerkt. Deze ruimte is goed geventileerd en staat op onderdruk ten opzichte van de rest van het magazijn. De medewerker draagt handschoenen, een stofmasker en een veiligheidsbril.

Over het gebruik van zuuranhydriden door de Nederlandse farmaceutische industrie zijn weinig gegevens beschikbaar. Verondersteld wordt dat binnen deze bedrijfstak zeer behoedzaam met blootstellingsrisico's wordt omgegaan en dat het niveau van beheersmaatregelen en werkprocedures dusdanig is dat blootstelling redelijk effectief voorkomen kan worden. Op basis van bovenstaande informatie wordt de kans op overschrijding van de MAC waarden voor PA en MA laag ingeschat.

In 1996 waren er 13 bedrijven die zich bezig hielden met de vervaardiging van farmaceutische grondstoffen en 200 met de vervaardiging van farmaceutische producten (CBS, 1996). Van de bedrijven die farmaceutische producten vervaardigen is het echter waarschijnlijk dat het merendeel geen syntheses uitvoert en de werknemers dus niet in aanraking kunnen komen met zuuranhydriden. De blootgestelde populatie in de 13 bedrijven wordt geschat op 260 werknemers, waarbij per bedrijf uitgegaan wordt van maximaal 20 potentieel blootgestelde werknemers.

5.5 Overige toepassingen

Van de hieronder genoemde toepassingen is weinig bekend. Nederlandse blootstellingsgegevens zijn niet voorhanden. De hoeveelheid internationale literatuur over deze toepassingen is bijzonder beperkt en blootstellingsgegevens ontbreken veelal. Wanneer deze toepassingen in Nederland plaatsvinden, gaat het in de meeste gevallen slechts om een beperkt gebruik van zuuranhydriden. Het zuuranhydride wordt veelal gebruikt ter synthese van een ander product.

5.5.1 Brandvertrager

Van TCPA is bekend, dat het kan worden gebruikt in onverzadigde polyesters, waarvoor een lage brandwerendheid efficiency vereist is. Het TCPA reageert hierbij met het polymeer en wordt volledig opgenomen in de ketenstructuur. Het is

in het vervaardigde polyester niet meer als ongebonden zuuranhydride aanwezig. Het is niet het zuuranhydride dat voor de brandwerende eigenschappen zorgt, maar het verhoogt de binding van halogenen in het polymeer die de brandwerende eigenschappen geven aan het eindproduct (Patty's industrial hygiene, 1989). Bij de productie van deze polymeren wordt een blootstelling verwacht die vergelijkbaar is met de blootstelling aan andere zuuranhydriden die worden gebruikt bij de synthese van onverzadigde polyesters (zie § 5.2.3). Indien het TCPA als vaste stof (in poedervorm of granules) wordt aangeleverd, moet daarom rekening worden gehouden met mogelijk kortdurende hoge blootstellingen tijdens het hanteren van zakken en het laden van de reactor.

Verschillende zuuranhydriden kunnen als brandvertrager toegevoegd worden aan synthetische schuimen. Volgens een aantal brandbeveiligingsbedrijven worden in Nederland geen zuuranhydriden toegevoegd aan brandwerende opgeschuimde afdichtingen. Hiervoor worden andere stoffen met brandwerende eigenschappen gebruikt, zoals chloorverbindingen en antimoontrioxide. Waarschijnlijk worden zuuranhydrides op vergelijkbare wijze als bij de productie van onverzadigde polyesters toegevoegd om de brandwerendheid van kant en klaar verwerkbare schuimplaten te verhogen. Het zuuranhydride is dan niet meer als zodanig in het eindproduct aanwezig. Het is onbekend of in Nederland brandwerend schuim wordt geproduceerd waarbij zuuranhydriden worden toegevoegd. Daarom zijn ook geen blootstellingsgegevens beschikbaar en kan geen inschatting worden gemaakt van de blootgestelde populatie

Daarnaast zijn HA, PA en MA grondstoffen voor de productie van een synthetische brandvertrager. TBPA (tetrabromoftaalzuuranhydride) is een veelgebruikte brandvertrager in onverzadigde polyesters en wordt geproduceerd door bromering van PA. Tevens is TBPA een precursor voor brandvertragers die in polymeersystemen en polyurethaanschuimen worden gebruikt.

Omdat niet bekend is of in Nederland synthetische brandvertragers geproduceerd worden, zijn er geen Nederlandse blootstellingsgegevens voorhanden. Van de met HA gemaakte brandvertrager is uit de literatuur (Rosenman e.a., 1987) bekend, dat

deze in een batchproces wordt geproduceerd. Het belangrijkste blootstellingsmoment daarbij is het legen van circa 50 25-kg zakken in een voorraadtank. Daarbij droeg de werknemer die de zakken leegde een wegwerpoverall, veiligheidsbril, verse-luchtmasker, helm en laarzen. Na het legen van de zakken werd verplicht gedoucht en werd een schone overall aangetrokken. Van dit Amerikaanse voorbeeld is bekend, dat de blootstelling, volgens niet nader gespecificeerde metingen van het productiebedrijf, beneden de detectielimiet van $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lag.

Bij vergelijkbare werkzaamheden in de alkydharsproductie (§ 5.2.1) blijkt echter dat de blootstelling hoger kan zijn. Het legen van zakken geeft in deze branche een blootstelling tot ongeveer $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ (Van Tongeren e.a., 1995; zie ook tabel 20). Waarschijnlijk afhankelijk van de toegepaste beheersmaatregelen lijkt de blootstelling dus behoorlijk te kunnen variëren.

5.5.2 Synthese van bestrijdingsmiddelen

PA wordt gebruikt voor de synthese van onder andere het agrarisch fungicide Phaltan (CAS 133-07-3, N-(Trichloor methylthio)ftalimide), de insecticiden dibutylftalaat (CAS 84-74-2), ftalofos (phosmet, CAS 732-11-6) en fenylftalaanzuur (CAS 4727-29-1), dat gebruikt wordt ter verhoging van de vruchtvorming van gewassen. TCPA wordt gebruikt voor de synthese van het fungicide tetrachloorftalide (CAS 27355-22-2). THPA wordt gebruikt voor de synthese van het insecticide tetramethrin (CAS 7696-12-0). Van MA is bekend, dat het onder andere gebruikt wordt bij de synthese van het insecticiden malathion (CAS 121-75-5) en de plantengroeiregulator maleïne hydrazide (CAS 10071-13-3 / 123-33-1) en het daarbij behorende kaliumzout (CAS 51542-52-0).

Het is niet bekend of en welke zuuranhydriden in Nederland worden gebruikt bij de productie van bestrijdingsmiddelen en op welke wijze deze worden aangevoerd en verwerkt. In 1996 waren er in totaal 30 bedrijven die zich bezig hielden met de vervaardiging van landbouwchemicaliën (waaronder bestrijdingsmiddelen), waarvan 21 bedrijven met minder dan 50 werknemers (CBS, 1996). Een aantal grote

chemische bedrijven geeft aan dat zij hun productie van bestrijdingsmiddelen naar het buitenland hebben verplaatst. Zij geven aan dat er waarschijnlijk in Nederland nog een tiental bedrijven zijn die bestrijdingsmiddelen produceren. Het is onbekend hoeveel van deze bedrijven zuuranhydriden gebruiken voor de synthese van bestrijdingsmiddelen en hoeveel werknemers hierdoor blootgesteld kunnen worden aan deze stoffen. Het aantal blootgestelde werknemers wordt geschat op enkele tientallen. Omdat er evenmin in de literatuur blootstellingsstudies zijn gevonden, is het onmogelijk de hoogte van de blootstelling te schatten. Ook is niet bekend of er in de eindproducten nog zuuranhydriden voorkomen.

5.5.3 Synthese van kleurstoffen

PA wordt ingezet bij de synthese van basische, zure mordante, vat en solvent kleurstoffen en pigmenten. Ook andere zuuranhydriden kunnen worden gebruikt voor de synthese van uitsluitend organische kleurstoffen. In Nederland wordt PA gebruikt bij de synthese van een aantal wateroplosbare kleurstoffen waaronder 'Pigment Blue 15', Rhodamine B, 'Basic Red 1', 'Acid Red 87', 'Acid Red 92', Quinoline Yellow en Fluoresceine. Niet bekend is of ook andere dan bovengenoemde kleurstoffen in Nederland geproduceerd worden. In Nederland bestaan maximaal 3 producenten van organische kleurstoffen, waarvan twee bedrijven samen rond de 100 werknemers hebben. Verwacht wordt dat maximaal een derde deel van deze werknemers mogelijk regelmatig blootgesteld kunnen worden aan zuuranhydriden. Daarom wordt de potentieel blootgestelde populatie in Nederland geschat op ongeveer 90 werknemers.

Literatuurvermeldingen over dit toepassingsgebied ontbreken. Verder is onbekend of er in de eindproducten nog lage concentraties zuuranhydriden voorkomen. Een blootstellingsschatting kan daarom niet worden gemaakt.

5.5.4 Productie van drukinkt

PA en TMA worden gebruikt in enkele drukinkten voor zeer specifieke toepassing-en. Eén bekende toepassing die in Nederland wordt gebezigd, is het vervaardigen van inkt voor het bedrukken van vinyl vloerbedekking. De blootstellingsmomenten daarbij zijn de opslag van de zakken TMA, de monsternamen daaruit en het aanmaken van de inkt. Bij aanlevering wordt er één monster genomen van de geleverde partij, die vervolgens wordt opgeslagen in een aparte ruimte. Vervolgens wordt er steeds één zak vervoerd naar een zuurkast in het laboratorium, alwaar de inkt wordt gemaakt. Nederlandse blootstellingsgegevens zijn niet bekend. Voor deze toepassing werden in de literatuur blootstellingen aan TMA gevonden van 3.3 tot 33.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, gemeten in Groot Brittannië in 1992 (Barker e.a., 1998). Deze situatie is echter niet geheel vergelijkbaar, omdat daarbij niet in een zuurkast werd gewerkt.

Van Tongeren e.a. (1995) geeft enkele typische blootstellingen voor verschillende functies (tabel 21). Vooral de personen die direct met het mixen van de inkt of het bedrukken van het tapijt zijn betrokken blijken aan TMA te worden blootgesteld. Het belangrijkste blootstellingsmoment blijkt het laden van het TMA en het laden van de machine met de inkt te zijn (tabel 22). Dit zijn kortdurende handelingen, waarbij de blootstelling aan TMA de bestuurlijke grenswaarde van 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (TGG-15 min.) overschrijdt.

Tabel 21. *Functiespecifieke blootstelling aan TMA in een tapijtfabriek (Van Tongeren e.a., 1995)*

	N	AM $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GM $\mu\text{g}/\text{m}^3$	GSD	% < LOD
Bedrukker	16	31,2	8,3	5,3	6
Inkt mixer	8	15,4	11,2	2,5	0

	N	AM µg/m³	GM µg/m³	GSD	% < LOD
Pilot plant operator	8	3,6	1,6	3,8	50
Op- en afroller tapijt	10	21,8	9,4	3,7	0
tapijtverwerkingsoperator	4	5,2	2,5	3,7	0

%<LOD = percentage van monsters beneden detectielimiet

Tabel 22. *Taakspecifieke blootstelling aan TMA in een tapijtfabriek (Van Tongeren e.a., 1995)*

	N	AM µg/m³	Range µg/m³	t min.	TGG-8 µg/m³	TGG-10 µg/m³
Hanteren van zakken	1	99,7	-	6,0	1,3	59,8
Laden TMA	4	6340,3	150,5 - 20433,5	15,3	264,4	12689,9
Monstername	2	4,1	2,5 - 5,7	65,7	0,3	20,1
Reinigen werkplek	1	60,2	-	44,0	5,5	264,8
Mengen batch	2	34,0	16,2 - 51,7	21,5	1,0	47,3
Mengen inkten	3	19,9	14,6 - 26,8	50,7	2,1	2,9
Laden inkten	2	25,0	17,1 - 33,0	26,5	1,2	56,4
Bedrukken tapijt	2	12,3	5,0 - 19,7	135,5	2,2	104,3
Reinigen materiaal	2	14,3	11,1 - 17,5	26,3	0,4	27,5

%<LOD: percentage van monsters beneden detectielimiet

TGG-8: Tijdgewogen gemiddelde over 8 uur, waarbij wordt aangenomen, dat gedurende de rest van de acht uur geen verdere blootstelling plaatsvindt.

TGG-10: Tijdgewogen gemiddelde over 10 minuten, waarbij wordt aangenomen dat de blootstelling slechts 10 minuten duurde

Een blootstellingsschatting voor de Nederlandse situatie is moeilijk te maken omdat de hoogte van de blootstelling sterk afhankelijk is van de hygiëne wat betreft de zuurkasten. Naar verwachting zal de blootstelling tijdens het aanmaken van de inkt door het gebruik van een zuurkast lager zijn dan de in de literatuur gevonden waarden. Het valt echter niet uit te sluiten dat desondanks de bestuurlijke grenswaarde van 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (TGG 15 min.) wordt overschreden. Overschrijding van deze grenswaarde lijkt eveneens mogelijk te zijn bij het laden van de inkt.

Bij de productie van drukinkten worden in twee bedrijven waar verend vinyl wordt geproduceerd circa 16 personen (6 laboranten en naar schatting 10 productiemedewerkers) regelmatig blootgesteld aan lage concentraties TMA. Personen die zich bezig houden met het aanmaken en laden van de inkt worden met mogelijk kortdurend aan hoge concentraties TMA blootgesteld.

5.5.5 Productie van kunststoffen en rubber

Verschillende zuuranhydriden, waaronder in ieder geval PA, MTHPA, MA, PMA en TMA kunnen worden gebruikt voor copolymerisatiereacties in de kunststoffen- en rubberindustrie. Deze stoffen zijn geen hoofdbestanddeel van de polymeren, maar kunnen in beperkte mate worden toegevoegd.

5.5.5.1 Productie van kunststoffen

Nederlandse gegevens over toepassing van en blootstelling aan zuuranhydriden in de kunststoffenbranche zijn niet voorhanden. Alle in de literatuur genoemde blootstellingen hebben betrekking op de productie van vezelversterkte plastics op basis van epoxyhars (Åkesson, 1995). (Zie § 5.2.2.2 voor de betreffende blootstellingsniveau's.)

Een andere mogelijkheid om blootgesteld te worden aan zuuranhydriden is bij het gebruik van ftalaatweekmakers. Deze bevatten geen zuuranhydride, maar bij verhitting vindt ontleding plaats en komt onder andere PA vrij (Vainiotalo e.a., 1990). Vainiotalo geeft een overzicht van metingen bij zes procesmethoden in

verschillende PVC-producerende bedrijven in Finland. De gemeten concentraties PA bij de verschillende procesmethoden staan vermeld in tabel 23.

Tabel 23. *Ruimteconcentraties PA in de PVC-verwerkende industrie (Vainiotalo, 1990)*

Procesmethode	PA concentratie AM, SD in ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Procestemp. ($^{\circ}\text{C}$)	Aantal metingen
Extrusie	0.3 ± 0.5	150-195	16
Glansmachine	0.2 ± 0.1	130-200	8
Lassen	5.0 ± 2.0	400	4
Thermovormen	0.1 ± 0.05	120-130	2
Injectievormen	<0.02	180-190	2
Strijkcoaten	1.2 ± 0.2	160-205	4

Gezien de veelheid van processen en procestemperaturen en het wijdverbreide gebruik van ftalaatesters lijken bovenvermelde concentraties op veel plaatsen in Nederland voor te kunnen komen. Het is echter niet uitgesloten dat ook hogere concentraties voor kunnen komen.

In Nederland zijn in de kunststoffenindustrie ruim 27.000 mensen werkzaam in bijna 1000 bedrijven (Centraal Bureau voor de Statistiek, 1996). Daarvan wordt een zeer beperkt deel mogelijk blootgesteld aan zuuranhydriden die worden gebruikt voor copolymerisatiereacties. Het is echter niet bekend hoeveel bedrijven van zuuranhydriden gebruik maken: een aantal kunststoffabrikanten werd benaderd en allen gaven aan deze stoffen niet te gebruiken. Er wordt daarom aangenomen, dat het om niet meer dan enige tientallen (aanname: 50) personen gaat, waarbij de blootstellingsniveau's echter niet bekend zijn.

Daarnaast worden werknemers in bedrijven waar plastics met ftalaatweekmakers (zacht PVC) worden verwerkt mogelijk blootgesteld aan onbekende concentraties PA. Bij deze groep, die naar verwachting uit enige honderden (aanslag: 200) personen bestaat, is waarschijnlijk sprake van regelmatige blootstelling.

5.5.5.2 Productie van rubber

PA kan als vertrager worden gebruikt in de rubberindustrie. Over het gebruik van zuuranhydriden in de rubberindustrie (27 bedrijven, circa 3800 werknemers, bron: CBS 1996) zijn geen concrete gegevens voorhanden. In het verleden is door de Landbouwwuniversiteit blootstellingsonderzoek verricht in een groot deel van de Nederlandse rubberindustrie (13 bedrijven, totale onderzoekspopulatie 1200 personen). In geen van de onderzochte bedrijven was zuuranhydride aanwezig (R. Vermeulen, persoonlijke mededeling). Het lijkt daarom aannemelijk, dat zuuranhydriden in Nederland niet in de rubberindustrie worden gebruikt.

5.5.6 Synthese van vitamine E

PA kan worden gebruikt bij de synthese van vitamine E. Navraag bij een aantal producenten van vitaminen en/of vitaminepreparaten wijst echter uit dat dit een toepassing is die niet in Nederland wordt uitgevoerd.

5.5.7 Synthese van primaire aminen

PA kan als grondstof worden gebruikt bij de synthese van primaire aminen. Dit is echter een zeer grote groep van stoffen waarvan de omschrijving te algemeen is om na te gaan of deze in Nederland geproduceerd worden en bij welke aminen ftaalzuuranhydride gebruikt wordt.

5.5.8 Overige syntheses

Alle genoemde zuuranhydriden kunnen worden gebruikt voor de synthese van een veelheid van stoffen. Zo kunnen van MA naast de al genoemde stoffen onder andere mono- of diamiden, THPA, fumaarzuur, maleïnezuur, mono- en dialkylma-

leaten en fosforanylidenen worden geproduceerd. Voor deze en veel andere synthesesproducten van zuuranhydriden geldt, dat het om zeer specifieke stoffen gaat, die waarschijnlijk op bescheiden schaal en op slechts een beperkt aantal lokaties worden geproduceerd. Vaak komen deze stoffen voor als intermediair in een proces. Over de in Nederland voorkomende toepassingen en de schaal van deze syntheses zijn daarom geen gegevens bekend.

Vanwege de vele mogelijke processen en de naar verwachting beperkte omvang en aanwezigheid daarvan in Nederland is deze groep binnen het kader van dit onderzoek buiten beschouwing gelaten.

5.6 Samenvattend overzicht

In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de kennis over de omvang van de aan zuuranhydriden blootgestelde subpopulaties. Tabel 24 geeft een samenvatting van de in eerdere gedeelten van dit hoofdstuk vermelde gegevens, zonder toevoeging van nieuwe informatie. De genoemde aantallen zijn slechts indicatief en uit het overzicht blijkt, dat de informatie over blootstelling aan zuuranhydriden (zowel blootstellingsniveau als populatie-omvang) in de meeste gevallen zeer beperkt is. Voor meer gedetailleerde informatie wordt verwezen naar de tekst in de voorgaande paragrafen.

Tabel 24. *Indicatief overzicht van de in Nederland potentieel aan zuuranhydriden blootgestelde populaties*

Toepassing + (branche)	Geschatte blootgestelde populatie			Zekerheid van de vermel- de gegevens	
	Totaal	waarvan met risico op overschrijding MAC			
		incidenteel	regelmatig	blootst. niveau	populatie omvang
Productie (basischemie)	9	9	0	++	++
Synthese van alkyd- en fenol- harsen (basischemie)	250*	250*	0	+	--
Productie van epoxyharsen (basischemie)	250*	??	??	--	--
Toepassing van epoxyharsen (elektronica-industrie, coating-, schilder- en repara- tiebedrijven, vloerenleggers, e.a.)	??	??	??	--	--
Synthese onverzadigde poly- esters (chemie)	50	50	??	-	--
Synthese ftalaatweekmakers (chemie)	9	??	??	--	++

Toepassing + (branche)	Geschatte blootgestelde populatie			Zekerheid van de vermel- de gegevens	
	Totaal	waarvan met risico op overschrijding MAC			
		incidenteel	regelmatig	blootst. niveau	populatie omvang
Farmaceutische industrie <i>(chemie: farmaceutische in- dustrie)</i>	260	??	0	+	+
Overige toepassingen					
Synthese brandvertrager <i>(chemie, rubber- en kunststofindustrie)</i>	??	??	??	--	--
Synthese bestrijdings- middelen <i>(chemie)</i>	50	??	??	--	+
Synthese organische kleurstoffen <i>(fijnchemie)</i>	90	??	??	--	+
Productie drukinkten <i>(tapijtindustrie)</i>	16	12	4	+	++
Productie kunststof <i>(rubber- en kunststofin- dustrie)</i>	250	??	??	--	--
Productie rubber <i>(rubber- en kunststofin- dustrie)</i>	0	0	0	+	+

Toepassing + (branche)	Geschatte blootgestelde populatie			Zekerheid van de vermel- de gegevens	
	Totaal	waarvan met risico op overschrijding MAC			
		incidenteel	regelmatig	blootst. niveau	populatie omvang
Synthese primaire ami- nen (chemie: basis- en fijn- chemie)	??	??	??	--	--
overige syntheses (o.a. fijnchemie)	??	??	??	--	--
Totaal Zuuranhydriden:	>1000	>350	??	n.v.t.	n.v.t.

* Blootgestelde populatie bij productie van alkyd-, fenol- en epoxyharsen samen is 250. Aangenomen wordt dat in deze groepen grote overlap zit.

Toelichting bij tabel:

Blootgestelde populatie:

Totaal = totale omvang populatie met enige potentiële blootstelling;

Regelmatig / incidenteel = omvang van de deelpopulatie die regelmatig (vrijwel dagelijks) dan wel incidenteel (minder vaak) het risico loopt potentieel te worden blootgesteld aan concentraties boven de MAC.

‘??’ = onduidelijk/niet bekend.

Zekerheid van de vermelde gegevens:

++: vrijwel zeker -: onzeker
+: redelijke zekerheid --: zeer onzeker

De genoemde aantallen zijn slechts indicatief. Voor meer gedetailleerde informatie wordt verwezen naar de tekst in de voorgaande paragrafen.

6. Risicofactoren voor de ontwikkeling van Allergisch beroepsastma

6.1 Algemeen

Er worden verschillende factoren gerapporteerd die het ontwikkelen van beroepsastma kunnen beïnvloeden. Dit zijn factoren die te maken hebben met de aard van de blootstelling maar ook persoonsgebonden factoren zoals gedrags- of genetische factoren. Factoren die samenhangen met de blootstelling zijn, bijvoorbeeld het chemische type van het agens, de reactiviteit van het agens, het productie- of verwerkingsproces, de concentratie en de duur van de blootstelling.

Genetische factoren die van invloed kunnen zijn op het ontwikkelen van astma zijn atopie en genetische markers op bepaalde chromosomen. Roken is een gedragsfactor die een rol kan spelen bij het ontstaan van beroepsastma. De invloed van de verschillende factoren op het ontwikkelen van beroepsastma verschilt per specifiek agens.

6.2 Diisocyanaten

Diisocyanaten zijn irriterend voor de slijmvliezen, ogen, en longen en kunnen luchtwegaandoeningen zoals luchtwegobstructie, astma, RADS (reactive airways dysfunction syndrome), longontsteking, chemische bronchitis en longoedeem veroorzaken (Kennedy and Brown, 1992). Diisocyanaten worden de laatste jaren steeds meer gezien als een van de belangrijkste veroorzakers van beroepsastma. Een aantal diisocyanaten kan naast luchtwegklachten ook huideffecten veroorzaken zoals werkgerelateerde dermatitis. Zowel gevallen van irriterende contact dermatitis als allergische contact dermatitis worden gerapporteerd. In dierstudies is het ontstaan van sensibilisatie en luchtwegreacties na een louter dermale blootstel-

ling aan diisocyanaten aangetoond (Scheerens e.a., 1996, 1996a, 1999; Rattray, 1994). Het is echter nog onduidelijk of dit ook voor dermale blootstelling aan diisocyanaten van de mens geldt.

Bij slechts 10 tot 30 % van de mensen met beroepsastma door diisocyanaten kan specifiek IgE worden aangetoond (Bernstein, 1996; Butcher e.a., 1993; Chan-Yeung e.a., 1994). Er lijkt dus geen verband te zijn tussen de aanwezigheid van specifieke IgE antilichamen en het voorkomen van beroepsastma door diisocyanaten.

6.2.1 Blootstellingsfactoren

Op basis van huidige literatuur lijken blootstellingsfactoren, meer dan gedrags- en genetische factoren, een rol te spelen bij de ontwikkeling van beroepsastma door blootstelling aan diisocyanaten. De invloed van het soort isocyanaat, het verwerkingsproces, de hoogte van de blootstelling, de duur en het patroon van de blootstelling is in meerdere artikelen beschreven.

6.2.1.1 Type isocyanaat

De isocyanaten zijn onder te verdelen in monomeren en prepolymeren, waaronder oligomeren (zie ook §3.2.2). De kans op blootstelling aan isocyanaatdamp wordt vooral bepaald door het gegeven of er gewerkt wordt met een monomeer of een prepolymeer. Deze kans is door het lagere molecuulgewicht, en de daarmee samenhangende verhoogde dampdruk het grootst voor de monomeren. De overige isocyanaten zullen veel minder snel verdampen. Voor de kans op (directe) huidblootstelling maakt dit overigens niet uit. Ook binnen de groep van monomeren zijn er grote verschillen in dampdruk. De dampdruk, en daarmee de kans op blootstelling, is voor TDI en HDI veel hoger dan voor de overige monomeren.

Ook voor wat betreft het sensibiliserend vermogen zijn de verschillen het grootst tussen de monomeren en prepolymeren. Een monomeer isocyanaat beschikt over

twee reactieve NCO-groepen per molecuul. Het zijn vooral deze reactieve groepen die verantwoordelijk zijn voor het sensibiliserend vermogen. (Bernstein, 1996)

Bij prepolymeren is sprake van één of meer monomeren die met elkaar of met een andere stof hebben gereageerd. Hierdoor is een deel van deze reactieve groepen niet meer beschikbaar. Het sensibiliserend vermogen is daardoor voor de monomeren groter dan voor de overige typen isocyaanaat.

Voor de verschillende monomeren is het sensibiliserend vermogen vergelijkbaar. Voor de verschillende prepolymeren is het sensibiliserend vermogen afhankelijk van het aantal vrije NCO-groepen. Dit kan per prepolymeer verschillen. Overigens bevatten prepolymeren om technische redenen nog altijd een klein percentage monomeer. Ook kan een aantal typen prepolymeer door verhitting ontleden, waarbij dan opnieuw het monomeer vrijkomt.

6.2.1.2 Verwerkingsproces

Naast het type diisocyaanaat is het industriële proces of de specifieke toepassing waarvoor het diisocyaanaat wordt gebruikt van belang. TDI en HDI zijn vluchtig bij kamertemperatuur terwijl MDI pas vluchtig wordt na verhitting tot ten minste 60°C. In het verleden werden in het bijzonder de vluchtiger monomere diisocyanaten als TDI en HDI geassocieerd met ademhalingsproblemen. In veel bedrijfstakken zijn deze stoffen daarom de afgelopen jaren vervangen door MDI of polyisocyanaten met een lagere dampspanning om de blootstelling te reduceren. Dit heeft echter alleen effect bij processen waarbij geen verhitting of verneveling plaatsvindt. Bij verfspuiten, waarbij TDI, HDI en MDI deeltjes worden verneveld worden ondanks het gebruik van ademhalingsbescherming relatief hoge percentages beroepsastma gerapporteerd (Brooks, 1995). In een onderzoek werd zelfs aangetoond dat bij autospuiters die werden blootgesteld aan polyisocyanaten vaker astma werd gerapporteerd dan autospuiters blootgesteld aan isomerische diisocyanaten (Sequin e.a., 1987).

In metaalgietrierijen waar MDI wordt verhit tot ruim boven de 60°C wordt eveneens relatief vaak beroepsastma geconstateerd. Andere potentieel gevaarlijke werkzaamheden, zijn werkzaamheden waarbij een grote concentratie diisocyaanaat deeltjes in de lucht worden gebracht zoals bij het schuren, zagen, en slijpen van isocyaanaathoudende producten. Een voorbeeld hiervan is polyurethaanschuim dat nog niet geheel uitgehard is en daardoor nog reactieve NCO-groepen bevat. Verder wordt TDI-astma vaker gerapporteerd bij de productie van polyurethaan dan bij de TDI-productie. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat de TDI-productie in een geheel gesloten systeem plaatsvindt en de polyurethaanproductie tot voor kort in een veel opener proces plaatsvond (Brooks, 1995).

6.2.1.3 Hoogte van de blootstelling

In diverse studies is een verband aangetoond tussen de hoogte van de blootstelling en het vóórkomen van beroepsastma. Er is echter geen eenduidigheid over de hoeveelheid diisocyaanaat blootstelling die nodig is om beroepsastma te veroorzaken. Mogelijk zijn de MAC van TDI van 5 ppb ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) en de TLV van 20 ppb ($160 \mu\text{g}/\text{m}^3$) niet laag genoeg om sensibilisatie in alle gevallen te voorkomen. Als een werknemer eenmaal gesensibiliseerd is en astmatische symptomen heeft, kunnen deze symptomen optreden bij zeer lage concentraties, zelfs bij een kortduurende blootstelling lager dan 1 ppb ($8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), (Mapp e.a., 1999).

In een polyurethaanfabriek die speciaal is ontworpen om de blootstellingsniveau's van MDI lager dan $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ te kunnen houden en waar met behulp van een monitoringsprogramma de blootstellingsniveau's continu wordt gescreend, werden ondanks dat geen overschrijding van het blootstellingsniveau van $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ werd geobserveerd, gevallen van diisocyaanaat-astma geconstateerd (Bernstein e.a., 1993). Uit het onderzoek wordt niet duidelijk of het blootstellingsniveau van $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als te hoog moet worden beschouwd, of dat dit blootstellingsniveau waarschijnlijk ongemerkt toch overschreden is.

In een onderzoek in Canada naar de relatie tussen blootstellingsniveau's en diisocyanaat-beroepsastma werd aangetoond dat er in fabrieken met beroepsastma-gevallen hogere diisocyanaat blootstellingsniveau's voorkomen dan in bedrijven zonder astma gevallen. In deze studie werden luchtmetingen verricht in 223 bedrijven. In twintig van deze bedrijven waren gevallen van beroepsastma geclaimd. In de bedrijven met astmagevallen was de kans dat er ooit een blootstellingsniveau hoger dan $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ TGG was gemeten twee tot drie keer zo groot als in bedrijven zonder claims. In Canada moeten bedrijven waar blootstelling aan diisocyanaten kan plaatsvinden een monitoringsprogramma voor diisocyanaatconcentraties in de lucht hebben. De tijdsgemiddelde blootstelling aan diisocyanaten mag niet hoger zijn dan $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bij alle bedrijven met beroepsastmaclaims werd echter tenminste eenmaal een blootstelling van meer dan $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ TGG gemeten (Tarlo e.a. 1997).

6.2.1.4 Patroon van de blootstelling

In diverse studies wordt het ontwikkelen van astma gerapporteerd na incidenteel hoge blootstellingsniveau's bij calamiteiten of na regelmatig verhoogde blootstellingen bij reinigingswerkzaamheden of het onbedoeld morsen of weglekken van de diisocyanaten (Luo e.a., 1990; Bernstein e.a., 1999). Aangenomen wordt dat hoge blootstelling de verbindingen tussen epitheelcellen aantasten waarna een vrije doorgang van diisocyanaten mogelijk is en al bij zeer lage hernieuwde blootstelling symptomen kunnen optreden.

In een onderzoek waarin het ontstaan van astma door blootstelling aan diisocyanaten in een groep van 107 beroepsastmapatiënten werd onderzocht, lijkt het patroon van de blootstelling echter geen belangrijke invloed te hebben. Bij de helft van de patiënten met beroepsastma was sprake van continue blootstelling aan diisocyanaten en bij andere helft van incidentele blootstelling (Malo, 1992). De hoogte van de blootstelling van deze groepen patiënten wordt in het artikel echter niet genoemd.

In een dertigjarig cohortonderzoek van 1967-1997 in een TDI productiebedrijf in de Verenigde Staten werden 19 beroepsastma gevallen geconstateerd. Bij zeven van deze gevallen was naast continue blootstelling sprake van een incidentele hoge blootstelling (Ott e.a., 2000). In de betreffende periode werden 77 incidenten met een hoge blootstelling gerapporteerd; bij 58 incidenten was er sprake van astmatische luchtwegklachten of allergische huidklachten.

6.2.1.5 Duur van de blootstelling

De duur van de blootstelling lijkt eveneens van invloed op het voorkomen van beroepsastma. In de groep van de bovengenoemde 107 diisocyanaat-astmapatiënten ontwikkelde 40 % van de patiënten de astmatische symptomen binnen het eerste jaar dat ze werden blootgesteld. 60 % van de patiënten ontwikkelde binnen vijf jaar klachten. De gemiddelde latentieperiode was 7,3 jaar (Malo e.a., 1992), wat impliceert dat een aantal personen pas na vele jaren beroepsastma ontwikkelde.

In een onderzoek naar de prevalentie van isocyanaat-geïnduceerd beroepsastma bij verfspuiters in de auto- en meubelindustrie werd een prevalentie van 7,2 % gevonden bij werknemers die korter dan twintig jaar in de sector werkten en een prevalentie van 23 % bij werknemers die langer dan twintig jaar in de sector werkten. (Ucgun e.a., 1998). In een onderzoek bij verfspuiters in de meubelindustrie werd een vergelijkbaar resultaat gevonden: een prevalentie van 2,2 % bij verfspuiters die korter dan twintig jaar werkten en 27,3 % bij verfspuiters die langer dan twintig jaar werkten (Mastrangelo e.a. 1995). Het is echter onduidelijk in hoeverre mogelijk hogere blootstellingsniveau's in het verleden van invloed zijn op het verschil in prevalentie.

6.2.2 Persoonsgebonden risicofactoren

Tot op heden zijn er geen eenduidige persoonsgebonden risicofactoren geïdentificeerd voor het ontwikkelen van diisocyanaat-beroepsastma. In de meeste studies is

geen verband aangetoond tussen het voorkomen van diisocyanaat beroepsastma en atopie of roken (Bernstein, 1996; Butcher *e.a.*, 1993).

Ook in een review in de laatste editie van "*Asthma in the workplace*" wordt door de auteurs geconstateerd dat ook in meest recente cross-sectionele en longitudinale epidemiologische studies geen risicofactoren als atopie en roken worden aangetoond (Bernstein *e.a.*, 1999).

6.3 Zuuranhydriden

Zuuranhydriden zijn veelzijdige verbindingen die veel gebruikt worden als grondstof voor de productie van alkyd- en epoxyharsen, plastics, lakken, kleefmiddelen, kleurstoffen en pesticiden. Blootstelling aan zuuranhydride kan diverse gezondheidsklachten veroorzaken. De belangrijkste gezondheidsklachten veroorzaakt door blootstelling aan zuuranhydriden zijn, naast allergisch astma, spier- en huidirritaties, ontsteking van de neusslijmvliezen en bronchitis. Naast deze klachten veroorzaken zuuranhydriden immunologische reacties. Voor verschillende zuuranhydriden waaronder PA, TCPA, TMA, HHPA en MTHPA zijn specifieke IgE en IgG antilichamen aangetoond. Bij 7 - 65 % van de mensen blootgesteld aan zuuranhydriden kon met behulp van huidpriktest, ELISA of RAST specifiek IgE worden aangetoond (Heederik *e.a.*, 1999; Yokota *e.a.*, 1999; Zeiss *e.a.*, 1999).

Op basis van een overzicht van studies, uitgevoerd in de USA, UK en Finland van 1977 tot 1985, lijkt er een verband te zijn tussen de aanwezigheid van specifiek IgE en beroepsastma (Venables *e.a.*, 1989). Op basis van deze studies bleek dat bij 40 tot 100% van de mensen met zuuranhydride-beroepsastma een specifiek serum IgE-antilichaam kon worden aangetoond terwijl dit bij mensen die wel waren blootgesteld maar geen beroepsastma hadden dit 8 - 35% was. Er zijn weinig studies waarin het verband tussen de aanwezigheid van specifiek IgE en IgG en beroepsastma is beschreven, vaak werd het verband met luchtklachten slechts

algemeen beschreven. In een recentere studie bij 55 hoog blootgestelde medewerkers van een bedrijf dat plastic producten op basis van epoxyharsen maakt, werd wel een grotere kans op beroepsastma gerapporteerd bij gesensibiliseerde personen. Van de 12 personen van dit bedrijf met specifiek IgE tegen MTHPA hadden 8 personen beroepsastma terwijl van de 43 personen zonder specifiek IgE er 12 beroepsastma hadden (Nielsen e.a., 1992).

6.3.1 Blootstellingsfactoren

In tegenstelling tot diisocyanaten is er weinig geschreven over de invloed van de chemische eigenschappen van de specifieke zuuranhydriden en het proces waarin de stoffen worden gebruikt op het voorkomen van beroepsastma. Slechts over het verband tussen het optreden van allergisch beroepsastma en de hoogte van de blootstelling aan één type zuuranhydride is enige informatie bekend.

6.3.1.1 Type zuuranhydride

Van de zuuranhydriden PA en TMA werd als eerste gerapporteerd dat ze immunologische sensibilisatie en beroepsastma kunnen veroorzaken (Grammer e.a., 1996). Wellicht komt dit door dat PA en TMA tot de meest gebruikte zuuranhydriden behoren. In een later stadium werden ook MA, TCPA, HHPA, HA, MTHPA en PMDA als astmaveroorzakers gerapporteerd. In een groot aantal studies wordt beroepsastma na blootstelling aan PA beschreven (Venables e.a., 1989). Beroepsastma veroorzaakt door TMA, TCPA en MA lijkt minder voor te komen en er zijn slechts enkele gevallen beschreven van beroepsastma veroorzaakt door PMDA, HA, MTHPA en HHPA.

6.3.1.2 Hoogte van de blootstelling

In de meeste studies worden de blootstellingsniveaus waarbij astmatische klachten ontstaan niet onderzocht. Uit een aantal studies blijkt echter dat astma door bepaalde zuuranhydriden al kan ontstaan bij blootstelling aan zeer lage concentraties. In de eerste studie waarin een geval van astma door ftaalzuuranhydride (PA) bloot-

stelling werd beschreven was uitsluitend sprake van een indirecte blootstelling van een nabij gelegen fabriek (Kern, 1939). In een studie in een productiebedrijf van beschermkappen voor transformatoren, gemaakt van epoxyharsen, werd beroepastma geconstateerd bij blootstelling aan 0,1 tot 1,3 ppm HHPA (Moller e.a., 1985). In een onderzoek in dezelfde periode bij vier productiebedrijven van alkyd- en polyester harsen in Zweden werden beroepsastmagevallen gerapporteerd bij een daggemiddelde blootstelling van 300 tot 1300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Wernfors e.a., 1986). In een recentere studie in een PA-productie bedrijf werden gevallen van PA-astma geconstateerd bij een gemiddelde dagblootstelling van 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PA. De hoogste blootstellingsniveau's in dit bedrijf werden gemeten tijdens het laden van zakken PA in reactorvaten, namelijk 1500 tot 17400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 6-uur TGG (Nielsen e.a., 1988). In een onderzoek in een eveneens Zweedse fabriek waar plasticproducten uit harsen met MTHPA worden geproduceerd, wordt onderscheid gemaakt in twee blootstellingscategorieën: een hoog blootgestelde groep, blootgesteld aan concentratie van 20 tot 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en een laag blootgestelde groep, blootgesteld aan 5 - 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De prevalentie van beroepastma is in beide groepen vergelijkbaar, namelijk respectievelijk 11 en 9 % (Nielsen e.a., 1992). Voor MTHPA is geen MAC-waarde vastgesteld, maar beide blootstellingscategorieën liggen ver onder de twee bestaande 8-uurs MAC-waarden van zuuranhydriden, respectievelijke 1 mg/m^3 en 0,4 mg/m^3 voor PA en MA.

Het aanmaken van specifieke IgE antilichamen tegen bepaalde zuuranhydriden werd aangetoond bij blootstelling aan zeer lage concentraties. In twee bedrijven waar blootstelling aan MTHPA plaats vond bij gebruik van epoxyharsen werden MTHPA-concentraties gemeten tussen de 1 en 270 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Bij 65% van de medewerkers van deze bedrijven werd MTHPA specifiek IgE aangetoond, terwijl geen van de medewerkers last van beroepsastma had (Yokota e.a., 1999).

In een aantal studies is een verband tussen de hoeveelheid specifiek IgE en de hoogte van de blootstelling aangetoond, maar er zijn ook studies waarin dit ver-

band niet wordt gevonden. In een cohort-studie van 506 medewerkers van vier epoxyhars fabrikanten die werden blootgesteld aan PA, MA en TMA, was sprake van een lichte verhoging van de kans op sensibilisatie bij een hogere blootstelling maar dit verschil was niet significant (Barker e.a., 1998). Ook in een studie onder elektronikawerkers die blootgesteld zijn aan TCPA en in een productiebedrijf dat beschermkappen voor transformatoren maakt van epoxyharsen, werden hogere IgE-niveaus aangetoond bij medewerkers die werkten op hoog blootgestelde afdelingen van de fabriek. (Venables e.a., 1985). In een bedrijf dat plasticproducten produceerde op basis van epoxyharsen bleek echter geen verschil te zijn tussen het aantal IgE-ge sensibiliseerde medewerkers in een hoog en een laag (niet nader gedefinieerd) blootgestelde groep (Nielsen e.a., 1992).

In tegenstelling tot de situatie bij diisocyanaten wordt er weinig geschreven over het patroon van blootstelling en de effecten van blootstelling aan incidenteel hoge concentraties zuuranhydriden.

6.3.2 Persoonsgebonden risicofactoren

De invloed van fysiologische en gedragsfactoren, zoals atopie en roken, lijkt een grotere rol te spelen bij het ontwikkelen van beroepsastma door blootstelling aan zuuranhydriden dan bij diisocyanaten. De relatie tussen het ontstaan van klachten en atopie en roken en de relatie tussen atopie en roken onderling is in meerdere artikelen beschreven.

Atopie wordt gedefinieerd als de aangeboren neiging om verhoogde hoeveelheden specifiek IgE te vormen na blootstelling aan veel voorkomende allergenen. Atopie wordt meestal aangetoond met behulp van huidpriktesten met lokaal voorkomende allergenen of door bepaling van specifiek en/of totaal IgE in het bloed (Heederik e.a., 1999). Atopie is een belangrijke risicofactor voor het ontstaan van beroepsastma door hoogmoleculaire allergenen. Er zijn echter geen studies waarin een sterk verband wordt aangetoond tussen atopie en beroepsastma door laagmoleculaire

stoffen, inclusief zuuranhydriden. In een aantal studies wordt een lichte trend gevonden dat beroepsastma meer voorkomt bij atopici, maar er is in geen van de studies sprake van een significant verband.

In vier productiebedrijven van alkyd- en epoxyharsen in Zweden was respectievelijk 19 % en 12 % van de medewerkers met en zonder beroepsastma door blootstelling aan PA atopisch (Wernfors e.a., 1986). Een vergelijkbare verhouding werd ook gevonden in een studie onder medewerkers van een bedrijf dat plastic producten maakt uit epoxyhars op basis van MTHPA: 15 % van de beroepsastma gevallen was atopisch tegen 9% van de overige medewerkers (Nielsen e.a., 1992). Bij medewerkers van een productiebedrijf van TMA werden veel hogere percentages atopici gevonden: 9 (56%) van de 16 beroepsastmagevallen in dit bedrijf was atopisch tegen 13 (29%) van de 45 medewerkers zonder beroepsastma, maar in deze studie was het verschil eveneens niet significant (Sikora e.a., 1999). Tevens is er een aantal studies waarin helemaal geen verband wordt gevonden tussen atopie en beroepsastma door zuuranhydriden (Barker e.a., 1998; Drexler, 1994; Grammer e.a., 1996 en Yokota e.a., 1997).

7. Prevalentie en incidentie van allergisch beroepsastma

7.1 Registratie van allergisch beroepsastma

In Nederland ontbreekt een goed functionerend registratiesysteem voor beroepsziekten. Dit maakt het moeilijk de frequentie van het ontstaan van beroepsastma door diisocyanaten en zuuranhydriden in Nederland te bepalen. Het Nederlands Centrum voor Beroepsziekten voert een registratieproject uit sinds april 1997. Door slechts een beperkte deelname van bedrijfsartsen aan dit project geeft de registratie echter geen goede indruk van de werkelijke omvang.

Op basis van buitenlandse registraties kan een beeld worden verkregen van het voorkomen van beroepsastma door diisocyanaten en zuuranhydriden. In diverse landen vindt registratie van beroepsziekten, waaronder (beroepsmatige) astma plaats. De bekendste registratiesystemen zijn die in het Verenigd Koninkrijk (Sword en SHIELD), USA (SENSOR), Canada (PROPLUSE in Quebec) en de registratie in Finland. In de registraties worden vaak alleen aandoeningen geregistreerd die compensabel zijn. Dit betekent dat bepaalde vormen van beroepsastma niet in de registraties kunnen zijn opgenomen. Verder kunnen verschillen in criteria voor het toekennen van een compensatie zorgen voor grote verschillen tussen landen. De registratie in Finland is waarschijnlijk het meest compleet, specialisten zijn daar wettelijk verplicht om gevallen van beroepsziekten te registreren. In de overige landen worden gevallen op vrijwillige basis gemeld (UK) of worden alleen gevallen door aantal representatieve klinieken of door een staat geregistreerd (USA, Canada). De registraties moeten daardoor slechts als een telling worden beschouwd, op basis waarvan het aandeel van het ontstaan van beroepsastma door blootstelling aan diisocyanaten en zuuranhydride in vergelijking met andere oorzaken kan worden beoordeeld.

Voor het bepalen van werkelijke incidentie en prevalentie zijn cohort en cross-sectionele studies noodzakelijk. In de gescreende literatuur zijn dergelijke studies op populatie of bedrijfstak niveau echter niet aangetroffen. In studies waarin incidentie of prevalentie cijfers zijn bepaald, wordt vaak alleen de situatie in een bepaalde fabriek of bij een bepaalde toepassing beschreven.

7.2 Diisocyanaten

Op basis van de gegevens van registraties in Finland, UK, USA en Canada wordt de blootstelling aan diisocyanaten verantwoordelijk geacht voor 3 - 25 % van alle gevallen van beroepsastma. In veel landen zijn diisocyanaten hiermee de belangrijkste veroorzaker van beroepsastma (Meredith e.a., 1996). In Nederland werden bij het Nederlands Centrum voor Beroepsziekten van april 1997 tot mei 1999 68 gevallen van beroepsastma geregistreerd waarvan slechts 3 gevallen veroorzaakt door isocyanaten, cyanide of cyaanwaterstof (4%). In de periode van januari 1999 tot juni 2000 werden 53 gevallen van beroepsastma geregistreerd, waarbij 1 geval veroorzaakt werd door isocyanaten, cyanide of cyaanwaterstof (2%). Opgemerkt dient te worden dat de beide registratieperioden elkaar gedeeltelijk overlappen.

Tabel 25. Aantal en percentage geregistreerde gevallen van door diisocyanaten veroorzaakt beroepsastma in zes landen.

Land	Periode	Aantal beroepsastma gevallen door diisocyanaten	
		Absoluut	Als % van totaal geregistreerd beroepsastma
Groot Brittannië	1989-1991	336	22%
Duitsland	1986-1990	229 ¹⁾	-
Finland	1992	11	3%

Land	Periode	Aantal beroepsastma gevallen door diisocyanaten	
		Absoluut	Als % van totaal geregistreerd beroepsastma
Finland	1989-1995	124	5%
Canada	1986-1988	54	25%
USA	1988-1992	104	19%
Nederland ²⁾	05/1997-04/1999	3	4%
Nederland ²⁾	01/1999-06/2000	1	2%

1) totaal aantal bij de gezamenlijke Duitse schadeverzekeringen gemelde gevallen van "Chronische vergiftiging-en en luchtwegziekten" (waaronder beroepsastma) dat is toegeschreven aan isocyanaten (SUVA, 1992)

2) registratie zeer onvolledig

Opmerking: De getallen in deze tabel zijn gebaseerd op studies met een verschillende onderzoeksopzet. De resultaten geven een indicatie van het relatieve belang van diisocyanaten met betrekking tot beroepsastma, maar kunnen in absolute zin niet met elkaar worden vergeleken.

Als aanvulling op de in tabel 25 genoemde getallen moet nog worden genoemd dat er in Finland naast de 124 gevallen van beroepsastma door diisocyanaten nóg een aantal gevallen van beroepsastma wordt gerapporteerd. Deze gevallen werden niet geclassificeerd als 'veroorzaakt door diisocyanaten', maar kunnen gezien de toepassingen die van diisocyanaten bekend zijn wel als verdacht worden aangemerkt. Dit betreft de in tabel 26 weergegeven oorzaken van beroepsastma.

Tabel 26.

Aantal en percentage geregistreerde gevallen van mogelijk door diisocyanaten veroorzaakt beroepsastma in Finland in de periode 1989 - 1995 (Karjalainen e.a., 2000).

Primaire oorzaak	Aantal beroepsastma-gevallen	
	Absoluut	Als % van totaal geregistreerd beroepsastma
Diisocyanaten	124	5
Synthetische harsen en plastics	31	1
Synthetische lijmen (en acrylaten)	26	1
Verven	15	<1
Drukinkten	5	<1

Algemeen wordt aangenomen dat ongeveer 1 tot 10 % van de werknemers met een beroepsmatige blootstelling aan diisocyanaten astma ontwikkelt. Uit gesprekken met enkele deskundigen uit de Nederlandse praktijk kwam een zelfde beeld naar voren. Gevallen van astma door blootstelling aan diisocyanaten worden aangetroffen in de spreekkamer. Voorbeelden die werden genoemd zijn: een vertegenwoordiger in parketlakken, schilders in de scheepsindustrie (2-componentlakken), scheepstimmerlieden (toegeschreven aan lijm met TDI) en werknemers van een gespecialiseerd bedrijf dat vloeren afbrandt die zijn gelijmd met een TDI-bevattende lijm. Kwantificering van het probleem op basis van deze interviews bleek echter niet haalbaar. De indruk bestaat, dat het aantal gevallen van isocyanataastma dat in de Nederlandse praktijk wordt gezien enigszins afneemt, doordat TDI steeds meer wordt vervangen door minder vluchtige isocyanaten.

De meest gebruikte diisocyanaten, TDI, HDI en MDI, zijn verantwoordelijk voor de meest gerapporteerde astmagevallen (Butcher e.a. 1993, Chan-Yeung e.a. 1994). In de literatuur zijn weinig publicaties aangetroffen met incidentie of prevalentie-cijfers van een populatie of een specifieke bedrijfstak, de meeste

artikelen beschrijven de situatie in een specifieke fabriek. De navolgende informatie wordt daarom per toepassingsgebied gegeven. Een uitzondering vormen de Finse incidentiecijfers over de periode 1989 - 1995, waarbij per beroepsgroep de incidentie van beroepsastma wordt gegeven (Karjalainen, 2000). Er kunnen drie beroepsgroepen worden onderscheiden waar met zekerheid een groot deel van de personen met isocyanaten werkt. Dit zijn:

- vloeren leggers: 54 gevallen van beroepsastma op een populatie van 1440 personen;
- schilders (m.u.v. huisschilders): 367 gevallen van beroepsastma op een populatie van 3275 personen;
- plastic product werkers: 131 gevallen van beroepsastma op een populatie van 5822 personen.

Er is echter niet vermeld welke stof als primaire oorzaak van het allergisch beroepsastma werd verondersteld.

7.2.1 Productie van TDI

In een onderzoek in Japan onder medewerkers van vier TDI productiebedrijven en twee laboratoria, die regelmatig werden blootgesteld aan diisocyanaten werd een prevalentie van beroepsastma van 7,5 % gevonden (Omae, 1984). De blootstelling in de vier productiebedrijven en de twee laboratoria was vergelijkbaar. De medewerkers werd aan een gemiddelde dagblootstelling van $56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ TDI blootgesteld; de hoogste gemeten dagblootstelling was $168 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In de TDI productiebedrijven vond de blootstelling plaats tijdens inspectierondes door de fabriek, monsterverzameling voor kwaliteitscontrole, het vullen van containers met TDI, transport van afvalproducten en tijdens onderhoudswerkzaamheden. De laboratoriummedewerkers hielden zich bezig met het maken van mallen van schuim met diisocynaat.

In een dertig jaar durend cohort onderzoek van 1967 tot 1997 in een TDI-productiebedrijf in de VS werd een vergelijkbare prevalentie van beroepsastma van 6,4 % gevonden (Ott e.a., 2000). De jaarlijkse incidentie van beroepsastma daalde van 1,8 % voor 1980 tot 0,7 % daarna; deze daling ging gelijk op met een reductie in de

blootstelling van gemiddeld 72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ eind jaren zestig naar 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8 uren gemiddelde) de afgelopen jaren.

Door de benaderde deskundigen werd eveneens een Nederlands praktijkvoorbeeld genoemd van een ongeval in een TDI-producerend bedrijf, inmiddels 15 jaar geleden. Door een lekkage van een leiding werd een aantal mensen bij het opruimen van het TDI eenmalig hoog blootgesteld. Bij een aantal personen trad na deze eenmalige hoge blootstelling sensibilisatie op.

7.2.2 Productie en verwerking van polyurethaanschuim

Zeer uiteenlopende prevalenties worden gerapporteerd bij de productie van polyurethaanschuim. In een bedrijf in Canada dat polyurethaanschuim op basis van TDI en MDI maakt wordt een incidentie 1,5 % over vijf jaar gerapporteerd (Kraw and Tarlo, 1999). Bij een onderzoek in 7 fabrieken in Senegal waar polyurethaanschuim op basis van TDI en HDI wordt gemaakt, werd een prevalentie van beroepsmatige astma van 50 % gerapporteerd (Deschamps e.a., 1998).

In twee studies waarin de prevalentie van beroepsastma is onderzocht bij het werken met polyurethaanschuim in ijzergieterijen werden incidenties gevonden van respectievelijk 1,2 en 4 % per jaar (Bernstein e.a., 1993; Akbar-Khanzadeh e.a., 1997).

7.2.3 Gebruik van polyurethaancoatings

In een aantal artikelen wordt het ontstaan van beroepsastma door het verspuiten van verf met diisocyanaten gemeld. De prevalenties van beroepsastma door blootstelling aan diisocyanaten door verfspuiten lopen uiteen van 5,8 tot 13,3 %. Een prevalentie van beroepsastma van 11,8 % werd gerapporteerd onder verfspuiters bij een vliegtuigfabrikant in Canada (Sequin e.a., 1987). De verfspuiters werden blootgesteld aan polyurethaanverf die verschillende isocyanaten bevatte, zoals TDI, MDI, HDI en IPDI. In een recenter onderzoek onder 122 verfspuiters in de auto-industrie en 190 verfspuiters in de meubelindustrie in Turkije werden incidenties van beroepsastma van respectievelijk 8,7 en 10,7 % per jaar gerapporteerd

(Ucgun e.a., 1998). In twee onderzoeken bij verfspuiten in de meubelindustrie in Italië werd een prevalentie van beroepsastma van 13,3 % (Talini e.a., 1998) en van 5,8% (Mastrangelo e.a., 1995) gerapporteerd. In het onderzoek van Mastrangelo hebben 1430 verfspuiters in de meubelindustrie meegedaan aan een vragenlijstonderzoek. In een vragenlijstonderzoek in Frankrijk onder vooral verfspuiters (87%) en werkers met diisocynaathoudende hars of schuim, werd een prevalentie van beroepsastma van 6,5% gevonden (Sari e.a., 1999). Opmerkelijk is dat de prevalenties van beroepsastma in deze vragenlijstonderzoeken lager liggen dan in de overige studies waarin de astmagevallen door een arts zijn vastgesteld. Dit in tegenstelling tot een overzicht van studies uitgevoerd tussen 1973 en 1988 waarin veel hogere prevalenties worden gerapporteerd als alleen gebruik gemaakt wordt van vragenlijsten om de prevalentie van beroepsastma vast te stellen (Chan-Yeung e.a. 1994).

7.2.4 Overig

In een houtproductiebedrijf in de Verenigde Staten, opgericht in 1991, waar MDI-houdende harsen werden gebruikt, werd in de eerste 18 maanden dat het bedrijf operationeel was een incidentie van beroepsastma van 16 tot 18 % per jaar onder blootgestelde medewerkers gerapporteerd. Na een arbeidshygiënische evaluatie door de OSHA daalde de incidentie van beroepsastma in het volgende jaar naar 10,6 % per jaar (Woellner e.a., 1997). Een voor de hand liggende verklaring voor deze afname zou overigens ook kunnen zijn, dat de mensen die het eerst gesensibiliseerd raakten niet nogmaals gesensibiliseerd kunnen raken.

7.3 Zuuranhydriden

Er zijn weinig gegevens bekend over het voorkomen van beroepsastma door blootstelling aan zuuranhydriden. Beroepsastma door zuuranhydriden is niet opgenomen in de beroepsziektenregistraties van verschillende landen zoals Groot

Brittannië (Sword en SHIELD), USA (SENSOR) en Canada (PROPLUSE in Quebec). In Duitsland, Groot Brittannië en Finland worden respectievelijk 0,2%, 0,6 % en 0,7% van alle beroepsastma-gevallen toegeschreven aan de blootstelling aan zuuranhydriden (Straßburger *e.a.*, 1996; Gannon *e.a.*, 1993; Karjalainen *e.a.*, 2000). Als aanvulling op de in Finland gerapporteerde incidentiecijfers moet nog worden genoemd dat er in Finland naast de 21 gevallen (0,7%) van beroepsastma door zuuranhydriden nóg een aantal gevallen van beroepsastma worden gerapporteerd. Deze gevallen werden niet geclassificeerd als ‘veroorzaakt door zuuranhydriden’, maar kunnen gezien de toepassingen die van zuuranhydriden bekend zijn wel als verdacht worden aangemerkt. Dit betreft de in tabel 27 weergegeven oorzaken van beroepsastma.

Tabel 27. Aantal en percentage geregistreeerde gevallen van mogelijk door zuuranhydriden veroorzaakt beroepsastma Finland in de periode 1989 - 1995 (Karjalainen e.a., 2000).

Primaire oorzaak	Aantal beroepsastma gevallen	
	Absoluut	Als % van totaal geregistreerd beroepsastma
Ftaalzuuranhydride	5	<1
Overige zuuranhydriden	14	<1
Synthetische harsen en plastics	31	1
Drukinkten	5	<1

Ook uit interviews met deskundigen kan worden afgeleid dat astma door zuuranhydriden minder vaak voorkomt vergeleken met diisocyanaten astma. Tevens wordt door de deskundigen benadrukt dat de kennis over dit probleem in Nederland zeer gering is. In een aantal industriespecifieke studies worden prevalentiecijfers van beroepsastma door zuuranhydriden van 11 tot 28 % gemeld. In de navolgende paragrafen worden deze weergegeven.

7.3.1 Productie kunstharsen

In twee studies naar het voorkomen van beroepsastma bij medewerkers van productiebedrijven van alkyd- en polyesterharsen op basis van PA, worden prevalenties van beroepsastma van respectievelijke van 14 en 28 % gerapporteerd (Nielsen e.a., 1988; Wernfors e.a., 1986). De prevalentie van 14 % werd gerapporteerd in een studie bij twee bedrijven waar blootstellingsconcentraties van 0,4 mg/m³ per dag werden gemeten en 1,5 tot 17,4 mg/m³ tijdens het laden van PA (5 tot 30 minuten per dag). De vijf beroepsastma-gevallen in deze bedrijven behoorden tot de hoog blootgestelde groep van laders van PA (Nielsen e.a., 1988). Een prevalentie van 28 % werd gerapporteerd in een studie bij vier bedrijven; in deze bedrijven werd een gemiddelde dagblootstelling gemeten van 3 tot 13 mg/m³, de blootstelling vond plaats bij het laden van reactoren en het opruimen van lege zakken (Wernfors e.a., 1986).

7.3.2 Verwerking van kunstharsen

In een bedrijf dat plastic vaten produceert op basis van kunsthars met MTHPA werden prevalenties van beroepsastma onderscheiden voor een hoog en een laag blootgestelde groep medewerkers. De hoog blootgestelde groep was direct betrokken bij de verwerking van kunsthars, de laag blootgestelde groep werkte elders in de fabriek. Bij de hoog blootgestelde groep werden gemiddelde dagconcentraties van 20 tot 50 µg/m³ MTHPA gemeten. De prevalentie van beroepsastma in deze groep was 11%. In de laag blootgestelde groep met een gemiddelde dagblootstelling van 5 tot 20 µg/m³, was de prevalentie van beroepsastma 9% (Nielsen e.a., 1992).

Een prevalentie van beroepsastma van 25 % werd gemeld in een bedrijf dat omhulsels van transformatoren maakt op basis van kunsthars met HHPA. In het bedrijf werden HHPA-concentraties van 0,6 tot 0,23 p.p.m. gemeten (Moller e.a., 1985).

In een vergelijkbaar bedrijf dat elektromagnetische spoelen met een kunsthars omhulsel op basis van TCPA maakt, werd een prevalentie van beroepsastma van

18 % gemeld. De TCPA-concentraties in dit bedrijf varieerden van 0,009 tot 23 mg/m³ (Liss e.a., 1993).

8. Discussie

8.1 Studie design

Deze studie beoogt een overzicht te geven van de sectoren waar mogelijk hoge blootstellingen aan diisocyanaten en zuuranhydriden voorkomen. Middels literatuurstudie en gesprekken met vertegenwoordigers van bedrijven, branche-organisaties en andere deskundigen is een overzicht verkregen van de verschillende toepassingen van potentieel allergene diisocyanaten en zuuranhydriden en voorkomende blootstellingsniveaus aan deze stoffen in Nederland.

Over een aantal toepassingsgebieden van zowel diisocyanaten als zuuranhydriden bleken echter geen betrouwbare blootstellingsgegevens beschikbaar, terwijl op grond van de beschikbare kennis kon worden vermoed, dat er hoge blootstellingen voor zouden kunnen komen. In overleg met de opdrachtgever zijn vervolgens zes toepassingsgebieden van diisocyanaten geselecteerd voor nader onderzoek. Uitgangspunt bij deze selectie was, dat de metingen gericht dienden te zijn op het opvullen van nog lege plekken in het overzicht van blootstellingsschattingen en niet zozeer op het verifiëren van hoog geschatte blootstellingen. Daarnaast heeft de omvang van de verschillende subpopulaties een rol gespeeld: het werd als weinig zinvol beschouwd om metingen te verrichten bij een toepassing waarbij landelijk gezien slechts enkele individuen worden blootgesteld. Indien mogelijk werden in iedere geselecteerde branche één groot en één kleiner bedrijf bemonsterd. De metingen zijn verricht tijdens normale werkzaamheden en zonder invloed uit te oefenen op de werkmethoden en het beheersmaatregelenregime. In hoeverre de metingen in twee bedrijven representatief zijn voor de branche is niet te bepalen. Tijdens analyse van de monsters bleken vooral de MDI-monomeerconcentraties vaak onder de detectielimiet te liggen. Reden hiervoor is waarschijnlijk de relatief lage vluchtigheid van MDI in vergelijking tot de andere diisocyanaten. De laagst detecteerbare concentratie MDI lag in de meeste gevallen ruim beneden de 8-uurs

MAC-waarde, waardoor de kans op overschrijding van de MAC in deze of vergelijkbare situaties waarschijnlijk klein is.

De toepassingsgebieden van diisocyanaten zijn, in tegenstelling tot die van zuuranhydriden, relatief goed afgebakend. Er is slechts een beperkt aantal branche-overschrijdende toepassingen, waardoor veel informatie m.b.t. de blootgestelde populaties via branche-organisaties kon worden verkregen. Binnen de geïdentificeerde toepassingsgebieden leken de productieprocessen en verwerkingsmethoden voor diisocyanaten voor de meeste bedrijven min of meer vergelijkbaar. De toepassing van zuuranhydriden in diverse chemische processen bleek echter zodanig breed dat hier veel moeilijker een duidelijk overzicht verkregen kon worden. Onduidelijk is in hoeverre dit overzicht compleet is voor de Nederlandse situatie. Verder was een aantal bedrijven vooral vanwege concurrentieoverwegingen niet bereid om in detail in te gaan op het productieproces, mogelijke blootstellingssituaties, of resultaten van eventuele blootstellingsmetingen.

Het overzicht van toepassingen, productiemethoden en blootstellingsniveaus moet voor zowel de diisocyanaten als de zuuranhydriden met enige voorzichtigheid worden geïnterpreteerd. De beschikbare informatie bevat nogal wat onzekerheden. Gegevens zijn vaak afkomstig van branche-organisaties en deskundigen en van enkele bedrijven binnen de branche die direct benaderd zijn met een aantal gerichte vragen. De validiteit van deze gegevens is afhankelijk van onder andere de positie en het kennisniveau van de persoon die benaderd is en de representativiteit van de verstrekte gegevens voor de branche.

8.2 Determinanten van hoge blootstelling

Blootstelling aan hoge concentraties isocyanaten lijkt zich vooral voor te doen bij toepassingen waar sprake is van een verhoogde procestemperatuur of verneveling,

veelal gecombineerd met het gebruik van TDI of HDI. Dit blijkt uit zowel de aanvullende metingen als uit literatuuronderzoek (Brooks, 1995).

Vanwege de hogere vluchtigheid kunnen sneller hoge concentraties isocyaanamp in de lucht bereikt worden voor monomeren, vooral TDI en HDI, dan voor prepolymeren. Mede hierom wordt de productie van PUR-zachtschuim als risicovol geclassificeerd. Bij gebruik van MDI, het meest toegepaste type isocyaanamp, werden in het algemeen veel lagere isocyaanampconcentraties gemeten dan bij het gebruik van TDI en HDI. Het verschil in blootstellingsniveau tussen monomeren en prepolymeren kon niet in de data worden teruggevonden. Waarschijnlijk komt dit doordat tegenwoordig zoveel mogelijk gebruik wordt gemaakt van prepolymeren, juist om de blootstelling te verlagen.

De temperatuur waarbij het isocyaanamp wordt gebruikt is van grote invloed op de verdampingssnelheid ervan. Bij kamertemperatuur zijn over het algemeen slechts lage blootstellingen te verwachten. Bij hogere temperaturen moet echter rekening worden gehouden met hoge blootstellingen. Dit wordt ondersteund door de beschikbare blootstellingsgegevens. Voorbeelden van toepassingen met een potentieel hoge blootstelling door verhoogde procestemperaturen zijn: synthese van PUR-zachtschuim, isolatie van wikkeldraad en mogelijk het gebruik van polyurethaangebonden vormzand bij het gieten van metaal.

Onder normale omstandigheden zijn vooral de prepolymeren weinig vluchtig. Wanneer het isocyaanamp echter wordt verneveld neemt de kans op hoge blootstelling sterk toe, zowel direct door inhalatie van de aerosolen als ook indirect door het sterk vergrote verdampingsoppervlak. Dit wordt ondersteund door de beschikbare blootstellingsmetingen, waarbij zeer hoge concentraties isocyanaten werden waargenomen tijdens het verspuiten van polyurethaancoatings.

8.3 Invloed van eenmalige hoge blootstelling op de ontwikkeling van allergisch beroepsastma

Identificatie van de branches met een hoge blootstelling geeft geen garantie voor het uitblijven van allergische luchtwegklachten in de overige branches waar diisocyanaten worden gebruikt. Er zijn sterke aanwijzingen, dat een eenmalige piekblootstelling, in de vorm van een fout in het proces of een incident, sensibilisatie kan veroorzaken (Luo e.a., 1990; Bernstein e.a., 1999). Na sensibilisatie kunnen ook concentraties onder de MAC leiden tot astmatische luchtwegklachten (Mapp e.a., 1999). In een groot aantal branches is blootstelling aan lage concentraties diisocyanaten aangetoond. Indien situaties met piekblootstelling voor kunnen komen, kan niet uitgesloten worden dat ook in deze branches beroepsastma optreedt.

Het is niet bekend of piekblootstelling ook een belangrijke rol speelt bij het ontwikkelen van beroepsastma na blootstelling aan zuuranhydriden.

8.4 Risicobranches

In totaal werden gegevens verzameld over meer dan twintig toepassingen van diisocyanaten en zo'n 15 toepassingen van zuuranhydriden. Aan de hand van de verzamelde blootstellingsgegevens kan een aantal potentiële risicobranches worden geïdentificeerd. Deze worden gedefinieerd als branches waarin de kans dat werknemers blootgesteld worden aan relatief hoge concentraties diisocyanaten of zuuranhydriden (boven de 8-uurs of 15-min. MAC-waarden) incidenteel of continu reëel wordt geacht. Deze vergelijking met de MAC-waarden betekent overigens niet automatisch dat er in de "niet-risicobranches" geen allergisch beroepsastma op kan treden. Er bestaat geen eenduidigheid over de concentraties diisocynaat die beroepsastma kunnen veroorzaken. Mogelijk zijn de huidige MAC waarden te

hoog, aangezien in de literatuur ook bij lagere concentraties beroepsastma is gerapporteerd (Bernstein e.a., 1993; Mapp e.a., 1999).

8.4.1 Diisocyanaten

Voor de meeste toepassingen waarbij diisocyanaten worden gebruikt is een vrij goed beeld verkregen van de te verwachten blootstellingsniveau's.

Van een aantal toepassingen is vastgesteld, dat er hoge concentraties (> MAC TGG 15 min. of TGG 8 uur) diisocyanaten voor kunnen komen. Van een aantal toepassingen lijkt het aannemelijk dat de blootstelling aan diisocyanaten beneden de geldende MAC-waarden blijft; soms is dit echter niet geheel zeker of zou de MAC onder specifieke omstandigheden mogelijk kunnen worden overschreden. Van enkele toepassingen is onvoldoende informatie beschikbaar om een uitspraak te kunnen doen over de te verwachten blootstelling. In tabel 28 wordt per toepassing een overzicht gegeven van de te verwachten blootstelling aan diisocyanaten.

Tabel 28. *Classificatie van branches naar mate van blootstelling aan diisocyanaten*

Toepassing	Conclusie op basis van		Toelichting
	Literatuur	Eigen meting	
Toepassingen met een hoog risico op overschrijding MAC-waarden			
Isolatie wikkeldraad	+	+	hoog door vrijkomen TDI; in één bedrijf hoge blootstellingen gemeten, in ander bedrijf relatief laag
Gebruik coatings in auto-spuiterijen	+		hoog door gebruik vluchtige isocyanaten en aerosolvorming; hoge blootstellingen in literatuur

Toepassing	Conclusie op basis van		Toelichting
	Literatuur	Eigen meting	
Gebruik coatings elders	+	+	bij spuitwerkzaamheden hoge blootstellingen gemeten door gebruik vluchtige isocyanaten en aerosolvorming; bij 'kwasttoepassingen' lagere blootstelling verwacht

Toepassingen met een potentieel hoog risico op overschrijding MAC-waarden

Productie MDI en prepolymeeren	+		volgens fabrikant mogelijk hoge concentraties MDI bij onderhoud aan warme installatie
Synthese PUR-zachtschuim	+		hoge blootstelling in literatuur door gebruik TDI; volgens fabrikant na aanpassingen nu lager
Synthese harsen	+		volgens fabrikant mogelijk hoge concentraties bij onderhoudswerkzaamheden; bij normale werkzaamheden lager

Toepassingen met een waarschijnlijk laag risico op overschrijding MAC-waarden

Metaalgieten	+	+	hoge blootstelling gerapporteerd in 1 referentie; in overige literatuur en bij eigen metingen veel lager
PUR-hardschuim als vulmiddel in halffabrikaten	+	+	lage concentraties gemeten in worst-case situatie, maar in literatuur worden ook hogere concentraties genoemd
Productie kunstvezel	+		zeer gesloten proces en uitsluitend gebruik van laagvluchtig MDI, echter weinig gegevens beschikbaar
Productie coatings	+	+	lage concentraties gemeten, maar literatuurgegevens zijn beperkt

Toepassing	Conclusie op basis van		Toelichting
	Literatuur	Eigen meting	
Productie lijmen, druk-inkt, vloeren	+		vergelijkbaar met productie van coatings, bij lijmen en inkt wordt echter nog minder isocyaan gebruikt; geen literatuur beschikbaar
Gebruik van lijmen	+		in literatuur lage blootstellingen; TDI-houdende lijm afgeschaft en monomeergehalte MDI verlaagd; literatuur is echter beperkt
Leggen van vloeren	+	+	in literatuur relatief hoge concentraties, eigen metingen lager; mogelijk hogere concentraties bij slecht geventileerde ruimten
Afbranden/solderen van geïsoleerd draad	+		in literatuur relatief lage concentraties, maar informatie is beperkt

Toepassingen met een laag risico op overschrijding MAC-waarden

PUR-hardschuim als 1-componenteschuim	+		lage concentraties monomeer MDI en zeer gesloten proces
PUR-hardschuim als blok- en plaatmateriaal	+	+	zowel in literatuur als bij eigen worst-case metingen lage concentraties MDI
Aanleggen synthetische gipsverbanden	+		beperkte hoeveelheid MDI-prepolymeer; in literatuur lage concentraties

Toepassingen met een onbekend risico op overschrijding MAC-waarden

PUR-rubber in schoenen- en kunststofindustrie	+		in literatuur wisselende concentraties: informatie ontoereikend
PUR-hardschuim voor volschuimen in bouw	+		weinig metingen beschikbaar; informatie ontoereikend

Toelichting op de gebruikte classificatie

Toepassing	Conclusie op basis van		Toelichting
	Literatuur	Eigen meting	
• Hoog risico: • Potentieel hoog risico: • Waarschijnlijk laag risico: • Laag risico: • Onbekend risico:	- Redelijke zekerheid dat overschrijding van MAC-waarden kan worden verwacht. - MAC-waarden kunnen onder specifieke omstandigheden worden overschreden, of hoge blootstellingen in deel van de literatuur - Redelijke zekerheid dat MAC-waarden niet worden overschreden. Onder bijzondere omstandigheden zou overschrijding van MAC-waarden mogelijk voor kunnen komen. - Redelijke zekerheid de MAC-waarden niet worden overschreden. - Onvoldoende informatie om een uitspraak over de te verwachten blootstellingsniveau's te kunnen doen.		
Per type toepassing wordt een zeer beknopte toelichting gegeven. Voor specifiekere informatie wordt verwezen naar de tekst in hoofdstuk 4 van dit rapport.			

In totaal worden binnen de branches waarbij de kans op MAC-overschrijding als '(waarschijnlijk) hoog' werd geclassificeerd naar schatting 6800 mensen meer of minder regelmatig blootgesteld aan hoge concentraties diisocyanaten. Het overgrote deel (6300 personen) van deze personen wordt blootgesteld tijdens een verftoepassing. Hoewel dit onderzoek specifiek op inhalatoire blootstelling is gericht, moet worden opgemerkt, dat vooral in deze hoog blootgestelde beroepsgroepen een reële kans op huidblootstelling aanwezig is. Zie hiervoor ook §8.6. In welke mate dit daadwerkelijk het geval is, kan zonder nader onderzoek niet worden bepaald. In totaal bedraagt het aantal personen dat in Nederland aan diisocyanaten wordt blootgesteld naar schatting 15000 personen.

8.4.2 Zuuranhydriden

Voor slechts drie van de negen zuuranhydriden zijn grenswaarden vastgesteld. Ook buitenlandse overheden en instanties hebben geen werkgerelateerde grenswaarden afgeleid voor de overige 6 zuuranhydriden. Voor de toepassingen met deze zuuranhydriden kan dan ook geen uitspraak gedaan worden over het al dan niet overschrijden van een MAC-waarde.

Op basis van de verkregen gegevens kan een aantal branches aangewezen worden als waarschijnlijk risicovol (tabel 29), maar het kan niet uitgesloten worden dat in andere branches eveneens hoge blootstellingen voorkomen. Dit vanwege zeer onvolledige informatie over de blootstellingsniveaus in de overige branches of vanwege het gebruik van een van de zuuranhydriden waarvoor geen grenswaarde is vastgesteld.

Tabel 29. Classificatie van branches naar mate van blootstelling aan zuuranhydriden

Toepassing	Toelichting
Toepassingen met een hoog risico op overschrijding MAC-waarden	
Productie staalzuuranhydride	volgens fabrikant hoge blootstelling mogelijk bij monsternamen en onderhoudswerkzaamheden
Synthese staalatweekmakers	volgens fabrikant hoge blootstelling mogelijk bij monsternamen en onderhoudswerkzaamheden
Synthese alkyd- en fenolharsen	hoge blootstellingen in literatuur
Synthese onverzadigde polyesterharsen	hoge blootstellingen in literatuur
Toepassingen met een potentieel hoog risico op overschrijding MAC-waarden	
Productie drukinkten	informatie zeer beperkt; vrij hoge blootstellingen in beperkte hoeveelheid buitenlandse literatuur

Toepassing	Toelichting
Toepassingen met een waarschijnlijk laag risico op overschrijding MAC-waarden	
Productie kunststof	blootstelling op basis van buitenlandse literatuur waarschijnlijk laag, maar informatie ontoereikend
Productie epoxyharsen	lage concentraties in literatuur, maar info zeer beperkt
Toepassingen met een laag risico op overschrijding MAC-waarden	
-	-
Toepassingen met een onbekend risico op overschrijding MAC-waarden	
Toepassing epoxyharsen	geen informatie over zuuranhydriden waarvoor een grenswaarde bestaat; overigens informatie zeer beperkt
Farmaceutische industrie	informatie ontoereikend
Synthese brandvertrager	informatie ontoereikend
Synthese bestrijdingsmiddelen	informatie ontoereikend
Synthese organische kleurstoffen	informatie ontoereikend
Productie rubber	in Nederland worden waarschijnlijk geen zuuranhydriden gebruikt
Synthese primaire aminen	informatie ontoereikend
Overige syntheses	informatie ontoereikend

Toelichting op de gebruikt classificatie

- **Hoog risico:** Redelijke zekerheid dat overschrijding van MAC-waarden kan worden verwacht.
- **Potentieel hoog risico:** MAC-waarden kunnen onder specifieke omstandigheden worden overschreden, of hoge blootstellingen in deel van de literatuur
- **Waarschijnlijk laag risico:** Redelijke zekerheid dat MAC-waarden niet worden overschreden. Onder bijzondere omstandigheden zou overschrijding van MAC-waarden mogelijk voor kunnen komen.

Toepassing	Toelichting
• Laag risico: • Onbekend risico:	Redelijke zekerheid de MAC-waarden niet worden overschreden. Onvoldoende informatie om een uitspraak over de te verwachten blootstellingsniveau's te kunnen doen.
Per type toepassing wordt een zeer beknopte toelichting gegeven. Voor specifiekere informatie wordt verwezen naar de tekst in hoofdstuk 4 van dit rapport.	

Naar schatting worden bij de 5 toepassingen waarvan de kans op MAC-overschrijdende blootstelling als '(potentieel)hoog' is geclassificeerd minimaal 350 werknemers meer of minder incidenteel blootgesteld aan hoge concentraties zuuranhydriden. Voor de overige geïdentificeerde branches lijkt de kans op MAC-overschrijdende blootstelling op basis van de bekende gegevens gering, of is de kennis te beperkt om een oordeel te kunnen geven. Het totaal aantal werknemers dat in Nederland aan zuuranhydriden wordt blootgesteld bedraagt naar schatting minimaal 1000 personen.

8.5 Incidentie en prevalentie van allergisch beroepsastma

Door het ontbreken van een goed registratiesysteem is het moeilijk na te gaan in welke mate de blootstelling aan diisocyanaten of zuuranhydriden leidt tot het optreden van allergische luchtwegaandoeningen.

De beschikbare buitenlandse registratiesystemen kunnen slechts een beeld geven van de verhouding van diisocyanaat-geïnduceerd astma ten opzichte van overige gevallen van beroepsastma. Het aandeel van als diisocyanaat-geïnduceerd geregistreerde beroepsastma varieert van 3% (Finland) tot 25% (Canada).

In het algemeen wordt aangenomen, dat ongeveer 1 tot 10% van de werknemers met een beroepsmatige blootstelling aan diisocyanaten astma ontwikkelt (Butcher e.a., 1993; Chan-Yeung e.a., 1994). Voor de geschatte totale Nederlandse populatie van 15000 personen zou dit betrekking hebben op 150 tot 1500 personen. De

werkelijke incidentie zal waarschijnlijk hoger zijn, omdat werknemers met beroepsastma naar een andere functie kunnen worden verplaatst, waarna hun plaats in het (productie)proces zal worden ingenomen door een nieuwe medewerker. De gemiddelde latentieperiode voor het ontwikkelen van beroepsastma door blootstelling aan diisocyanaten ligt op ongeveer 7,3 jaar, waarbij 40 % van de patiënten de astmatische symptomen ontwikkelden in het eerste jaar dat ze werden blootgesteld en 60 % van de patiënten binnen vijf jaar (Malo, 1992). Dit impliceert dat een aantal personen pas na vele jaren astmatische klachten ontwikkelde.

Uitspraken over de omvang van het arbeidsverzuim door isocyaan-geïnduceerde klachten kunnen niet worden gedaan. Indien een werknemer eenmaal gesensibiliseerd is, kunnen lage concentraties isocyaan al klachten veroorzaken. Dit betekent in veel gevallen, afhankelijk van de sterkte van de effecten, dat een werknemer niet meer met isocyaan kan werken en van functie zal wisselen, hetzij binnen het bedrijf hetzij bij een ander bedrijf. Het is te verwachten dat het ziekteverzuim voornamelijk betrekking zal hebben op de periode tussen het eerste optreden van de allergische klachten en het veranderen van werkplek nadat het verband met de allergenen is gelegd. De duur van deze periode zal per persoon verschillen en kan niet worden bepaald.

In Nederland zijn geen incidentiecijfers bekend over het ontwikkelen van beroepsastma ten gevolge van blootstelling aan zuuranhydriden. Ook in buitenlandse databases zijn hierover geen specifieke gegevens gevonden. Er zijn slechts van twee industrieën specifieke incidentiegegevens gevonden. Bij de productie van kunstharsen en het toepassen van kunstharsen zijn in de literatuur respectievelijk incidentiecijfers gerapporteerd van 14% tot 28% en van 11% tot 25% (Nielsen e.a., 1988; Wernfors e.a., 1986; Moller e.a., 1985; Liss e.a., 1993).

Het ontstaan van beroepsastma door diisocyanaten wordt vooral bepaald door de aard en mate van blootstelling; persoonsgebonden factoren zoals atopie of roken

zijn, voor zover bekend, niet gerelateerd aan het ontwikkelen van beroepsastma na blootstelling aan diisocyanaten (Bernstein, 1999; Butcher e.a., 1993). Deze factoren spelen vermoedelijk wel een rol bij de ontwikkeling van beroepsastma door blootstelling aan zuuranhydriden (Barker e.a., 1998; Drexler e.a., 1994; Grammer e.a., 1996; Yokota e.a., 1997).

8.6 Huidblootstelling

Tijdens de uitvoering van de aanvullende metingen bleek dat in de meeste bedrijven de kans op directe huidblootstelling aan diisocyanaten aanwezig was. In een aantal gevallen is tijdens het veldwerk ook daadwerkelijk huidblootstelling geconstateerd (ondanks het gebruik van handschoenen), meestal door onzorgvuldigheid bij het omgaan met vloeibare diisocyanaten (bij aftappen, overschenken of spuitwerkzaamheden).

Opvallend is dat werknemers zich vaak niet bewust zijn van de risico's van huidblootstelling. In het rapport zijn bij sommige resultaatbesprekingen opmerkingen gemaakt over mogelijk huidcontact. De relevantie van huidblootstelling voor het ontwikkelen van beroepsastma is nog niet duidelijk, maar er zijn aanwijzingen dat sensibilisatie via de huid mogelijk is. In dierstudies is het ontstaan van sensibilisatie en luchtwegreacties na een louter dermale blootstelling aan diisocyanaten aangetoond (Scheerens e.a., 1996, 1996a, 1999; Rattray, 1994). Voor zuuranhydriden (TMA) is eveneens het ontstaan van sensibilisatie en luchtwegreacties na dermale blootstelling aangetoond (Botham e.a., 1989). Zowel voor diisocyanaten als zuuranhydriden is nog onduidelijk of deze effecten ook voor dermale blootstelling van de mens gelden.

9. Conclusies

Bij de uitvoering van dit onderzoek is gezocht naar antwoorden op een achttal onderzoeksvragen, waarbij de nadruk lag op de vragen 1 t/m 4.

1. In welke bedrijfstakken en beroepsgroepen vindt blootstelling aan diisocyanaten en zuuranhydriden plaats, en zijn er specifieke processen aan te wijzen waarbij deze blootstelling plaatsvindt?

Op basis van literatuuronderzoek en gesprekken met deskundigen zijn respectievelijk 21 en 15 toepassingsgebieden van diisocyanaten en zuuranhydriden in Nederland geïdentificeerd.

2. Wat is de omvang van de blootgestelde populatie, zo mogelijk uitgesplitst naar bedrijfstak en/of beroepsgroep?

De geschatte omvang van de totale populatie aan zuuranhydriden en diisocyanaten blootgestelde personen is respectievelijk 15000 en meer dan 1000 werknemers.

3. Wat is het blootstellingsniveau tijdens werkprocessen waarbij blootstelling kan optreden en vindt er overschrijding van de huidige grenswaarden plaats?

Op basis van literatuurstudie en aanvullende metingen zijn de volgende toepassingsgebieden van diisocyanaten als mogelijke risicobranches aangemerkt. (Vermeld wordt tevens het geschatte aantal personen dat in Nederland wordt blootgesteld aan MAC-overschrijdende concentraties isocyanaat.)

- productie MDI en Polyurethaanprepolymeer (50 personen);
- synthese van zachtschuim (10 personen);
- synthese van harsen (250 personen);
- isolatie van wikkeldraad (150 personen);
- gebruik van coatings in autospuiterijen (2500 personen);

- gebruik van coatings elders (schilders en overige oppervlaktebehandelingsbedrijven) (3800 personen).

Van deze toepassingen is met een redelijke zekerheid vastgesteld dat de blootstelling aan diisocyanaten de MAC-waarden (TGG 8 uur of TGG 15 min.) kan overschrijden. In totaal worden bij deze zes toepassingen naar schatting circa 6800 werknemers aan dergelijke hoge concentraties diisocyanaten blootgesteld. Van de isolatie van wikkeldraad en het gebruik van coatings is vastgesteld dat er een hoog risico op overschrijding van de MAC-waarden bestaat en dat de circa 6500 personen die binnen deze toepassingsgebieden werkzaam zijn regelmatig aan dergelijke hoge concentraties isocyanaten worden blootgesteld. Voor de productie van MDI, de synthese van PUR-zachtschuim en de synthese van harsen bestaat een potentieel hoog risico op overschrijding van de MAC-waarden en worden van de circa 450 binnen deze toepassingen werkzame personen naar schatting 310 personen, veelal minder frequent en/of slechts bij specifieke werkzaamheden (zoals onderhoud of monsternamen), aan hoge concentraties diisocyanaten blootgesteld.

Voor de overige onderzochte toepassingen geldt, dat de blootstelling aan diisocyanaten de Nederlandse MAC-waarden naar verwachting niet zal overschrijden. Voor de meeste toepassingen is de informatie echter ontoereikend om dit met zekerheid te kunnen stellen en zouden incidenteel hogere concentraties diisocyanaten voor kunnen komen.

Voor zuuranhydriden worden de volgende toepassingsgebieden als waarschijnlijk risicovol aangemerkt. (Vermeld wordt tevens het geschatte aantal personen dat in Nederland wordt blootgesteld aan MAC-overschrijdende concentraties zuuranhydriden.)

- productie van ftaalzuuranhydride (9 personen);
- productie van fenol- en alkydharsen (150 personen);
- synthese van onverzadigde polyesterharsen (50 personen);
- synthese van ftalaatweekmakers (9 personen);

- productie van drukinkt (16 personen).

Voor deze toepassingen geldt, dat er redelijke aanwijzingen zijn dat de concentraties zuuranhydriden de MAC-waarden (TGG 8 uur of TGG 15 min.; wettelijk dan wel bestuurlijk) zouden kunnen overschrijden. Binnen deze toepassingsgebieden worden naar schatting minimaal 350 personen meer of minder regelmatig blootgesteld aan MAC-overschrijdende concentraties zuuranhydriden.

De overige branches kunnen echter niet met zekerheid worden gekenmerkt als niet-risicovol, vanwege onvoldoende informatie over blootstellingsniveaus, of het ontbreken van MAC waarden.

4. Wat zijn de determinanten van blootstelling?

Determinanten van blootstelling aan diisocyanaten zijn: aerosolvorming, hogere procestemperatuur, type isocynaat (dampspanning) en de mate van automatisering c.q. de geslotenheid van het proces. Voor de blootstelling aan zuuranhydriden zijn geen specifieke determinanten bekend.

5. Wat is de prevalentie en incidentie van beroepsgebonden allergische luchtwegaandoeningen in blootgestelde populaties?

Er zijn geen Nederlandse incidentie- en prevalentiecijfers van het ontwikkelen van beroepsastma beschikbaar. Op basis van buitenlandse gegevens wordt aangenomen dat 1 tot 10% van de werknemers met blootstelling aan diisocyanaten astma ontwikkelt. Voor zuuranhydriden zijn dergelijke cijfers niet bekend.

6. Hoe groot is de met beroepsgebonden allergische luchtwegaandoeningen gerelateerde arbeidsuitval, inclusief ziekteverzuim?

Vanwege het ontbreken van een goed werkend registratiesysteem zijn er geen gegevens bekend over de arbeidsuitval en het ziekteverzuim door beroepsastma na blootstelling aan diisocyanaten of zuuranhydriden. De afwezigheid van bovengenoemde gegevens laat niet toe een inschatting te maken van de Nederlandse

prevalentie of incidentie van diisocyanaat- of zuuranhydride-gerelateerd beroepsastma.

7. Wat zijn persoonsgebonden risicofactoren voor het optreden van sensibilisatie of het optreden van klachten en aandoeningen bij gesensibiliseerden?

Voor diisocyanaten lijken slechts blootstellingsgerelateerde factoren (bijvoorbeeld hoogte, duur en patroon van blootstelling) van invloed op het ontstaan van sensibilisatie, klachten en daaruit volgende respiratoire aandoeningen. Voor zuuranhydriden lijken de persoonsgebonden factoren zoals atopie en rookgewoontes ook van invloed te zijn.

8. Wat zijn de laatste inzichten met betrekking tot blootstellings-effect relaties voor zowel het proces van sensibilisatie als het optreden van klachten en aandoeningen.

Voor diisocyanaten zijn de hoogte, de duur en het patroon van de blootstelling van invloed op het ontstaan van sensibilisatie, klachten en daaruit volgende respiratoire aandoeningen. Er zijn aanwijzingen, dat een eenmalige kortdurende hoge blootstelling aan diisocyanaten reeds tot sensibilisatie kan leiden. Bij gesensibiliseerde personen kan zeer lage blootstelling aan diisocyanaten al ernstige luchtwegklachten veroorzaken. Er zijn tevens aanwijzingen uit dierstudies, dat huidblootstelling aan diisocyanaten kan leiden tot sensibilisatie, waarna bij inhalatie van diisocyanaten respiratoire symptomen kunnen optreden. Voor de zuuranhydriden zijn geen specifieke blootstellings-effect relaties bekend. Wel zijn er aanwijzingen uit dierstudies dat huidblootstelling aan zuuranhydriden (tenminste TMA) kan leiden tot sensibilisatie, waarna bij inhalatie van diisocyanaten respiratoire symptomen kunnen optreden.

10. Literatuur

Akbar-Khanzadeh F, Rivas RD. Exposure to isocyanates and organic solvents, and pulmonary-function changes in workers in a polyurethane molding process, 1996; 36: 1205-12.

Åkesson B. Exposure to reactive compounds during production of fibre-reinforced plastics. In: Midtgard, U. New materials and the working environment; Report from the NIVA Seminar, Lyngby, 22-24 August 1994. National Institute of Occupational Health, Kobenhavn O, Denmark, 1995.

Alexandersson R, Plato N, Kolmodin-Hedman B, Hedenstierna G. Exposure, lung function, and symptoms in car painters exposed to hexamethylendiisocyanate and biuret modified hexamethylendiisocyanate. Arch Env Health, 1987; 42(6):367-373.

Appelman LM, Lans LC van der. Schatting van de blootstelling op de werkplek aan xyleen en monomere isocyanaten bij: Autoschadebedrijf (*vertrouwelijk*) te (*vertrouwelijk*). Akzo Nobel Coatings BV, Sassenheim, 1996.

Barker RD, Tongeren MJA van, Harris JM, Gardiner K, Venables KM, Newman Taylor, AJ. Risk factors for sensitisation and respiratory symptoms among workers exposed to acid anhydrides: a cohort study. Occup Environ Med, 1998; 55:684-691.

Bernstein JA. Overview of diisocyanate occupational asthma. Toxicology, 1996; 111:181-189.

Bernstein DI, Korbee L, Stauder T, Bernstein JA, Scinto J, Herd ZL, Bernstein IL. The low prevalence of occupational asthma and antibody-dependent sensitization

to diphenylmethane diisocyanate in a plant engineered for minimal exposure to diisocyanates. *J. Allergy Clin. Immunol*, 1993; 92:387-396.

Bernstein IL, Chan-Yeung M, Malo JL, Bernstein DI. *Asthma in the workplace*, second edition. Marcel Dekker Inc, New York, 1999.

Boeckhout CI, Riel PH van, Baksteen J, Buijtenhek HS. *Werkterreinanalyse van diisocyanaten*. Directoraat-Generaal van de Arbeid, rapportnr. 3102696/RO-04, 1990.

Botham PA, Rattray NJ, Woodcock DR, Walsh ST, Hext PM. The induction of respiratory allergy in guinea-pigs following intradermal injection of trimellitic anhydride: a comparison with the response to 2,4-dinitrochlorobenzene. *Toxicol Lett*, 1989; 47(1):25-39.

Brooks SM. Occupational asthma. *Toxicology Letters*, 1995; 82/83:39-45.

Butcher BT, Mapp CE, Fabbri LM. Polyisocyanates and their prepolymers. In: I.L. Bernstein, M. Chang-Yeung, J.L. Malo en D.I. Bernstein (eds, *Asthma in the workplace*, 1st Ed., Marcel Dekker, New York, 1993; 215-247.

Cambridge Soft Corporation. Chemfinder Database op <http://www.chemfinder.com>. Cambridge Soft Corp, Cambridge, USA, 2000.

CBS. Branchekubus, branchegegevens 1996. Elektronische publicatie (<http://www.cbs.nl>). Centraal Bureau voor de Statistiek, Voorburg/Heerlen, 1996.

Chan-Yeung M, Malo J-L. Aetiological agents in occupational asthma. *Eur Resp J*, 1994; 7:346-371.

Colli M, Zabarini L, Melzi d'Eril GV, Marchetti R. Evaluation of a modified Marcali technique with high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of 2,4-toluene diisocyanate in air. *J Chromatogr*, 1993; 643:51-54.

Cremers H. Polyurethaan maken is geen wetenschap maar kunst. *Roofing Holland*, 1997; 6:12-15.

Dekant W, Vamvakas S. Expert review on the human exposure, toxicology and classification of methylenediphenyl-4,4'-diisocyanate (MDI). Institut für pharmakologie und toxikologie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Dld), 1998.

Deschamps F, Sow ML, Prevorst A, Henry L, Lavaud F, Bernard J, Koch M. Prevalence of respiratory symptoms and increased specific IgE levels in West-African workers exposed to isocyanates. *J Tox Environ Health* 1998, 54:335-342.

Doorgeest T. Veilig werken met verfprodukten die isocyanaten bevatten. Commissie Veilige Verfverwerking, Bedrijfsschap Schildersbedrijf, Rijswijk, 1984.

Drexler H, Weber A, Letzel S, Kraus G, Schaller KH, Lehnert G. Detection and clinical relevance of a type I allergy with occupational exposure to hexahydrophthalic anhydride and methyltetrahydrophthalic anhydride. *Int. Arch Occup Environ Health*, 1994; 65:279-283.

EEG. Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen L 258 A. Bijlage bij Richtlijn 93/72/EEG van de Commissie van 1 september 1993 tot negentiende aanpassing aan de vooruitgang van de techniek van Richtlijn 67/548/EEG van de Raad betreffende de aanpassing van de wettelijke en bestuursrechtelijke bepalingen inzake de indeling, de verpakking en het kenmerken van gevaarlijke stoffen. ELLIS Publications, Maastricht, 1993.

Encyclopaedia Britannica. Encyclopaedia Britannica Inc, William Benton (publ.), Chicago, USA, 1981.

Everett Myer H, O'Block ST, Dharmaraja V. A survey of airborne HDI, HDI-based polyisocyanate and solvent concentrations in the manufacture and application of polyurethane coatings. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1993; 54(11):663-670.

Gannon PFG, Burge PS. The SCHIELD scheme in the West Midlands Region, United Kingdom. *Brit J Ind Med* 1993; 50:791-796.

Grammer LC, Shaughnessy MA, Yarnold PR. Risk factors for immunologically mediated disease in workers with respiratory symptoms when exposed to hexahydrophthalic anhydride. *J Lab Clin Med* 1996; 127:443-447.

Heederik D, Portengen L, Meijer E, Doekes G, Meer G de. Beroepsgebonden allergische luchtwegaandoeningen: een literatuurstudie. Wageningen Universiteit, Leerstoelgroep Gezondheidsleer, 1999.

Health and Safety Executive (HSE). Methods for the determination of hazardous substances MDHS 25/3, Organic isocyanates in air. HSE Books, Sudbury, United Kingdom, 1999.

Heesen Th J, Fromm U. Immobiliserend verband; arbeidsomstandigheden en milieu-aspecten van het werken met kunststof(gips)verband. Wetenschapswinkel Technische Universiteit Delft, 1991.

Jönsson BAG, Welinder H, Hansson C, Ståhlbom B. Occupational exposure to hexahydrophthalic anhydride: air analysis, percutaneous absorption, and biological monitoring. *Int Arch Occup Environ Health*, 1993; 65:43-47.

Karjalainen A, Kurppa K, Virtanen S, Keskinen H, Nordman H. Incidence of occupational asthma by occupation and industry in Finland. *Am J Ind Med*, 2000; 37:451-458.

Kennedy AL, Brown WE. Isocyanates and lung disease - Experimental approaches to molecular mechanisms. *Occupational Medicine - State of the art reviews*. 1992; 7(2):301-329.

Kern RA. Asthma and allergic rhinitis due to sensitization to phthalic anhydride. *J. Allergy*, 1939; 10:164-67.

Kirk-Othmer. *Encyclopedia of chemical technology*, third edition. John Wiley & Sons, New York, USA, 1978.

Kraw M, Tarlo SM. Isocyanate medical surveillance: Respiratory referrals from a foam manufacturing plant over a five-year period. *Am J Ind Med*, 1999; 35:87-91.

Lind P, Dalene M, Skarping G, Hagmar L. Toxicokinetics of 2,4- and 2,6-toluene-diamine in hydrolysed urine and plasma after occupational exposure to 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate. *Occup Environ Med*, 1996; 52(2):94-99.

Lind P, Dalene M, Tinnerberg H, Skarping G. Biomarkers in hydrolysed urine, plasma and erythrocytes among workers exposed to thermal degradation products from toluene diisocyanate foam. *Analyst*, 1997; 122(1):51-56.

Liss GM, Bernstein D, Genesove L, Roos JO, Lim J. Assessment of risk factors for IgE-mediated sensitisation to tetrahydrophthalic anhydride. *J Allergy Clin Immunol*, 1993; 92:237-247.

Luo JC, Nelsen KG, Fischbein A. Persistent reactive airway dysfunction syndrome after exposure to toluene diisocyanate. *Br-J-Ind-Med*, 1990; 47(4):239-41.

Lyde DR (Ed). *Handbook of chemistry and physics*, 79th edition. CRC Press, Boca Raton, USA, 1998.

Madan I. Occupational asthma and other respiratory diseases. *BMJ*, 1996; 86:291-294.

Malo JL, Ghezze H, D'Aquino C, L'Archeveque J, Cartier A, Chang-Yeung M. Natural history of occupational asthma: Relevance of type of agent and other factors in the rate of development of symptoms in affected subjects. *J. Allergy Clin Immunol*, 1992; 90:937-944.

Mapp CI, Butcher BT, Fabbri LM. Polyisocyanates and their prepolymers. In: Bernstein IL, Chan-Yeung M, Malo J.L., Bernstein DI (Eds.). *Asthma in the workplace*. Marcel Dekker Inc, New-York, Second edition, 1999.

Marcali K. *Analytical Chemistry*, 1957; 29:552.

Mastrangelo G, Paruzzolo P, Mapp C. Asthma due to isocyanates: a mail survey in a 1% sample of furniture workers in Veneto region, Italy. *Med Lav*, 1995; 86(6):503-510.

The Merck Index, twelfth edition. Merck & Co Inc, Whitehouse Station, NJ, USA, 1996.

Meredith S. Reported incidence of occupational asthma in the United Kingdom 1989-90. *J Epidem Community Health*, 1993; 47:459-463.

Meredith S, Nordman H. Occupational asthma; measures of frequency from four countries. *Thorax*, 1996; 51:435-440.

Moller DR, Gallagher JS, Bernstein DI, Wilcox TG, Burroughs HE, Bernstein IL. Detection of IgE-mediated respiratory sensitization in workers exposed to hexahydrophthalic anhydride. *J Allergy Clin Immunol*, 1985; 75:663-672.

Nielsen J, Johnson U, Welinder H, Bensryd I, Rylander L, Skerfving S. HLA and immune nonresponsiveness in workers exposed to organic acid anhydrides. *J Occup Environ Med*, 1996; 38(11):1087-1090.

Nielsen J, Welinder H, Schütz A, Skerfving S. Specific serum antibodies against phthalic anhydride in occupationally exposed subjects. *J Allergy Clin Immunol*, 1988; 82:126-133.

Nielsen J, Welinder H, Horstmann V, Skerfving S. Allergy to methyltetrahydrophthalic anhydride in epoxy resin workers. *Brit J of Ind Med*, 1992; 49:769-775.

NIOSH. Manual of Analytical Methods, fourth edition. Methods 5036, 5521, 5522. Washington, 1994.

Omae K. Two-year observation of pulmonary function in workers exposed to low concentrations of toluene diisocyanate. *Int Arch Occup Environ Health* 1984; 55:1-12.

OSHA. Organic method 86. OSHA Organic methods evaluation branch, Salt Lake City, 1990.

OSHA. Organic method 90. OSHA Organic methods evaluation branch, Salt Lake City, 1991.

OSHA. Organic method 98. OSHA Organic methods evaluation branch, Salt Lake City, 1992.

Ott MG, Klees JE, Poche SL. Respiratory health surveillance in a toluene diisocyanate production unit, observations and lung function analyses. *J. Occup. Environ. Med*, 2000; 57:43-52.

Patty's Industrial Hygiene and toxicology, fourth edition. John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1989.

Rattray NJ, Bothman PA, Hext PM, Woodstock DR, Fielding I, Dearman RJ, Kimber I. Induction of respiratory hypersensitivity to diphenylmethane-4,4'-diisocyanate(MDI) in guinea pigs. Influence of route of exposure. *Toxicology*, 1994; 88(1-3):15-30.

Renman L, Sangö C, Skarping G. Determination of isocyanate and aromatic amine emissions from thermally degraded polyurethanes in foundries. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1986; 47(10):621-628.

Rosenberg C. Direct determination of isocyanates and amines as degradation products in the industrial production of polyurethane-coated wire. *Analyst*, 1984; 109:859-866.

Rosenberg C, Tuomi T. Airborne isocyanates in polyurethane spray painting: determination and respirator efficiency. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1984a; 45(2):117-121.

Rosenman KD, Bernstein DI, O'Leary K, Gallagher JS, D'Souza L, Bernstein IL. Occupational asthma caused by himic anhydride. *Scand J Work Environ Health*, 1987; 13:150-154.

Sari-Minodier I, Charpin D, Signouret M, Poyen D, Vervloet D. Prevalence of self-reported respiratory symptoms in workers exposed to isocyanates. *J Occup Environ Med*, 1999; 41:582-588.

Scharff JM. Huidklachten bij gipsverbandmeesters. Landelijke Opleiding Gipsverbandmeester, Rotterdam, 1991.

Scheerens H, Buckley TL, Davidse EM, Garssen J, Nijkamp FP, Van Loveren H. Toluene diisocyanate-induced in vitro tracheal hyperreactivity in the mouse. *Am J Respir Crit Care Med*, 1996; 154(4):858-865.

Scheerens H, Buckley TL, Muis TL, Van Loveren H, Nijkamp FP. The involvement of sensory neuropeptides in toluene diisocyanate-induced tracheal hyperreactivity in the mouse airways. *Br J Pharmacol*, 1996; 119(8):1665-1671.

Scheerens H, Buckley TL, Muis TL, Garssen J, Dormans J, Nijkamp FP, Van Loveren H. Long-term topical exposure to toluene diisocyanate in mice leads to antibody production and in vivo airway hyperresponsiveness three hours after intranasal challenge. *Am j Respir Crit Care Med*, 1999; 159(4):1074-1080.

Sequin P, Allard A, Carier A, Malo JL. Prevalence of occupational Astma in spray painters exposed to several types of isocyanates, including polymethylene polyp-henylisocyanate. *J Occup Med*, 1987; 29:340-344.

Sikora R, Harris KE, Kenamore B, Grammar LC. Immunoglobulin E antibody against environmental allergens in subjects with trimellitic anhydride-induced asthma. *J Occup Environ Med*, 1999; 3:190-194.

Spronken E (opdrachtgever). Samenvatting van de testresultaten bij de verwerking van hardschuimverbanden (neofrakt systeem, polyurethaan-hardschuimverband systeem). RWTÜV Anlagentechnik GmbH, Essen, in opdracht van Spronken Orthopedie NV, Genk, 1991.

Stevens T. Kunststofgips - gezondheidsrisico's in de gipskamer. Chemiewinkel Universiteit van Amsterdam, 1987.

Strasburger K.U., Will W., Zober A., Allergisches Berufsasthma (BK-Nr. 4301) in Deutschland Auswertung der berufskrankheiten-Dokumentationsdaten 1989-1993, *Arbeitsmed Sozialmed Umweltmed*, 1996:461-467.

SUVA. Isocyanate am Arbeitsplatz. Ergebnisse einer arbeitshygiensichen Untersuchung 1989-1992. Rapport ro1141bik72. SUVA, Bereich Chemie, December 1992.

SZW (Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid), Dutch expert committee for occupational standards. Health-based recommended occupational exposure limits for diisocyanates, Directoraat-Generaal van de Arbeid - Report RA 3/91. Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid, Den Haag, 1991.

SZW (Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid). Nationale MAC-lijst 2000. SDU, Den Haag, 2000.

Talini D, Monteverdi A, Benvenuti A, Petrozzino M, Di-Pede F, Lemmi M. Asthma-like symptoms, atopy, and bronchial responsiveness in furniture workers. *Occup Environ Med*, 1998; 55:11:786-791.

Tarlo SM, Liss GM, Dias C, Banks DE. Assessment of the relationship between isocyanate exposure levels and occupational asthma. *Am. J. Ind. Med.*, 1997; 32: 517-521.

Tongeren MJA van, Barker RD, Gardiner K, Harris JM, Vanables KM, Newman Taylor AJ, Harrington JM. Exposure to acid anhydrides in three resin and one cushioned flooring manufacturing plants. *Am Occup Hyg*, 1995; 39(5):559-571.

Ucgun I, Ozdemir N, Metinas S, Erginel S, Kolsuz M. Prevalence of occupational asthma among automobile and furniture painters in the Center of Eskisehir (Turkey): the effects of atopy and smoking habits on occupational asthma. *Allergy*, 1998; 53:1096-1100.

US EPA. Occupational exposure and environmental release assessment of diisocyanates. Contract No 68-02-4248, Work Assignment No P-4, PN 3687-4. US EPA, Office of toxic substances, Washington, 1986.

Vainiotalo S, Pfäffli P. Air impurities in the PVC plastics processing industry. *Ann Occup Hyg*, 1990; 34(6):585-590.

Venables KM, Davison AG, Newman Taylor AJ. Consequences of occupational asthma. *Respir Med*, 1989; 83:437-440.

Verhoef JAG (VNCI), Zawierko JF (TNO Arbeid) (red.). *Chemiekaarten*, 5e ed. Ten Hagen & Stam, Den Haag, 2000.

VNCI (Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie). Handboek voor de Nederlandse chemische industrie. Samsom HDTjeenk Willink, Alphen aan den Rijn, 1997.

VVVF (Vereniging van Verf- en Drukinktfabrikanten). Statistieken 1997. VVVF, Leiden.

Wang L. Air sampling methods for diisocyanates: Dynamic evaluation of SUPELCO ORBO™-80 coated filters. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1998; 59:490-494.

Wernfors M, Nielsen J, Schutz A, Skerfving S. Phthalic anhydride-induced occupational asthma. *Int Archs Allergy appl Immun*, 1986; 79:77-82.

Woellner RC, Hall S, Greaves I, Schoenwetter WF. Epidemic of asthma in a wood products plant using methylene diphenyl diisocyanate. *Am J Ind Med*, 1997; 31(1):56-63.

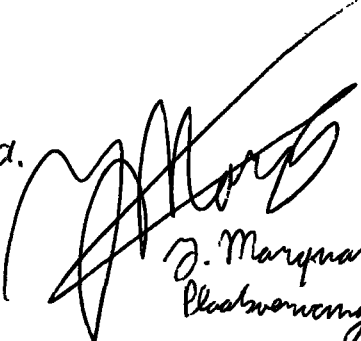
Woods G. The ICI Polyurethanes Handbook, 2nd ed. ICI Polyurethanes and John Wiley & Sons, 1990.

Yokota K, Johyama Y, Yamaguchi K, Takeshita T, Morimoto K. Exposure-response relationships in rhinitis and conjunctivitis caused by methyltetrahydrophthalic anhydride. *Int Arch Occup Environ Health*, 1999; 72:14-18.

Yokota K, Johyama Y, Yamaguchi K, Fujiki Y, Takeshita T, Morimoto K. Risk factors for sensitisation to methyltetrahydrophthalic anhydride. *Occup Environ Med*, 1997; 14:667-670.

Zeiss CR, Patterson R, Venables KM. Acid Anhydrides. In: Bernstein IL, Chan-Yeung M, Malo J-L, Bernstein DI (Eds.). *Asthma in the workplace*. Marcel Dekker Inc, New-York, Second edition, 1999.

11. Ondertekening

b.a. 
J. Marynart
Electronenmicroscopisch afdelingshoofd

Dr. J.J. van Hemmen
Hoofd Afdeling Blootstellingsonderzoek
TNO Voeding, Zeist

Bijlage A Monstername- en analysemethoden

In deze bijlage wordt een aantal mogelijkheden behandeld voor het meten van concentraties diisocyanaten en zuuranhydriden in de werkomgeving. Deze kwantitatieve methoden richten zich uitsluitend op het bepalen van de concentraties in de omgevingslucht, hoewel er aanwijzingen bestaan, dat dermale opname in ieder geval voor isocyanaten een rol zou kunnen spelen. Wél bestaat er voor isocyanaten een kwalitatieve methode om huid- en oppervlaktecontaminatie aan te tonen.

A.1 Diisocyanaten

Voor het meten van concentraties isocyanaten in omgevingslucht zijn vier aanpakken mogelijk:

1. Het aanzuigen van lucht door een impinger met chemische analyse van de vloeistof achteraf.
2. Het aanzuigen van lucht door een geïmpregneerd filter met chemische analyse van het filter achteraf.
3. Het aanzuigen van lucht door een adsorptiebuis met chemische analyse van de inhoud achteraf.
4. Het gebruik van instrumenten met een directe uitlezing van de concentratie.

Impingertechnieken

Voor het meten van isocyanaten geeft het NIOSH (NIOSH, 1994) twee methoden: Methode 5521 is geschikt voor het kwantitatief aantonen van de monomeren van: 2,4- en 2,6-TDI, MDI, HDI en NDI. De methode is bedoeld voor het aantonen van concentraties vanaf $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 2,4-TDI, $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 2,6-TDI, $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ MDI, $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ HDI en $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ NDI, uitgaande van een luchtmonster van 100 liter. Er wordt een impinger gebruikt met een oplossing van 1-(2-methoxyphenyl)-piperazine in

tolueen. Het isocyanaat reageert met het reagens tot ureaderivaten. Deze kunnen middels High Performance Liquid Chromatography (HPLC) met elektrochemische en UV-detectie worden aangetoond. De geschatte detectielimiet van deze methode is 0.1 µg diisocyanaat per monster. Deze methode is geschikt voor zowel persoonlijke als stationaire monsternamen.

Methode 5522 is geschikt voor het bepalen van de luchtconcentratie monomeren en het schatten van de luchtconcentratie oligomeren van: 2,4- en 2,6-TDI, MDI en HDI. Als impingervloeistof wordt tryptamine/dimethyl sulfoxide (DMSO) gebruikt. Het isocyanaat reageert hiermee tot tryptamine derivaten, die kunnen worden aangetoond met behulp van HPLC met fluorescentie of elektrochemische detector. Het concentratiegebied voor TDI is 10 tot 250 µg/m³, voor HDI is dit vergelijkbaar, MDI is aantoonbaar van circa 15 tot 375 µg/m³, uitgaande van een luchtmonster van 50 liter. Deze methode kan niet worden gebruikt voor mengsels van verschillende isocyanaten. Deze methode mag uitsluitend worden gebruikt voor stationaire monsternamen, in verband met het risico van blootstelling aan DMSO bij persoonlijke metingen.

Een derde, veel gebruikte, methode betreft N-(4-nitrobenzyl)propylamine in toluen als impingervloeistof. (Rosenberg, 1984; Rosenberg e.a., 1984a; Everett Myer e.a., 1993). Het isocyanaat wordt hierin omgezet naar stabiele ureumderivaten. Deze zijn kwantificeerbaar met gebruik van HPLC met fluorescentie- of UV-detector. Deze methode is geschikt voor het aantonen van TDI en HDI met een detectielimiet van circa 10 µg/m³.

Filtertechnieken

In principe kunnen de bij de impingertechnieken toegepaste reagentia eveneens worden gebruikt voor het coaten van glasvezelfilters. Deze zijn dan geschikt voor het bepalen van de ruimteconcentraties van dezelfde monomere of oligomerische isocyanaten (TDI, HDI, MDI). Deze filters worden gebruikt voor het meten van zowel dampen als aerosolen. Dit meten van isocyanaten in aerosolvorm heeft echter enige beperkingen. Vanwege het bolvormige oppervlak van de aerosolen

bestaat grote kans, dat niet al het isocyanaat in contact komt met het reagens. Het niet omgezette isocyanaat kan dan tijdens de meting alsnog reageren met water of andere stoffen in de lucht, met een onderschatting van de concentratie tot gevolg. Dit negatieve effect kan overigens grotendeels teniet worden gedaan door de meetduur te beperken en de filters direct na monsternamen onder te dompelen in een oplossing van het gebruikte reagens.

Filters gecoat met 1,0 mg 1-(2-pyridyl)piperazine (OSHA methode 42) zijn commercieel verkrijgbaar bij Supelco Inc. onder de handelsnaam ORBO-80 en geven bij monsternamen van dampvormig TDI en MDI resultaten die vergelijkbaar zijn met het gebruik van een impinger (Wang, 1998). Een filtertechniek op basis van 1-(2-methoxyphenyl)-piperazine, vergelijkbaar met de impingermethode NIOSH 5521, is uitgewerkt en gevalideerd door de HSE en beschreven in MDHS 25.

Adsorptiebuis

De zogenaamde Marcali-techniek (Marcali, 1957) kan, met een kleine modificatie, worden gebruikt voor het bemonsteren en analyseren van isocyanaten. Een adsorptiebuis wordt gevuld met silicagel dat gecoat is met fosforzuur. Na het doorzuigen met omgevingslucht wordt natriumhydroxide toegevoegd aan het silicagel, dat vervolgens wordt geëluëerd met methanol. Het gevormde amine wordt daarna gescheiden met een C18-kolom waarbij een mobiele fase van fosfaatgebufferde methanol wordt gebruikt. Dit kan worden uitgevoerd in minder dan vier minuten. Het effluent wordt vervolgens geanalyseerd met HPLC-UV. De complete analyse duurt circa dertig minuten. De detectielimiet voor 2,4-TDI is $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, gebaseerd op een luchtmonster van twintig liter. Deze methode wordt beschreven voor 2,4-TDI (Colli e.a., 1993), maar is naar verwachting ook bruikbaar voor de overige isocyanaten. De methode is in de beschreven vorm uitsluitend geschikt voor dampvormige verontreiniging. Voor het bemonsteren van aerosolen zou verdere aanpassing noodzakelijk zijn.

Direct-reading technieken

Voor het snel uitvoeren van spotmetingen is een apparaat op de markt dat een directe uitlezing van de ruimteconcentraties geeft: de Autostep Plus monitor (GMD systems, Inc.). Het apparaat is geschikt voor het meten van vijf isocyanaten, waaronder TDI, MDI en HDI, als monomeer in dampvorm, in concentraties van 0-200 ppb. De nauwkeurigheid van het apparaat is de hoogste waarde van circa 1 ppb of 15% van de aflezing. Het apparaat is minder geschikt voor het meten van oligomerische isocyanaten en aerosolen. De werking berust op het verkleuren van een strook geïmpregneerd papier waar doorheen de isocynaathoudende ruimte-lucht wordt gezogen. Een zelfde type instrument is ook verkrijgbaar zonder elektronische aflezing. In dat geval moet de verkleuring van het papier handmatig worden vergeleken met een gekalibreerde kleurschijf.

De uiteindelijke keuze van de meetmethode is afhankelijk van de toepassing. In situaties waarin slechts dampvormig monomeer aanwezig is, is de papertape-methode (met of zonder direct-reading) een goede optie. Een voordeliger optie, zeker bij een beperkt aantal metingen, bieden de verschillende filtertechnieken en de gemodificeerde Marcali-methode.

Wanneer ook aerosolen aanwezig zijn moet gebruik worden gemaakt van een impingertechniek of een filtertechniek; in het laatste geval moet de monsterduur worden beperkt en moet het filter direct na monsternamen worden ondergedompeld in de vloeistof waarmee het geïmpregneerd is. De keuze uit deze technieken hangt af van het de aanwezigheid van monomeren dan wel oligomeren.

Naast het meten van de ruimteconcentraties bestaat, in ieder geval voor TDI, de mogelijkheid van biologische monitoring. De omzettingsproducten van 2,4- en 2,6-TDI zijn als 2,4- en 2,6-tolueendiamine met behulp van gaschromatografie met massaspectrometer (GC-MS) kwantificeerbaar in urine en bloedplasma (Lind e.a., 1996, 1997). Op deze wijze wordt een indicatie verkregen van de totaal opgeno-

men hoeveelheid TDI, ongeacht de opnameroute. Naar verwachting bestaan er voor de overige diisocyanaten vergelijkbare methoden.

Naast de bovengenoemde mogelijkheden kan contaminatie van huid en/of oppervlakten kwalitatief worden aangetoond. Hiervoor bestaan zogenaamde 'Swypes', geïmpregneerde doekjes die verkleuren wanneer ze met isocyanaten in aanraking komen. Door hiermee over een verdacht huid- of werkoppervlak te vegen kan worden nagegaan of zich daarop isocyanaat bevindt. Deze methode is uitsluitend indicatief en geeft een ruwe indicatie van de hoeveelheid contaminant.

A.2 Zuuranhydriden

Zuuranhydriden in omgevingslucht kunnen op verschillende manieren worden aangetoond. In het verleden zijn er impingertechnieken onderzocht, die echter nadelen hadden. Enerzijds waren sommige methoden weinig efficiënt, anderzijds konden waterresten in de impingervloeistof het zuuranhydride omzetten in het zuur waarvan het is afgeleid, waardoor de berekende concentraties onnauwkeurig waren of een onderschatting van de werkelijkheid gaven. Direct-reading-technieken zijn voor de zuuranhydriden niet bekend. De meest betrouwbare metingen worden daarom verricht met gebruikmaking van filtertechnieken.

De ruimteconcentraties MA PA en TMA kunnen worden bepaald door lucht aan te zuigen door glasvezelfilters geïmpregneerd met 3,4-dimethoxybenzylamine (veratrylamine) zoals beschreven in de OSHA organische methoden 86, 90 en 98 (resp. OSHA, 1990, 1991, 1992). Voor TMA bestaat de coating behalve uit het al genoemde veratrylamine nog uit di-n-octylftalaat. Analyse vindt in alle gevallen plaats met behulp van HPLC met UV-detector. De detectielimiet is 33 µg/m³ voor MA, 48 µg/m³ voor PA en 0,6 µg/m³ voor TMA.

TMA kan eveneens worden bemonsterd met ongecoate filters van PVC-copoly-meer, waarbij de derivatisering pas plaats vindt bij verdere verwerking in het laboratorium (NIOSH, methode 5036, 1994). De derivaten kunnen worden gekwantificeerd met behulp van gaschromatografie met vlamionisatiedetector. Een nadeel van deze methode is, dat er geen onderscheid wordt gemaakt tussen trimellietzuuranhydride en het niet allergene trimellietzuur.

HHPA kan worden bepaald met gebruikmaking van XAD-2 adsorptiebuisen, waarbij wederom een nadeel is, dat de derivatisering pas achteraf plaatsvindt en er geen onderscheid kan worden gemaakt tussen HHPA en HHP (hexahydroftaalzuur). Kwantificering vindt plaats middels gaschromatografie met massaspectrometer. Op dezelfde wijze kan eveneens biologische monitoring plaatsvinden. Daarbij wordt de hoeveelheid HHP in urine gekwantificeerd (Jönsson e.a., 1993).

Naar verwachting kunnen de overige zuuranhydriden op vergelijkbare wijze worden aangetoond. Bij de keuze van de monsternamen- en analysemethode hebben de OSHA-methoden als groot voordeel dat de zuuranhydriden reeds tijdens de monsternamen worden omgezet in stabiele derivaten. Daardoor wordt interferentie door de zuren waarvan de zuuranhydriden zijn afgeleid voorkomen.

Bijlage B

Ruwe data blootstellingsmetingen

Deze bijlage heeft de volgende inhoud:

Isolatie van wikkeldraad	Bedrijf 1	B.2
	Bedrijf 2	B.3
Metaalgieten	Bedrijf 1	B.4
	Bedrijf 2	B.5
Productie van coatings	Bedrijf 1	B.6
	Bedrijf 2	B.7
Productie van PUR-hardschuim	Bedrijf 1	B.8
	Bedrijf 2	B.9
Scheepsspuiterijen	Bedrijf 1	B.10
	Bedrijf 2	B.11
Leggen van polyurethaan (sport)vloeren	Dag 1	B.12
	Dag 2	B.13

Monstercode	Tijdsduur (min)	Beginflow	Endflow	Gem. Flow	Gem. Flow (l/min)	aangezogen lucht (m3)	Analysesresultaat 2,6 TDI monomeer in ug/F	in ug/m3 lucht	Analysesresultaat 2,4 TDI monomeer in ug/F	in ug/m3 lucht	Analysesresultaat TDI afgeleiden in ug/m3 lucht	Totaal isocyaanaat in lucht in ug/m3
40929-060400-004-001-PS-01 Draad opspannen / controleren	83	14,3	14,2	14,25	1,99	0,165	0,47	2,64	0,76	4,59	12,99	19,83
40929-060400-004-002-PS-01 Draad opspannen / controleren	83	14,3	13,8	14,05	1,95	0,162	< 0,28	7,73 LOD	0,52	3,21	2,53	< 7,45
40929-060400-004-003-PS-01 Lak bijvullen bij machines	97	14,3	14,2	14,25	1,99	0,193	< 0,28	7,45 LOD	0,45	2,33	2,35	< 6,52
40929-060400-004-001-STAT-01 bij blazende lakoven	115	14,3	13,6	13,95	1,93	0,222	< 0,28	7,26 LOD	0,84	3,78	10,43	< 15,46
40929-060400-004-001-STAT-02 bij blazende lakoven	112	14,3	13,9	14,1	1,96	0,220	0,46	2,09	0,78	3,55	11,41	17,05
40929-060400-004-002-STAT-01 Tussen machines	118	14,3	13,9	14,1	1,96	0,232	< 0,28	7,21 LOD	0,44	1,90	1,21 LOD	< 4,32
40929-060400-004-002-STAT-02 Tussen machines	98	14,3	13,9	14,1	1,96	0,192	0,5	2,60	1,17	6,08	7,74	16,42
40929-060400-004-003-STAT-01 bij een niet-blazende lakoven	115	14,3	14	14,15	1,97	0,227	< 0,28	7,23 LOD	< 0,22	0,97	7,23 LOD	< 3,44
40929-060400-004-004-STAT-01 Tussen machines	120	14,3	13,3	13,8	1,91	0,229	0,33	1,44	0,73	3,19	10,98	15,61
40929-060400-004-008-STAT-01 Tussen machines	112	14,3	13,7	14	1,94	0,218	1,27	5,63	2,73	12,54	1,29 LOD	< 19,55
40929-060400-004-001-XX-01 field blanc	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,28		gesoort		1,78	

LOQ voor 2,4-TDI- monomeer = 0,22 ug/F
LOQ voor 2,6-TDI-monomeer = 0,28 ug/F
LOQ voor TDI-afgeleiden = 0,28 ug/F

Monitrcode	Tijdsluik (min)	Beginflow	Endflow	Gem. Flow (l/min)	Gem. Flow (l/min)	Langzaam lucht (m3)	Analyseresultaat 2,5-TDI monomeer in ug/F	Analyseresultaat 2,5-TDI in ug/m3 lucht	Analyseresultaat 2,4-TDI monomeer in ug/F	Analyseresultaat 2,4-TDI in ug/m3 lucht	Analyseresultaat TDI afgeleiden in ug/m3 lucht (LOD)	Totaal isocyaan in lucht in ug/m3
40923-180400-008-001-PAS-01 Controls van gehele proces	61	14,3	14	14,15	1,97	0,120	2,80	23,25	10,1	83,90	13,29 Opm. 1	120,45
40923-180400-008-002-PAS-01 Werkzaamheden aan proces	88	14,3	15,1	14,7	2,08	0,183	0,14	0,76	0,5	2,73	22,40 Opm. 1	25,90
40923-180400-008-001-STAT-01 Lukmachine	116	14,3	14,3	14,3	2,00	0,232	0,2	0,86	0,6	2,58	0,86 LOD	4,30
40923-180400-008-001-STAT-02 Lukmachine	91	14,3	14,2	14,25	1,99	0,181	0,5	2,76	1,3	7,17	7,17	17,09
40923-180400-008-002-STAT-01 Op plaats van operator	116	14,3	14,2	14,25	1,99	0,231	< 0,1	0,43 LOD	0,2	0,87	9,52	10,81
40923-180400-008-002-STAT-02 Op plaats van operator	91	14,3	14,3	14,3	2,00	0,182	0,13	0,71	0,5	2,74	9,33 Opm. 1	12,79
40923-180400-008-003-STAT-01 Tussen machines (bordet 1)	115	14,3	13	13,65	1,88	0,216	5,3	24,56	20,2	93,60	21,31 Opm. 1	139,47
40923-180400-008-004-STAT-01 Bovenin machines (bordet 2)	114	14,3	13	13,65	1,88	0,214	16,2	75,72	107,8	503,38	21,03	600,63
40923-180400-008-005-STAT-01 Bovenin machines (bij wolk)	113	14,3	13,4	13,85	1,92	0,216	22,1	102,11	123,9	572,44	18,48 Opm. 1	693,03
40923-180400-008-001-XX-01 field blanc	n.b	n.b	n.b	n.b	n.b	n.b.	0,4		0,3			

LOQ voor 2,5-TDI-monomeer = 0,10 ug/F
LOQ voor 2,4-TDI-monomeer = ?
LOQ voor TDI-afgeleiden = 0,20 ug/F

Opm. 1 Ratio van de TDI-afgeleide piek valt buiten de vooraf gestelde grenzen.
Algemene opmerking: In vrijwel alle filterextracten werd een piek gevonden met een 42-43 min. retentie. Deze piek werd tot TDI-afgeleide benoemd, omdat deze piek in een aantal gevallen voldeed.

Monstercode	Tiidsduur (min)	Beginflow	Eindflow	Gem. Flow (l/min)	toegestegen lucht (m3)	Analysesresultaat MDI monomeer in ug/m3 in ug/F	Analysesresultaat MDI afgeleiden in ug/m3 in ug/F	Totaal isocynaat maximaal in lucht in ug/m3 *
40929-160300-001-001-PAS-01 persoonlijk bij het mengen	86	14,3	14,1	14,2	1,98	0,171	< 0,13	1,68 LOD
40929-160300-001-001-PAS-02 persoonlijk bij het karnschieten	10	14,3	14,3	14,3	2,00	0,020	< 0,13	36,95 LOD
40929-160300-001-002-PAS-01 persoonlijk bij het metaalgielen	20	14,3	14,7	14,5	2,04	0,041	< 0,13	6,61 LOD
40929-160300-001-002-PAS-02 persoonlijk bij het metaalgielen	41	14,3	14,2	14,25	1,99	0,082	< 0,13	3,30 LOD
40929-160300-001-003-PAS-01 persoonlijk bij het metaalgielen	20	14,2	14,2	14,2	1,98	0,040	< 0,13	6,81 LOD
40929-160300-001-003-PAS-02 persoonlijk bij het metaalgielen	41	14,3	14	14,15	1,97	0,081	< 0,13	3,34 LOD
40929-160300-001-004-PAS-01 persoonlijk bij het metaalgielen	20	14,3	14	14,15	1,97	0,039	< 0,13	6,84 LOD
40929-160300-001-004-PAS-02 persoonlijk bij het metaalgielen	41	14,3	14	14,15	1,97	0,081	< 0,13	3,34 LOD
40929-160300-001-005-PAS-01 persoonlijk bij het metaalgielen	23	14,3	14,3	14,3	2,00	0,046	< 0,13	5,88 LOD
40929-160300-001-001-STAT-01 stationair bij losstellen gietsluikken	37	14,3	14	14,15	1,97	0,073	< 0,13	3,70 LOD
40929-160300-001-002-STAT-01 stationair bij het mengen	103	14,3	14,1	14,2	1,98	0,204	< 0,13	1,32 LOD
40929-160300-001-003-STAT-01 stationair bij het metaalgielen	97	14,3	13,5	13,9	1,93	0,187	< 0,13	1,45 LOD
40929-160300-001-004-STAT-01 stationair bij het metaalgielen	25	14,3	14	14,15	1,97	0,049	< 0,13	5,47 LOD
40929-160300-001-005-STAT-01 stationair bij het metaalgielen	24	14,3	14,2	14,25	1,99	0,048	< 0,13	12,75 LOD
40929-160300-001-001-XX-01 field blanc	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,13	< 0,27	< 15,47

LOQ voor MDI-monomeren = 0,13 ug/F

LOQ voor MDI-afgeleiden = 0,27 ug/F

Monstercode	Tijdsduur (min)	Beginflow	Endflow	Gem. Flow	Gem. Flow (l/min)	aangezogen lucht (m3)	Analyses resultaat MDI monomeer in ug/F	in ug/m3 lucht	Analyses resultaat MDI afgeleiden in ug/F	in ug/m3 lucht	Totaal isoocynaat in lucht in ug/m3 ±
40929-280300-003-001-PAS-01 persoonlijk bij het metaalgielen	120	14,3	13,5	13,9	1,93	0,231	< 0,13	0,56 LOD	< 0,2	0,87 LOD	< 1,43
40929-280300-003-001-STAT-01 stationair bij mengen grondstof	123	14,3	14,3	14,3	2,00	0,246	< 0,13	0,53 LOD	< 0,2	0,87 LOD	< 1,34
40929-280300-003-002-STAT-01 stationair bij het kermischieten	120	14,3	14,3	14,3	2,00	0,240	gestoord	onbekend	gestoord	onbekend	onbekend
40929-280300-003-001-XX-01 field blanc	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	gestoord		gestoord		

LOQ voor MDI-monomeren = 0,13 ug/F
LOQ voor MDI-afgeleiden = 0,2 ug/F

Monstercode	Tijdsduur (min)	Beginflow	Eindflow	Gem. Flow (l/min)	Gem. Flow aangezogen lucht (m3)	Analysesresultaat 1,6-HDI monomeer in ug/F	Analysesresultaat 1,6-HDI in ug/m3 lucht	Analysesresultaat 1,6-HDI afgeleiden in ug/F	Totaal isocyaanaat in lucht in ug/m3
40928-110400-005-001-PAS-01 Afvullen van kleine vaasjes	120	14,3	13,8	14,05	0,234	1,30	5,54	< 0,22	0,94 LOD
40928-110400-005-002-PAS-01 Mengen van grote ton	102	14,3	13,9	14,1	0,200	0,3	1,50	< 0,22	1,10 LOD
40928-110400-005-002-PAS-02 Mengen van grote ton	57	14,3	14,3	14,3	0,114	0,61	5,34	1,9 afwijkende ratio	16,65
40928-110400-005-001-STAT-01 Afvullen van kleine vaasjes	94	14,3	13,6	13,95	0,182	< 0,15	0,82 LOD	< 0,22	1,21 LOD
40928-110400-005-001-STAT-02 Afvullen van kleine vaasjes	35	14,3	14,1	14,2	0,069	< 0,15	2,16 LOD	< 0,22	3,17 LOD
40928-110400-005-002-STAT-01 Mengen van grote ton	61	14,3	14,1	14,2	0,121	< 0,15	1,24 LOD	< 0,22	1,82 LOD
40928-110400-005-002-STAT-02 Mengen van grote ton	24	14,3	14,5	14,4	0,049	< 0,15	3,09 LOD	< 0,22	4,53 LOD
40928-110400-005-003-STAT-01 Afvullen van grote ton	104	14,3	14,1	14,2	0,206	0,19	0,92	< 0,22	1,07 LOD
40928-110400-005-001-XX-01 field blanc	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,15		< 0,22	

LOQ voor 1,6-HDI monomeer = 0,15 ug/F

LOQ voor 1,6-HDI afgeleiden = 0,22 ug/F

Monstercode	Tijdsduur (min)	Beginflow	Endflow	Gem. Flow (l/min)	Gem. Flow lucht (m3)	Analysesresultaat MDI monomeer in ug/F	Analysesresultaat MDI monomeer in ug/m3 lucht	Analysesresultaat MDI afgeleiden in ug/F	Analysesresultaat MDI afgeleiden in ug/m3 lucht	Totaal Isoyenaat in lucht in ug/m3
40929-210300-002-001-PAS-01 voorman bij gelbeaan 1	100	14,3	14,1	14,2	1,98	< 0,13	0,66 LOD	0,62	3,13	< 3,78
40929-210300-002-002-PAS-01 controle bij spuiten (baan 1)	96	14,3	13,9	14,1	1,96	< 0,13	0,69 LOD	0,27	1,43 LOD	< 2,12
40929-210300-002-002-PAS-02 controle bij spuiten (baan 1)	96	14,3	14	14,15	1,97	< 0,13	0,69 LOD	0,27	1,43 LOD	< 2,11
40929-210300-002-003-PAS-01 controle invoer papier -> blumen	123	14,3	14,2	14,25	1,99	< 0,13	0,53 LOD	0,27	1,10 LOD	< 1,63
40929-210300-002-004-PAS-01 controle bij spuiten (baan 2)	113	14,3	14,3	14,3	2,00	< 0,13	0,57 LOD	0,27	1,19 LOD	< 1,77
40929-210300-002-004-PAS-02 controle bij spuiten	100	14,3	14,3	14,3	2,00	< 0,13	0,65 LOD	0,27	1,35 LOD	< 2,00
40929-210300-002-005-PAS-01 voorman bij gelbeaan 2	121	14,3	14,3	14,3	2,00	< 0,13	0,54 LOD	0,27	1,11 LOD	< 1,65
40929-210300-002-001-STAT-01 bij opsputten naast band (baan 1)	115	14,3	13,8	14,05	1,95	0,28	1,25	0,32	1,42	2,67
40929-210300-002-001-STAT-02 bij opsputten naast band (baan 1)	116	14,3	14,1	14,2	1,98	0,84	3,65	0,27	1,17 LOD	< 4,83
40929-210300-002-002-STAT-01 bij opsputten naast band (baan 1)	118	14,3	13,6	13,95	1,93	< 0,13	0,57 LOD	0,27	1,18 LOD	< 1,75
40929-210300-002-002-STAT-02 bij opsputten naast band (baan 2)	100	14,3	14,4	14,35	2,01	< 0,13	0,65 LOD	0,27	1,34 LOD	< 1,99
40929-210300-002-003-STAT-01 midden boven band (baan 2)	118	14,3	13,9	14,1	1,96	< 0,13	0,56 LOD	0,27	1,17 LOD	< 1,73
40929-210300-002-003-STAT-02 midden boven band (baan 2)	57	14,3	14	14,15	1,97	< 0,13	1,16 LOD	0,27	2,40 LOD	< 3,56
40929-210300-002-001-XX-01 field blanc	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,13		0,27		

LOQ voor MDI-monomeeren = 0,13 ug/F
LOQ voor MDI-afgeleiden = 0,27 ug/F

Monitrcode	Tijdsduur (min)	Beginflow	Einflow	Gem. Flow (l/min)	Gem. Flow (m3)	Analysesresultaat MDI monomeer in ug/F	Analysesresultaat MDI monomeer in ug/m3 lucht	Analysesresultaat MDI afgeleiden in ug/F	Analysesresultaat MDI afgeleiden in ug/m3 lucht	Totaal isocyaanaat in lucht in ug/m3 h
40929-130400-006-001-PAS-01 Insiputen van grondstof	106	14,3	14,2	14,25	0,211	0,90	4,26	0,22	1,04 LOD	< 5,30
40929-130400-006-001-STAT-01 bij uitblaasopening pers.	117	14,3	14,2	14,25	0,233	0,09	0,39 LOD	0,22	0,34 LOD	< 1,33
40929-130400-006-001-STAT-02 bij uitblaasopening pers.	98	14,3	14,4	14,35	0,197	0,09	0,46 LOD	0,22	1,12 LOD	< 1,57
40929-130400-006-002-STAT-01 bij uitblaasopening pers.	116	14,3	14,2	14,25	0,231	0,09	0,39 LOD	0,22	0,95 LOD	< 1,34
40929-130400-006-002-STAT-02 bij uitblaasopening pers.	107	14,3	14,3	14,3	0,214	0,09	0,42 LOD	0,22	1,03 LOD	< 1,45
40929-130400-006-003-STAT-01 bij uitblaasopening pers.	107	14,3	14,3	14,3	0,214	0,09	0,42 LOD	0,22	1,03 LOD	< 1,45
40929-130400-006-001-XX-01 field blanc	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,09		0,22		

LOQ voor MDI-monomereer = 0,09 ug/F

LOQ voor MDI-afgeleiden = 0,22 ug/F

Monstercode	Tijdsduur (min)	Beginflow	Eindflow	Gem. Flow (l/min)	Gem. Flow (l/min)	sangezogen lucht (m3)	Analysesresultaat HDI monomeer in ug/F	Analysesresultaat HDI afgeleiden in ug/m3 lucht	Totaal isoendaat in lucht in ug/m3
40829-150400-007-001-PAS-01 Chaufleur hoogwerker 1e laag	90	14,3	-	-	-	-	-	-	-
40829-150400-007-001-PAS-02 Chaufleur hoogwerker 2e laag	20	14,3	14,1	1,98	14,2	0,040	9,6	14128,86	14370,90
40829-150400-007-001-PAS-03 Chaufleur hoogwerker 2e laag	22	14,3	14,3	2,00	14,3	0,044	8,7	9655,94	9853,41
40829-150400-007-002-PAS-01 Spuiten 1e laag	70	14,3	-	-	-	-	-	-	-
40829-150400-007-002-PAS-02 Verf mengen	20	14,3	14,3	2,00	14,3	0,040	< 0,17	< 0,28	< 11,24
40829-150400-007-002-PAS-03 Spuiten 2e laag	23	14,3	14,3	2,00	14,3	0,046	11,5	12768,59	13018,27
40829-150400-007-002-PAS-04 Spuiten 2e laag	22	14,3	14,3	2,00	14,3	0,044	14,3	13585,04	13909,63
40829-150400-007-003-PAS-01 Spuiten 1e laag	90	14,3	-	-	-	-	-	-	-
40829-150400-007-003-PAS-02 Spuiten 2e laag	18	14,3	14,3	2,00	14,3	0,036	10	14811,77	15089,20
40829-150400-007-003-PAS-03 Spuiten 2e laag	23	14,3	14,3	2,00	14,3	0,046	4	4828,66	4915,51
40829-150400-007-001-STAT-01 Spuiten van de eerste laag	85	14,3	14,3	2,00	14,3	0,170	0,94	652,70	658,22
40829-150400-007-001-STAT-02 Spuiten van de tweede laag	105	14,3	14,3	2,00	14,3	0,210	4,7	1055,80	1078,16
40829-150400-007-002-STAT-01 Spuiten van de eerste laag	85	14,3	14,3	2,00	14,3	0,170	12,2	4049,57	4121,24
40829-150400-007-002-STAT-02 Spuiten van de tweede laag	105	14,3	14,2	1,99	14,25	0,209	19,9	3704,18	3799,29
40829-180300-001-001-XX-01 field blanc	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,25	3,5	-

LOQ voor HDI-monomeren = 0,17 ug/F
LOQ voor HDI-afgeleiden = 0,28 ug/F

Monstercode	Tijdsduur (min)	Beginflow	Eindflow	Gem. Flow (l/min)	Gem. Flow (l/min)	aangevoegen lucht (m3)	Analysesresultaat HDI monomeer in ug/F in ug/F	Analysesresultaat HDI monomeer in ug/m3 lucht (LOD)	Analysesresultaat HDI afgeleiden in ug/m3 lucht (LOD)	Totaal isocynaat in lucht in ug/m3 ±
40929-100500-012-001-PAS-01 Verf mengen	15	14,3	14,2	14,25	1,99	0,030	< 0,13	4,35 LOD	97,01	< 101,36
40929-100500-012-001-PAS-02 Verf spuiten	19	14,3	14,6	14,45	2,03	0,039	1,9	49,22	3927,46	3976,68
40929-100500-012-001-PAS-03 Verfspuiten	21	14,3	14,6	14,45	2,03	0,043	4,3	100,79	7524,05	7624,84
40929-100500-012-002-PAS-01 Hulp bij spuiten	24	14,3	14,2	14,25	1,99	0,048	3,4	71,09	5222,82	5293,91
40928-100500-012-002-PAS-02 Hulp bij spuiten	16	14,3	14,2	14,25	1,99	0,032	2,6	81,54	6490,69	6572,23
40929-100500-012-003-PAS-01 Verfspuiten	26	14,3	14,4	14,35	2,01	0,052	1,2	22,94	1787,16	1810,10
40929-100500-012-003-PAS-02 Verfspuiten	16	14,3	14,4	14,35	2,01	0,032	3	93,18	6715,23	6808,41
40929-100500-012-004-PAS-01 Hulp bij spuiten	19	14,3	14,3	14,3	2,00	0,038	1,7	44,68	3151,27	3195,95
40929-100500-012-004-PAS-02 Hulp bij spuiten	19	14,3	14,3	14,3	2,00	0,038	3,2	84,10	5997,66	6081,76
40929-100500-012-001-STAT-01 Spuiten van het schip	89	14,3	14,4	14,35	2,01	0,179	0,19	1,06	231,17	232,23
40929-100500-012-002-STAT-01 Spuiten van het schip	89	14,3	14,4	14,35	2,01	0,179	< 0,13	0,73 LOD	189,85	190,58
40929-100500-012-001-XX-01 field blanc	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,13		7,2	

LOQ voor HDI-monomeer = 0,13 ug/F
LOQ voor HDI-afgeleiden = ?

Monstercode	Tijdsduur (min)	Beginflow	Endflow	Gem. Flow	Gem. Flow (l/min)	Aangezogen lucht (m3)	Analyseresultaat MDI monomeer		Analyseresultaat MDI afgeleiden		Totaal isocyaanaat in lucht in ug/m3
							in ug/F	in ug/m3 lucht	in ug/F	in ug/m3 lucht	
40929-250400-010-001-PAS-01 Mengen van de grondstoffen	112	14,3	14,3	14,3	2,00	0,224	0,30	1,34	< 0,26	1,16 LOD	< 2,50
40929-250400-010-002-PAS-01 Mengen van de grondstoffen	112	14,3	14,4	14,35	2,01	0,225	0,5	2,22	< 0,26	1,15 LOD	< 3,37
40929-250400-010-003-PAS-01 Uitgielen + egaliseren vloer	110	14,3	14,2	14,25	1,99	0,219	0,2	0,91	< 0,26	1,19 LOD	< 2,10
40929-250400-010-004-PAS-01 Uitgielen vloer + transport	110	14,3	14,3	14,3	2,00	0,220	0,14	0,64	< 0,26	1,18 LOD	< 1,82
40929-250400-010-001-STAT-01 Mengen van de grondstoffen	116	14,3	14,4	14,35	2,01	0,233	0,2	0,86	< 0,26	1,11 LOD	< 1,97
40929-250400-010-001-XX-01 field blanc	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,1		< 0,26		

LOQ voor MDI-monomeer = 0,10 ug/F

LOQ voor MDI-afgeleiden = 0,26 ug/F

Monstercode	Tijdsduur (min)	Beginflow	Eindflow	Gem. Flow (l/min)	Gem. Flow aangezogen lucht (m3)	Analyseresultaat 1,6-HDI monomeer in ug/F		Analyseresultaat 1,6-HDI afgeleiden in in ug/F	1,6-HDI in ug/m3 lucht	Totaal isocyaan in lucht in ug/m3 ltr
40829-270400-011-001-PAS-01 Opbrengen van de coating	120	14,3	14,1	14,2	1,98	0,238	0,82	< 0,28	1,18 LOD	< 4,62
40829-270400-011-002-PAS-01 Opbrengen van de coating	120	14,3	14,3	14,3	2,00	0,240	0,79	< 0,28	1,17 LOD	< 4,45
40829-270400-011-003-PAS-01 Opbrengen van de coating	120	14,3	14,1	14,2	1,98	0,238	0,65	< 0,28	1,18 LOD	< 3,91
40829-270400-011-004-PAS-01 Opbrengen van de coating	120	14,3	13,8	14,05	1,95	0,234	0,91	< 0,28	1,19 LOD	< 5,07
40829-270400-011-001-STAT-01 Achtergrondmeting	120	14,3	14,3	14,3	2,00	0,240	0,2	< 0,28	1,17 LOD	< 2,00
40829-270400-011-001-XX-01 field blank	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,18	< 0,28		

LOQ voor 1,6-HDI-monomeer = 0,18 ug/F
LOQ voor 1,6-HDI-afgeleiden = 0,28 ug/F