

Ser. 4
S 16

Gezondheidsaspecten van het werken met metaalbewerkingsvloei­stoffen

Een literatuurstudie

Uitgevoerd in opdracht van het Directoraat-Generaal
van de Arbeid onder coördinatie van
Bureau Humanisering van de Arbeid TNO

Directoraat-Generaal van de Arbeid

Nederlands Instituut voor Arbeidsomstandigheden



NIA0014303

S16

613.632 : 621:895
gev. st. 17

gratis jc

Gezondheidsaspecten van het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen

Een literatuurstudie

Uitgevoerd in opdracht van het Directoraat-Generaal
van de Arbeid onder coördinatie van
Bureau Humanisering van de Arbeid TNO

Nederlands Instituut voor
Arbeidsomstandigheden NIA
bibliotheek-documentatie-informatie
De Boelelaan 30, Amsterdam-Buitenveidert

ISN-nr. 13631
plaats Ser 4: 516
datum

maart 1986

ONDERZOEKSTEAM

Ir.H.A.Smit Nederlands Instituut voor Praeventieve Gezondheidszorg TNO
(projectleider)
H.Compaan Hoofdgroep Maatschappelijke Technologie TNO
Ir.M.J.C.Matthijssen Metaalinstituut TNO

Medewerking werd verleend door:

Dr.D.P.Bruijnzeel Vrije Universiteit Amsterdam, Afdeling Arbeidsdermatologie
Drs.P.J.Groenen Instituut CIVO-Analyse TNO
H.Hoolboom, arts Nederlands Instituut voor Praeventieve Gezondheidszorg TNO
Dr.W.G.van Ketel Vrije Universiteit Amsterdam, Afdeling Arbeidsdermatologie
Dr.Ir.G. de Mik Medisch-Biologisch Laboratorium TNO

Coördinatie:

Ir.C.K.Pasmooij Bureau Humanisering van de Arbeid TNO

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Dr. P.B.Koster voorzitter, Directoraat-Generaal van de Arbeid
M.C.L.C.van Eekelen secretaris, Directoraat-Generaal van de Arbeid
Ing.C.H.Chudaska Arbeidsinspectie, 7e district
W.L.M.de Kort,
bedrijfsarts Directoraat-Generaal van de Arbeid
Ing.P.van der Riet Directoraat-Generaal van de Arbeid
J.P.Wonder,
bedrijfsarts Bedrijfsgezondheidsdienst Amsterdam-Oostenburg

Inhoudelijk is deze studie een weergave van de bevindingen en conclusies van de onderzoekers.

INHOUDSOPGAVE

SAMENVATTING

TEN GELEIDE	I
1. FUNCTIONELE ASPECTEN VAN METAALBEWERKINGS- VLOEISTOFFEN	1
1.1 Inleiding	1
1.2 Historische achtergrond van de toepassing van snijvloeistoffen (1) (2)	3
1.3 Soorten snijvloeistoffen en hun classificatie	6
1.3.1 Aan snijvloeistoffen te stellen eisen	6
1.3.2 Soorten classificatie	7
1.4 Componenten van snijvloeistoffen	9
1.4.1 Algemeen	9
1.4.2 Benaderde samenstelling van snijvloeistoffen	10
1.4.3 Vorming van N-nitroso-verbindingen door interactie van bestanddelen van snijvloeistoffen	19
1.5 Kwantificering van het gebruik van snijvloeistoffen	19
1.5.1 Voorwoord	19
1.5.2 Procedure voor schatten van de omzet aan snijvloeistoffen in Nederland	20
1.5.3 Prognose voor de omzet in 1985 in Nederland	23
1.6 Toepassing van soorten snijvloeistoffen naar aard van de bewerking en naar aard van het bewerkte materiaal	25
1.7 Nevelvorming bij gebruik van snijvloeistoffen	28
1.7.1 Nevelproductie	28
1.7.2 Additionele parameters voor de nevelvorming	29
1.7.3 Druppelgrootteverdeling bij snijvloeistof-aërosolen	29
1.7.4 Aërosolconcentraties: MAK-waarde en waargenomen concentraties	32
1.7.5 Vermindering van de nevelvorming	34
Literatuur bij hoofdstuk 1	35
2. SNIJVLOEISTOFFEN EN GEBRUIK: VERANDERINGEN IN DE SAMENSTELLING, VERLIEZEN; AFVAL	40
2.1 Inleiding	40
2.2 Veranderingen in de samenstelling	41
2.2.1 Veranderingen vóór het gebruik	41
2.2.2 Verontreiniging dóór en tijdens het gebruik	41
2.2.3 Biologisch bederf en microbiologische verontreiniging	42

2.2.4	Veranderingen door chemische reacties bij relatief lage temperatuur	45
2.2.4.1	Vorming van nitrosaminen	45
2.2.4.2	Diversen	46
2.2.5	Thermische ontleding van componenten van snijvloeistoffen	49
2.2.5.1	Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's)	49
2.2.5.2	Chloordioxinen en chloordibenzofuranen	50
2.2.5.3	Diversen	51
2.3	Onderhoud van de vloeistoffen	52
2.4	Schadelijke stoffen in gas- en nevelvorm	57
2.5	Mogelijke problemen bij de afvalverwerking	57
2.5.1	De biologische (on)afbreekbaarheid	57
2.5.2	Problemen bij de verwerking van metaalafval	59
2.6	Conclusies	59
	Literatuur bij hoofdstuk 2	61
3.	GEZONDHEIDSRISICO'S VAN HET WERKEN MET METAALBEWERKINGSVLOEI-STOFFEN	67
3.1	Inleiding	67
3.1.1	Historische ontwikkeling van het onderzoek naar de gezondheidsrisico's van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen	67
3.1.2	De opbouw van het hoofdstuk	69
3.2	Carcinomen en (pre)carcinomateuze huidaandoeningen	71
3.2.1	Dierexperimenteel onderzoek	71
3.2.2	Epidemiologisch onderzoek	75
3.2.3	Evaluatie	87
3.3	Niet-carcinomateuze huidaandoeningen	89
3.3.1	Contacteczeem	90
3.3.1.1	Ortho-ergisch contacteczeem	91
3.3.1.2	Allergisch contacteczeem	97
3.3.2	Olie- en chlooracne	105
3.3.3	Pigmentveranderingen	107
3.3.4	Evaluatie	108
3.4	Niet-carcinomateuze luchtwegaandoeningen	109
3.4.1	Dierexperimenteel onderzoek	109
3.4.2	Epidemiologisch onderzoek	111
3.4.3	Evaluatie	115
3.5	Oorzaak specifieke mortaliteit	116
3.6	Andere potentiële gezondheidsrisico's	120
3.7	Conclusies	121
	Literatuur bij hoofdstuk 3	125

4.	FACTOREN DIE HET GEZONDHEIDSRISICO BEINVLOEDEN . . .	137
4.1	Inleiding	137
4.2	Factoren die de blootstelling beïnvloeden	138
4.2.1	Contact met vloeistoffen	138
4.2.2	Type vloeistof en aard van de bewerking	139
4.2.3	Onderhoud van de vloeistoffen	144
4.3	Factoren die het optreden van gezondheidseffecten bij een bepaalde blootstelling beïnvloeden	145
4.4	Een kader voor preventieve maatregelen	146
5.	INVENTARISATIE VAN WETTELIJKE REGELS EN RICHTLIJNEN .	148
	Publicaties met betrekking tot richtlijnen en wettelijke regels bij hoofdstuk 5	165
6.	CONCLUSIES	169

BIJLAGEN

SAMENVATTING

Hoofdstuk 1

Metaalbewerkingsvloeistoffen zijn stoffen die bij snijdende, deels ook bij omvormende en vormgevende bewerkingen van veelal metallische werkstukmaterialen worden gebruikt. De belangrijkste functies van metaalbewerkingsvloeistoffen zijn het smeren en koelen van werkstuk en gereedschap. In het rapport wordt onderscheid gemaakt in 2 typen metaalbewerkingsvloeistoffen namelijk zuivere snijoliën en waterhoudende vloeistoffen.

De zuivere snijoliën kenmerken zich primair door goede smerende eigenschappen. Zij bestaan uit minerale, plantaardige of dierlijke oliën, waaraan soms nog hogedrukadditieven worden toegevoegd.

De waterhoudende snijvloeistoffen hebben als belangrijkste functie de koeling van gereedschap en werkstukken. Waterhoudende vloeistoffen zijn mengsels van olie en water als emulsie of dispersie. Aan waterhoudende vloeistoffen worden verschillende additieven toegevoegd: emulgatoren (om een stabiele emulsie te verkrijgen, daar olie slecht oplosbaar is in water), corrosieremmers (om corrosie van werkstuk en gereedschap door het aanwezige water tegen te gaan), biociden (omdat de waterhoudende vloeistof een goede voedingsbodem vormt voor schimmels en bacteriën) en soms ook geuren en kleurstoffen.

In bijlage 3 is per hoofdgroep van componenten een opsomming gegeven van chemische verbindingen die mogelijk voor kunnen komen in snijvloeistoffen. Om een indruk te kunnen geven van gezondheidsrisico's naar de aard van de bewerking (zie hoofdstuk 4) wordt in hoofdstuk 1 aangegeven welke bewerkingseigenschappen van invloed zijn op de vloeistofkeuze: zuivere snijoliën of waterhoudende vloeistoffen. Verder wordt aangegeven welke factoren de mate van verneveling bij een bewerking beïnvloeden.

Hoofdstuk 2

De blootstelling aan (componenten van) metaalbewerkingsvloeistoffen wordt niet alleen bepaald door eigenschappen van de nieuwe vloeistof, maar ook door de eigenschappen van gebruikte vloeistoffen. Tijdens het gebruik kunnen veranderingen optreden in de vloeistof door:

- a. Contaminatie met werkplekvuil, lekoliën, oplosmiddelen enz.
- b. Microbiële verontreiniging.
- c. Chemische reacties bij relatief lage temperatuur (tussen de componenten).

Uit gezondheidkundig oogpunt is vooral van belang dat zich nitrosaminen (vooral N-nitrosodiethanolamine NDELA) kunnen vormen in waterhoudende vloeistoffen waarin zich tegelijkertijd nitriet en secundaire of tertiaire aminen bevinden. Deze kunnen als corrosieremmers of emulgatoren worden toegevoegd. Hoge concentraties NDELA zijn in verschillende onderzoeken aangetoond in waterhoudende snijvloeistoffen.

- d. Thermische ontleding van componenten van snijvloeistoffen. Hoewel de zuivere snijoliën sinds de tweede wereldoorlog worden geraffineerd met oplosmiddelen om de aanwezige polycyclische aromatische koolwaterstoffen te verwijderen, bestaat nog steeds de mogelijkheid dat deze (carcinogene) verbindingen tijdens het gebruik in de zuivere snijoliën ontstaan door thermolyse.

Daarnaast bestaat uit chemisch-technisch oogpunt de mogelijkheid dat thermolyse van chloorparaffinen leidt tot de vorming van acne-gene polychloorbifenylen (PCB's). De aanwezigheid van deze stoffen is echter nooit onderzocht. Het is dan ook onbekend of zich in de praktijk PCB's bevinden in zuivere snijoliën waarin chloorkoolwaterstoffen vóórkomen.

Tevens worden enkele chemische stoffen genoemd zoals fosgeen en acroleïne die een prikkelende werking op de ogen hebben.

Ook van deze stoffen is echter niet bekend of deze in de praktijk vóórkomen.

Het onderhoud van de vloeistof is van grote invloed op de mate waarin zich veranderingen voordoen tijdens het gebruik en dus ook op de kans op gezondheidseffecten bij het werken met deze vloeistoffen.

Ook bij de afvalverwerking van metaalspanen waaraan zich vaak nog snijvloeistoffen bevinden moet rekening gehouden worden met de mogelijke vorming van en blootstelling aan schadelijke stoffen zoals PCB's en chloordibenzofuranen.

Hoofdstuk 3

Het gezondheidsrisico van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen is afhankelijk van:

- de aard van de blootstelling: waterhoudende vloeistof of zuivere olie; componenten;
- de blootstellingsweg: huidcontact, inhalatie, ingestie;
- de intensiteit van de blootstelling.

Carcinomen en carcinomateuze huidandoeningen

In metaalbewerkingsvloeistoffen kunnen zich twee soorten, uit dierproeven bekende, carcinogene stoffen bevinden:

- a. Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) in zuivere oliën. Sinds de tweede wereldoorlog worden deze grotendeels verwijderd door raffinage met organische oplosmiddelen. Het is echter mogelijk dat er tijdens het gebruik PAK's gevormd worden door thermolyseverschijnselen. Het is waarschijnlijk dat het optreden van scrotumcarcinoom bij metaalbewerkers die vóór en tijdens de tweede wereldoorlog met zuivere snijoliën werkten, in verband gebracht moeten worden met de blootstelling aan carcinogene PAK's.

- b. Nitrosaminen in het bijzonder N-Nitrosodiethanolamine (NDELA) kan gevormd worden in waterhoudende vloeistoffen waarin zich tegelijkertijd nitriet en secundaire of tertiaire aminen bevinden. NDELA is een potent carcinogeen dat de eigenschap heeft gemakkelijk door de huid heen te dringen. Het kan via ingestie, inhalatie of huidcontact bij proefdieren tumoren induceren vooral in de lever en neusholte. Er moet dan ook rekening mee gehouden worden dat NDELA ook voor mensen carcinogeen is hoewel er (nog?) geen epidemiologisch onderzoek is waaruit een duidelijke samenhang blijkt tussen blootstelling aan NDELA-houdende snijvloeistoffen en het optreden van carcinomen.

Niet-carcinomateuze huidaandoeningen

De belangrijkste huidaandoeningen die zich vóór kunnen doen bij contact met metaalbewerkingsvloeistoffen zijn:

- contacteczeem;
- olie-acne;
- pigmentveranderingen.

Contacteczeem komt in de praktijk waarschijnlijk het meest voor. Er wordt onderscheid gemaakt tussen ortho-ergisch en allergisch contacteczeem.

Ortho-ergisch contacteczeem ontstaat als reactie op (herhaald) contact met irriterende verbindingen en/of fysische invloeden. Bij het optreden van contacteczeem spelen echter ook andere factoren een rol. Wanneer de huid beschadigd is, kloofjes of wondjes vertoont, of schraal is, is deze gevoeliger voor de inwerking van irriterende stoffen van buitenaf. Dit wordt bijvoorbeeld veroorzaakt door metaalslijpsel in de vloeistof, het wassen van de handen met oplosmiddelen, het schuren van werkkleding, door een te droge omgevingslucht enz.

Irriterende verbindingen die in waterhoudende vloeistoffen voor kunnen komen zijn fenolen, cresolen, formaldehyd en formaldehyddo-

noren, benzisothiazolinon en ethyleendiamine (al deze componenten zijn biociden). Zuivere oliën in ongebruikte vorm bevatten zelden irriterende verbindingen. Deze kunnen echter tijdens het gebruik gevormd worden door het ranzig worden van de oliën en door het afsplitsen van HCl of H₂S uit hogedrukadditieven.

Allergisch contacteczeem ontstaat als overgevoeligheidsreactie op contact met sensibiliserende verbindingen. Dit contact leidt echter slechts bij een klein deel van de werknemers tot sensibilisatie en tot allergisch contacteczeem. Sensibiliserende verbindingen komen vooral voor in waterhoudende vloeistoffen: als hogedrukadditieven: triecresylfosfaat; als corrosieremmers: kaliumbichromaat, trithanolamine en mercaptobenzothiazool; als emulgatoren: colofonium; als biociden: 0-fenylfenol, formaldehydonoren, derivaten van isothiazolinon, ethyleendiamine, 4-(nitrobutyl)morfoline, methyleenbisthiocynaat, enz.; bij de geur- en kleurstoffen: azokleurstoffen, perubalsem en denneolie; ook de metaaldeeltjes die tijdens het gebruik ontstaan en die chroom, nikkel of cobalt kunnen bevatten, kunnen tot sensibilisatie leiden.

Opgemerkt moet worden dat de allergische potentie van deze verbindingen verschilt. Ook voor allergisch contacteczeem geldt dat de kans daarop groter is wanneer de huid beschadigd is.

Olie-acne kan optreden door huidcontact met zuivere oliën. Het is niet bekend in welke mate olie-acne voorkomt bij blootgestelde metaalbewerkers.

Andere effecten op de huid die in principe op kunnen treden bij blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen zijn hyperpigmentatie door oliën met anthraceenfracties of asfalt- en bitumenresiduen, en depigmentatie door contact met p-tert.butylfenol. Hiervan wordt in de literatuur echter weinig melding gemaakt.

Andere gezondheidseffecten

Hoewel bij sommige bewerkingen een sterke verneveling op kan treden zijn er geen duidelijke nadelige effecten aangetoond op de luchtwegen. Enkele onderzoeken waarin een verhoogde frequentie van luchtwegklachten werd waargenomen bij blootgestelde metaalbewerkers vormen daarop een uitzondering.

Prikkeling van de ogen kan optreden wanneer zich in de vloeistof acroleïne of fosgeen bevinden.

Hoofdstuk 4

Factoren die het gezondheidsrisico beïnvloeden worden onderscheiden in:

Factoren die de blootstelling beïnvloeden

De mate waarin contact met de vloeistoffen noodzakelijk is of te vermijden is bij de bewerking bepaald in belangrijke mate of er blootstelling plaatsvindt. De aard van de bewerking bepaalt of de blootstelling plaatsvindt via inhalatie en/of huidcontact.

Het onderhoud van de vloeistof is bepalend voor de mate waarin men blootgesteld wordt aan componenten die tijdens het gebruik ontstaan.

Factoren die het optreden van gezondheidseffecten bij een bepaalde blootstelling beïnvloeden

De arbeidsomstandigheden en de gevoeligheid van individuele werknemers zijn van invloed op de kans dat er bij een bepaalde blootstelling gezondheidseffecten optreden. Vooral bij contacteczeem spelen deze factoren een belangrijke rol.

Hoofdstuk 5

Er wordt een aantal richtlijnen en wettelijke regels gegeven, die

gelden in Canada, West-Duitsland, Denemarken, Engeland, Frankrijk, Verenigde Staten, Zweden en Nederland. Er wordt een opsomming gegeven van richtlijnen met betrekking tot:

maatregelen ter beperking van de blootstelling

- het vermijden of verminderen van contact;
- gebruik van vloeistoffen met zo min mogelijk gezondheidsrisico's;
- onderhoud van de vloeistof;

maatregelen ter voorkoming van gezondheidsschade bij blootstelling

- handelen in noodsituaties;
- medische zorg.

Hoofdstuk 6

Op grond van de inventarisatie van de literatuur over gezondheidsrisico's wordt een aantal leemtes gesignaleerd met betrekking tot:

- 1) Aard en omvang van de blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen in Nederland.
- 2) De relatie tussen blootstelling aan de verschillende vloeistoffen (en componenten) en het optreden van gezondheidseffecten.
- 3) Factoren die van invloed zijn op de blootstelling.

TEN GELEIDE

Het onderhavige rapport is het verslag van een literatuurstudie naar gezondheidsaspecten van het werken met metaalbewerkingsvloei-stoffen. De literatuurstudie vormt de 1e fase van een onderzoeks-project, dat dient te resulteren in een voorlichtingsblad over het werken met metaalbewerkingsvloei-stoffen uit te brengen door het Directoraat-Generaal van de Arbeid (Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid).

De opdracht tot het onderzoek is door het Directoraat-Generaal van de Arbeid verleend aan het Bureau Humanisering van de Arbeid TNO. De aanleiding voor het onderzoek was dat er door het CIVO-TNO in 1981 in een aantal metaalbewerkingsvloei-stoffen hoge concentraties van het carcinogene NDELA (N-nitrosodiethanolamine) werden aange-troffen.

Het onderzoek richt zich op de volgende aspecten:

- de gezondheidsrisico's (waaronder NDELA-expositie) naar aard en omvang bij het werken met metaalbewerkingsvloei-stoffen;
- een schatting van niveau en wijze van expositie, onderscheiden naar verschillende arbeidssituaties en toepassingsgebieden van deze snijvloei-stoffen;
- mogelijkheden om gezondheidsbescherming te bevorderen door deze expositie te verminderen c.q. te voorkomen (toepassen van snijvloei-stoffen met een alternatieve samenstelling, gebruik van persoonlijke beschermings-middelen, hygiënische maatregelen, aanpassing produc-tiemethode en/of -gereedschap);
- mogelijkheden voor gezondheidsbewaking (indien nodig) door het gericht opsporen van vroege gezondheidseffec-ten (ervaringen met periodiek geneeskundig onderzoek).

Het onderzoek wordt uitgevoerd in drie fasen:

1. literatuurstudie
2. veldonderzoek
3. aanvullende metingen/analyses.

Van de eerste fase wordt hier verslag gedaan.

De literatuurstudie heeft tot doel een overzicht te geven van de gezondheidsrisico's van het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen en een inventarisatie te maken van richtlijnen en wettelijke normen met betrekking tot het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen.

Uiteindelijk dient de literatuurstudie leemtes in bestaande kennis aan te geven om op grond daarvan een invulling aan de 2e en 3e onderzoeksfase te kunnen geven.

De hoofdstukken 1 t/m 4 van dit rapport hebben betrekking op de eerste doelstelling: het geven van een overzicht van de gezondheidsrisico's van het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen. Waar mogelijk is onderscheid gemaakt naar:

- typen vloeistoffen;
- componenten van de vloeistoffen in ongebruikte en gebruikte vorm;
- blootstellingsweg (huidcontact, inhalatie, ingestie, oogcontact);
- acute effecten en effecten op korte en lange termijn.

In hoofdstuk 1 wordt ingegaan op de functies van metaalbewerkingsvloeistoffen. Deze worden onderscheiden in twee 'hoofdtypen': zuivere oliën en waterhoudende vloeistoffen. Er wordt aangegeven welke componenten in beide typen vloeistoffen vóór kunnen komen. Dit vormt de basis voor de evaluatie van gezondheidsrisico's naar type vloeistof en component.

Om een indruk te krijgen van de omvang van de blootstelling die in Nederland plaatsvindt wordt een schatting gemaakt van de jaarlijks verbruikte hoeveelheid vloeistof. Vervolgens wordt ingegaan op de relatie tussen de aard van de bewerking en het type vloeistof en op de relatie tussen de aard van de bewerking en de mate van verneveling die daarbij optreedt. Dit dient als basis voor een evaluatie van gezondheidsrisico's naar type bewerking.

In hoofdstuk 2 wordt beschreven welke veranderingen de vloeistoffen tijdens gebruik kunnen ondergaan. Er worden 4 bronnen van veranderingen besproken a) chemische reacties bij relatief lage temperatuur, b) thermische ontleding van componenten, c) microbiële verontreiniging, d) toevoegingen door en tijdens gebruik.

Waar mogelijk, wordt ingegaan op concentraties van nieuw gevormde of toegevoegde componenten. Vervolgens komen aspecten van onderhoud en suppletie van de vloeistof en afvalverwerking aan de orde.

Hoofdstuk 3 is een evaluatie van dierexperimenteel, klinisch en epidemiologisch onderzoek met betrekking tot gezondheidseffecten van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen. Het onderzoek wordt besproken naar aard van het effect (carcinomateuze aandoeningen, niet-carcinomateuze huidaandoeningen, niet-carcinomateuze longaandoeningen en andere effecten). Indien mogelijk is onderscheid gemaakt naar type olie (volgens de indeling van hoofdstuk 1) en component.

In de slotparagraaf wordt een evaluatie gemaakt van mogelijke gezondheidseffecten van acute aard en op korte, middellange en lange termijn, naar type olie (vóór en na gebruik) en blootstellingsweg.

In hoofdstuk 4 wordt aangegeven welke factoren de kans op gezondheidseffecten beïnvloeden. Er is onderscheid gemaakt in: a) factoren die de blootstelling beïnvloeden (mate van contact met de

vloeistof, type vloeistof en aard van de bewerking, onderhoud van de vloeistof) en b) factoren die de kans op gezondheidseffecten bij een bepaalde blootstelling beïnvloeden.

In dit hoofdstuk is de informatie uit hoofdstuk 1 (type olie en mate van verneveling naar aard van de bewerking), hoofdstuk 2 (componenten die in de vloeistof terecht komen tijdens gebruik) en hoofdstuk 3 (gezondheidseffecten naar type olie voor en na gebruik en naar blootstellingsweg) te zamen gebracht.

In hoofdstuk 5 is een inventarisatie gemaakt van wettelijke regels, die speciaal gericht zijn op (het werken met) metaalbewerkingsvloeistoffen in Nederland en een aantal andere landen en van richtlijnen die door verschillende instanties zijn opgesteld (arbeidsinspecties, producenten, onderzoekers).

Hoofdstuk 6 tenslotte geeft een kort overzicht van de voorgaande hoofdstukken en geeft aan ten aanzien van welke punten onvoldoende kennis en informatie aanwezig is om knelpunten in de arbeidssituatie te kunnen signaleren en om maatregelen voor gerichte preventie te kunnen aanbevelen.

1. FUNCTIONELE ASPECTEN VAN METAALBEWERKINGSVLOEISTOFFEN

1.1 Inleiding

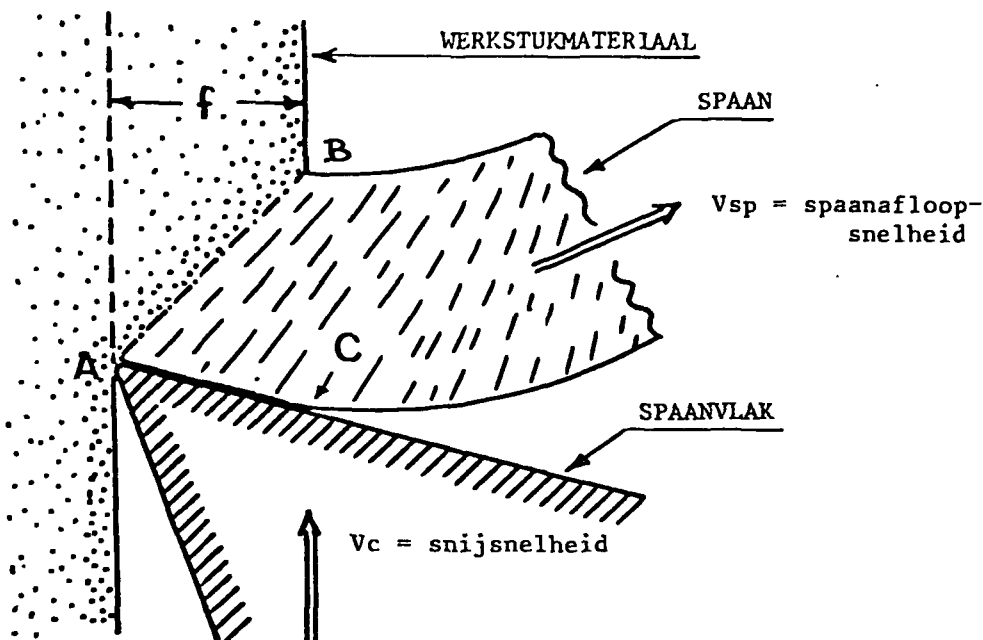
In de metaalindustrie worden vloeistoffen van velerlei aard voor velerlei toepassingen gebruikt. Vloeistoffen die worden toegepast bij de verspanende en niet-verspanende bewerkingen nemen hierbij een kwantitatief belangrijke plaats in. Deze metaalbewerkingsvloeistoffen zijn stoffen die bij snijdende, deels ook bij omvormende en vormgevende bewerkingen van veelal metallische werkstukmaterialen ten behoeve van zowel de koeling als de smering van gereedschap en werkstuk worden gebruikt. In de volgende beschouwing wordt de nadruk gelegd op de vloeistoffen voor de verspanende bewerkingen. Deze vloeistoffen worden in het algemeen met de term: "Snijvloeistoffen" aangeduid.

Snijvloeistoffen kunnen worden beschouwd als een onmisbaar hulpmiddel bij de verspaning. De facto kunnen zij te zamen met de verspanende gereedschappen en de gereedschapsmachines als productiemiddelen worden opgevat.

Zowel bij de verspanende als bij de niet-verspanende metaalbewerking treedt tengevolge van de wrijving tussen het gereedschap en het werkstuk een (vooral in het geval van de verspanende bewerking zeer sterke) verhitting van het gereedschap op die de gebruiksduur en dus de levensduur van het gereedschap nadelig beïnvloedt en de oppervlaktekwaliteit van het werkstuk op onaanvaardbare wijze kan doen veranderen.

Bij alle verspaningsprocessen is sprake van een wigvormig gereedschap ("mes") dat een spaan van het werkstuk afneemt (Figuur 1.1).

Figuur 1.1 Beitel/mes



In de contactzone (A-C) loopt het werkstukmateriaal in de vorm van een spaan met een grote snelheid (V_{sp}) en onder zeer hoge druk over het oppervlak (spaanvlak) van het gereedschap. Bij de moderne verspaning, en bij gebruik van de thans beschikbare gereedschapsmaterialen, moet met snelheden van $V_{sp} = 100 - 500$ m/min rekening worden gehouden. De drukken in de contactzone, die veelal zeer klein is, bereiken bij de verspaning van stalen waarden van $1000 - 4000$ N/mm² (10 - 40 kbar).

De combinatie van hoge snijsnelheid en hoge druk in de contactzone, waarbij tevens nog een hoge wrijvingscoëfficiënt in aanmerking moet worden genomen, resulteert in lokaal optredende zeer hoge temperaturen. Deze liggen in de contactzone in de orde van $600 - 1500^{\circ}\text{C}$.

De warmteontwikkeling heeft een zeer nadelige invloed op de gebruiksduur van het gereedschap die door de thermische en abrasieve

slijtage wordt bepaald. Bovendien bestaat kans op ontoelaatbare thermische vervormingen van het werkstuk en/of de machine.

Snijvloeistoffen/metaalbewerkingsvloeistoffen worden daarom vooral bij de verspanende bewerkingen toegepast ten behoeve van de smering en de koeling van gereedschappen en werkstukken, ten dele ook ten behoeve van de koeling van de onderdelen van de gereedschapmachine die door deze hitteontwikkeling op onaanvaardbare wijze zouden worden beïnvloed. Bij niet-verspanende bewerkingen kan de nadruk meer op de smeringseffecten dan op de koeleffecten liggen. Voor walsbewerkingen is overigens koeling weer van primair belang.

1.2 Historische achtergrond van de toepassing van snijvloeistoffen

(1) (2)

De eerste toepassing van snijvloeistoffen bij de verspaning is niet meer te traceren. Zeker is dat reeds in de late middeleeuwen bij het uitdraaien (boren c.q. kotteren) van boringen in kanonlopen koeling met water plaatsvond.

Bekend is dat sinds de ontdekking en winning van "shale oils" in Derbyshire in 1850 oliefracties als smeermiddel bij de verspaning toepassing vonden.

Het is echter aan F.W. Taylor, aartsvader van het wetenschappelijk onderzoek van de verspaning, te danken dat snijvloeistoffen onderwerp werden voor wetenschappelijk onderzoek. Taylor demonstreerde in 1883 dat de applicatie van een stroom water tijdens de verspaning de gebruiksduur van het gereedschap verveelvoudigde. Anderzijds vond hij dat de toevoer van water 30-40% hogere snijsnelheden mogelijk maakte zonder dat de gebruiksduur van het gereedschap ongunstig werd beïnvloed.

Tot rond 1900 was koeling met water in de metaalbewerking gangbaar. Aan problemen ten aanzien van de smering en de corrosie werd

getracht het hoofd te bieden door toepassing van zachte zepen opgelost in het water. Snijvloeistoffen op basis van "groene zeep in water" zijn vele jaren populair geweest. Zeer sporadisch kon deze vloeistof zelfs tot kort na de 2e wereldoorlog nog wel eens in de kleine industrie worden aangetroffen.

Omstreeks 1900 werden in de USA de eerste pasta's op basis van mengsels van minerale oliën en vetten met zachte zepen ontwikkeld. Deze gaven, aangemengd met water een melkachtige substantie (oude naam: "boorolie" of "boormelk") die als snijvloeistof snel een grote toepassing vond. Varianten met plantaardige en dierlijke oliën en vetten maakten eveneens opgang. Het succes was echter matig. De vloeistoffen waren moeilijk aan te maken en ontmengden snel. Bovendien bleef de corrosie van het gereedschap, het werkstuk en de machine een groot probleem vormen.

In 1906 werd door Vacuum Oil Co. een dun vloeibare "pasta", waaraan een primitieve emulgator was toegevoegd, op de markt gebracht. De mengbaarheid met water werd hierdoor duidelijk verbeterd. De stabiliteit bleef echter te wensen overlaten, waarbij ook de corrosie een probleem bleef vormen.

Deze eerste emulsies vonden gedurende de 1e wereldoorlog een grote toepassing in de wapenindustrie. Geleidelijk kwamen daarbij addities van sulfonaten en naftenaten in zwang om de emulgeerbaarheid en de stabiliteit te verhogen. Deze toevoegingen verbeterden de stabiliteit zodanig dat de weg werd vrij gemaakt voor bijmenging van korrosie-inhibitoren (o.a. natriumcarbonaat) en biociden (o.a. fenolen).

Deze emulsies werden in de periode 1918-1950 geleidelijk verder verbeterd. De eerste, in terugblik, "moderne" emulgeerbare snijvloeistof werd in 1930 door de Hamilton Oil Co. op de markt gebracht. Daarnaast trad ook een diversificatie op in de zin dat voor de verschillende bewerkingen gespecialiseerde vloeistoffen in zwang kwamen, aangepast aan de specifieke proceskenmerken.

Parallel hieraan vond een ontwikkeling plaats van de pure minerale snijoliën waarbij allengs stabilisatoren en hoge-druk-additieven als zwavel, chloorzwavelverbindingen, chloorverbindingen (chloorparaffinen) en metaalzepen hun intrede deden.

Als koelvloeistof voor de slijpbewerking, waarbij de koeling van overheersend belang is, is water met toevoegingen van geringe hoeveelheden glycolen en een corrosie inhibitor (bijvoorbeeld: natrium(bi)carbonaat of natriumnitraat/nitriet) de boventoon blijven voeren. Als bezwaar van deze vloeistof gold het gevaar voor uitkristalliseren op een niet in gebruik zijnde machine waardoor deze kon vastlopen.

In 1950-1952 is de ontwikkeling van alternatieve slijpvloeistoffen ter hand genomen waarbij de nadruk viel op mengsels van aminen en natriumnitriet*. Verdere ontwikkelingen voerden tot vrij complexe mengsels van volledig in water oplosbare stoffen die gemengd met water een doorzichtige vloeistof geven. Voor deze groep vloeistoffen is alom de term "syntheten" in zwang gekomen met als kenmerk dat zij geen minerale, plantaardige of dierlijke oliën en vetten bevatten.

Deze vloeistoffen bleken zo'n succes dat ook naar toepassing bij andere bewerkingen dan slijpen werd gezocht. Daarbij bleek dat het te verwaarlozen smerende effect van "syntheten" bezwaarlijk was.

Hieruit zijn de zogenaamde "half-syntheten" geboren. Dit zijn vloeistoffen grotendeels op basis van oplossingen met geringe addities van zeer fijn gedispergeerde oliën. Ze vormen een brug tussen de "klassieke" emulsies en de "syntheten", en hebben in veel

* In paragraaf 1.4.3 en in de hoofdstukken 2 en 3 zal blijken dat deze combinaties ongewenst kunnen zijn omdat zij, afhankelijk van de gebruikte aminen, tot de vorming van kankerverwekkende verbindingen kunnen leiden.

gevallen de "emulsies" verdrongen. Veel van de moderne snijvloei-
stoffen zijn de facto als "half-syntheten" te beschouwen.

Verdergaande ontwikkelingen op het gebied van de "emulsies" hebben
ertoe geleid dat de grens tussen "emulsies" en "half-syntheten"
aan het vervagen is.

Een scherpe klassificatie van snijvloeistoffen op waterbasis is
dan ook moeilijk uitvoerbaar.

1.3 Soorten snijvloeistoffen en hun classificatie

1.3.1 Aan snijvloeistoffen te stellen eisen

Bij snijvloeistoffen is sprake van een breed spectrum van eisen
die uit de gebruiksomstandigheden voortvloeien. Deze eisen zijn
deels van technische c.q. technologische aard, deels ook hebben
zij een economische achtergrond. Een zeker niet uitputtende samen-
vatting van deze eisen is in bijlage 1 opgenomen.

Het is duidelijk dat fabrikanten die in zo hoog mogelijke mate
trachten aan de bovenstaande criteria te voldoen, tot vloeistofsamen-
stellingen komen die tamelijk complex van aard zijn. Daarnaast
kan men zich niet aan de indruk onttrekken (10) dat een zekere
mate van empirie, zo niet alchemie, bij de receptuur een rol
speelt. Bovendien is het mogelijk dat leveranciers vloeistofsamen-
stellingen aan een bedrijfssituatie aanpassen.

Dit kan tot gevolg hebben dat fabrikanten en/of leveranciers
vloeistoffen onder een laboratoriumnummer in plaats van onder de
vigerende handelsnaam aan bedrijven leveren.

1.3.2 Soorten en classificatie

Men dient onderscheid te maken tussen twee, qua karakter en samenstelling, zeer verschillende hoofdgroepen, nl.: de zuivere snij- en smeeroliën ("straight cutting oils") en de waterhoudende snijvloeistoffen (1), (3), (4), (5), (6), (7) (zie bijlage 2).

- a. De snijoliën (bijlage 2, groep I) kenmerken zich primair door goede smeereigenschappen (eventueel bevorderd door addities van zogenaamde "hoge-druk"-additieven, zoals chloor-paraffinen, organische zwavelverbindingen, soms ook metaalverbindingen).

Tijdens het gebruik degenereren deze vloeistoffen in relatief zeer geringe mate. Mocht een gebruiker tot verversing van de reservoirinhoud overgaan (in de praktijk infrequent, bijvoorbeeld 1 à 2 maal per jaar), dan is de afgewerkte snijolie veelal nog van zo hoge kwaliteit, dat een regeneratie van de vloeistof mogelijk is en door gespecialiseerde bedrijven dan ook wordt uitgevoerd.

De toepassing van deze snijoliën voor koeling is beperkt en slechts dan aan de orde als uit verspaningstechnische redenen aan olie de voorkeur moet worden gegeven. Een vergelijking van minerale oliën en water uit oogpunt van hun eigenschappen als koelmedium volgt uit de onderstaande tabel.

Tabel 1.1. Uit oogpunt van koeling relevante eigenschappen van water en olie.

		water	olie
soortgelijke warmte	KJ/kg.K	4,2	1,9-2,2
warmtegeleidbaarheid	W/m.K	0,6	0,1
verdampingswarmte	MJ/kg	2,3	0,2

De snij- en smeeroliën vinden primair toepassing bij bewerkingen waar lage snijsnelheden en kans op "vreten" van gereedschap- en werkstukmateriaal regel zijn (voorbeeld: schroefdraadsnijden, tappen, brootsen). Daarnaast komen zij in aanmerking als bij verspanende nabewerkingen zeer hoge eisen aan de oppervlaktekwaliteit (maatnauwkeurigheid en ruwheid) worden gesteld. Om de laatstgenoemde redenen worden snijoliën beperkt toegepast bij slijpbewerkingen. In dat geval is de nevelvorming door de sneldraaiende slijpschijven een belangrijk probleem.

- b. De verzamelnaam "waterhoudende snijvloeistoffen" (zie bijlage 2, groep II en III) is van toepassing op een grote verscheidenheid van vloeistofsamenstellingen die in de metaalindustrie primair wordt aangewend voor de koeling en de smering van gereedschappen en werkstukken. De term "emulsies" is slechts zeer ten dele van toepassing, laat staan de in de industrie nog veel voorkomende naam: "boorolie".

Behalve olie- en vetemulsies zal men tegenwoordig ook veelvuldig dispersies van vast stoffen, colloïdale oplossingen en "echte" oplossingen ieder op zich en in allerlei combinaties aantreffen.

Kenmerkend is dat al deze vloeistoffen in de vorm van concentraten worden geleverd die ter plaatse door de gebruiker met water worden verdund tot een gebruiksklare vloeistof. De in aanmerking komende mengverhoudingen met water bedragen:

- a. 1:20 à 1:30 voor typische emulsies;
- b. 1:30 à 1:60 voor dispersies en oplossingen.

Voor toepassingen op slijpmachines, waar koeling primair en smering secundair is, worden mengverhoudingen tot 1:80

toegepast, veelal van transparante, zogenoemde "synthetische" (primair oplossingen) of "halfsynthetische" (oplossingen en/of dispersies met kleine addities van oliën, vetten of glycolen) vloeistoffen.

Een classificatie van de "waterhoudende snijvloeistoffen" is zeker niet eenvoudig, nog afgezien van het feit dat de nomenclatuur tot extreme verwarringen aanleiding geeft (1), (7), (8). Ter illustratie mag worden verwezen naar Ackerman (7) die een uitvoerige beschouwing wijdt aan de door de ASTM voorgestelde classificatie, welke in enigszins verkorte vorm als bijlage 2 bij deze studie is gevoegd.

1.4 Componenten van snijvloeistoffen

1.4.1 Algemeen

Een goede indruk omtrent de samenstelling van snijvloeistoffen is door het stilzwijgen van fabrikanten moeilijk te verkrijgen. Ook de octrooiliteratuur is uitermate ondoorzichtig. Weliswaar is aan deze literatuur een schier onoverzienbare selectie van mogelijk toepasbare stoffen te ontleen doch omtrent de werkelijke samenstelling van op de markt zijnde vloeistoffen volgt niet of nauwelijks uitsluitel.

Er zijn sterke aanwijzingen dat de samenstelling van de vloeistoffen van tijd tot tijd c.q. van charge tot charge kan verschillen en dat de samenstelling zelfs fundamentele wijzigingen kan ondergaan zonder dat de fabrikant dit op enigerlei wijze door een naamsverandering en/of codeverandering van zijn vloeistoffen voor

oningewijden kenbaar maakt (3). Een goed in de markt liggende naam van een vloeistof kan daarmee een vlag zijn die verschillende ladingen dekt.

Een additioneel probleem is dat veel fabrikanten in feite niet anders doen dan het bijeenvoegen van een reeks componenten, waarvan soms een belangrijk, zo niet overwegend, aantal van derden wordt betrokken, waarbij dan prijsverhoudingen en concurrentieposities van toeleveranciers soms een doorslaggevende rol kunnen gaan spelen.

De octrooiliteratuur biedt weinig aanknopingspunten. Weliswaar kan men hierin schier onoverzienbare aantallen stoffen aantreffen maar de door de bezitter van het octrooi toegepaste keuze blijft op zijn minst onzeker.

1.4.2 Benaderde samenstelling van snijvloeistoffen

Het voorgaande in aanmerking nemend is het begrijpelijk dat over de exacte samenstelling van snijvloeistoffen weinig specifieke gegevens beschikbaar zijn. De samenstelling kan alleen bij benadering worden gegeven. De omschrijving van de componenten blijft daarbij tamelijk algemeen. Op dit punt biedt de literatuur veel informatie. Een goede samenvatting is te vinden bij Schaper (53). Naar werking kunnen de volgende hoofdgroepen van componenten worden onderscheiden (zie bijlage 3):

- I Minerale oliën
- II Polaire additieven (plantaardige/dierlijke vetoliën)
- III Hoge-druk additieven
- IV Corrosie-werende additieven
- V Additieven die corrosie door HD-additieven tegengaan

VI Emulgatoren

VII Biociden (zie ook bijlage 4)

VIII Diversen (waaronder geur- en kleurstoffen).

In het volgende wordt kort ingegaan op stoffen c.q. stofgroepen die binnen de genoemde hoofdgroepen kunnen worden aangetroffen.

Ad I Minerale oliën

Veelal zijn dit mengsels van paraffinen en naftenen. Het gehalte aan naftenen kan tussen 20% en 50% liggen. Aromaten kunnen voorkomen. Het gehalte aan aromaten kan tot 10% bedragen (10). Al naar toepassing variëren de viscositeiten van deze oliën tussen ca. 5-10 cSt (mm^2/s) en ca. 80-90 cSt (mm^2/s), de vlampunten tussen ca. 120°C en 200°C.

Ad II Polaire additieven (plantaardig/dierlijk)

Polaire additieven (plantaardige/dierlijke vetoliën) vertonen een ongelijkmatige verdeling van de elektrische lading waardoor een voorkeurshechting op metaaloppervlakken ontstaat. Als zelfstandig toegepaste smeermiddelen is hun betekenis sterk afgenomen. Ze worden veel als additieven in snijoliën en waterhoudende snijvloei-stoffen toegepast. Polaire additieven zijn werkzaam bij temperaturen tot ca. 130°C. Daarna moet hun werking door hoge druk-additieven worden overgenomen.

Als polaire additieven worden genoemd: palmolie, sojaolie, raapolie, spekolie, talk, spermolie (nauwelijks meer toegepast), oliezuren, stearinezuren, synthetische esters en vetzuuramiden. Ook vinden methyl- en trimethylpropanesters van vetzuren toepassing. Opgemerkt wordt (53) dat verschillende polaire additieven elkaar in mengsels eerder tegenwerken dan dat sprake kan zijn van een elkaar versterkende werking.

Ad III Hoge-druk-additieven

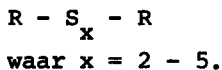
Deze additieven vertonen een soortgelijke werking als de polaire additieven. De binding met het metaaloppervlak is nu echter van chemische aard. Er treedt een reactie met metaaloppervlakken op waardoor een goed hechtende vaste smeerfilm ontstaat die ook in grenssmeringsomstandigheden nog werkzaam is. Als werkzame bestanddelen worden veelal chloor-, zwavel-, fosfor-verbindingen of combinaties daarvan aangetroffen. Bij uitzondering worden ook jodium-verbindingen genoemd voor de bewerking van notoir moeilijk verspanbare metalen als titaan (56).

- Chloorverbindingen

Veel voorkomende verbindingen zijn chloorparaffinen met 30-60%, soms tot 70%, gewichtsprocenten Cl. Chloorparaffinen worden bij ca. 100-150°C actief. Zij verliezen bij ca. 700-800°C hun werkzaamheid. Bij het uiteenvallen van chloorparaffine kan zoutzuur ontstaan. Stabilisatoren als metaalsulfonaten neutraliseren de vloeistof.

- Zwavel en zwavelverbindingen

Zwavel kan als in minerale olie opgelost zwavelpoeder worden toegepast. Veelal treft men zwavelverbindingen van organische aard aan. De algemene vorm hiervan is:



De activiteit van de zwavelverbindingen neemt toe met het aantal zwavelatomen. Disulfiden zijn inactief, pentasulfiden (praktisch maximum) zijn zeer actief. Als zwavel dragers worden genoemd (53):

- . koolwaterstoffen met ca. 40% S (S_2)
- . koolwaterstoffen met 30-40% S (S_5)
- . vetoliën/-zuren met 10-20% (S_2 - S_5)

De lengte van de koolwaterstofketens bedraagt veelal C8-C12.

Zwavelverbindingen worden boven ca. 200°C actief. Ze verliezen hun activiteit bij ca. 800-1000°C.

- Fosforverbindingen

Fosforverbindingen treden meer naar voren als slijtage-inhibitoren dan als smeermiddelen. Zowel in olie oplosbare als in water oplosbare verbindingen worden toegepast al naar gelang de aard van de snijvloeistof. Als verbindingen worden genoemd:

- . zinkdialkyldithiofosfaat (ZnDTP)
- . trialkyl-/arylfosfaten
- . zouten van mono-/dialkylfosforzuren
- . trikresylfosfaat.

- Chloor-zwavel-verbindingen

De verbindingen worden verkregen door behandeling van onverzadigde vetoliën en koolwaterstoffen met chloor en zwavel. Het gehalte aan chloor en zwavel is ongeveer gelijk. Chloor is in deze verbindingen zeer licht gebonden, zodat additieven zeer heftig met metalen reageren. Ze vinden toepassing bij moeilijk verspaanbare metalen (zoals bijvoorbeeld hittebestendige stalen). De kans op ontstaan van zoutzuur is groot. Stabilisatoren zijn noodzakelijk.

De bovengenoemde hoge-druk-additieven zijn in de oliefase oplosbaar en bevinden zich ook bij de waterhoudende snijvloeistoffen nog in de oliefase.

Als in water oplosbare hoge-druk-additieven worden nog polyalkyleenglycolen genoemd (53). Ze zijn bij hoge temperaturen niet meer in water oplosbaar en vormen dan smeerfilms.

Als hoge-druk-additieven vinden bovendien nog reeksen van vaste smeerstoffen toepassing, deels van organische, deels van anorganische aard.

Deze smeerstoffen vinden bij voorkeur toepassing bij spanloze bewerkingen maar kunnen ook in snijvloeistoffen worden aangetroffen.

- Als organische vaste smeerstoffen gelden:

- . polyethyleen, polytetrafluorethyleen
- . wassen (op basis van koolwaterstoffen en esters)

- . zepen (stearaten, Zn-, Al-, Na-stearaat).
- Als anorganische vaste smeerstoffen gelden:
 - . grafiet
 - . molybdeendisulfide/zinksulfide
 - . cadmiumchloride
 - . borax, boorzuur
 - . carbonaten
 - . silikaten (mica, talk)
 - . wolfram- en antimoonverbindingen (53)
 - . chromaten (55).

Tenslotte diene dat de toepassing van jodium alleen is aangetroffen in publicaties van de zijde van General Electric (56). Sprake is van een additief bestaande uit n-butylbenzeen met 9% jodium (op gewichtsbasis) toegevoegd aan een snijolie.

Ad IV Corrosie-remmende additieven (algemeen)

Stoffen die het corrosieproces afremmen vinden toepassing wanneer de snijvloeistof tevens als conserveringsmiddel dient, wanneer waterige snijvloeistoffen worden toegepast en bij snijoliën die hoge-druk-additieven bevatten die tot de vorming van zuren kunnen leiden.

- Als additieven voor snijoliën worden genoemd:
 - . sulfonaten
 - . Na-, Ba-, Ca- en Mg-zouten
 - . carbonzuren
 - . nafteenzuren
 - . geoxydeerde paraffinen
 - . mengsels van bovengenoemde stoffen.
- Als corrosie-inhibitoren voor waterhoudende vloeistoffen worden zeer veel stoffen genoemd. Een selectie daaruit is:
 - . natriumnitriet (veelal in combinatie met triethanolamine)

- . p-tert.-butylbenzoëzuren
- . carbonzuren (dicarbonzuren)
- . N-alkylsarkosine
- . sulfonamidocarbonzuren
- . carbonzuur-alkanolamiden (di/triethanolamine)
- . boorzuuramiden (op basis van diethanolamine)
- . boorzuuresters
- . natriummolybdaat (58)

Noot: uit de octrooiliteratuur zijn nog veel meer corrosie-inhibitoren te achterhalen (zie bijlage 3). Verdere beschouwingen zijn te vinden bij Bennet (50), Watanabe (57), en Bernhardt (59).

Ad V Corrosie-inhibitoren bij toepassing van HD-additieven

Deze inhibitoren vinden toepassing om metalen tegen aantasting door zwavel-bevattende HD-additieven te beschermen (bijvoorbeeld: koper en koperlegeringen) dan wel om zoutzuur te neutraliseren dat bij chloorhoudende HD-additieven in aanwezigheid van water kan ontstaan. Als additieven worden genoemd:

- Inhibitor voor koper- en koperlegeringen
 - . Benzotriazolen (bijvoorbeeld: Cu-benzotriazool)
- Neutraliserende additieven
 - . Aminen (di- en triethanolamine)
 - . basische metaalsulfonaten
 - . geëpoxydeerde vetzuuresters

Ad VI Emulgatoren

De emulgatoren dienen om de oliefase van een concentraat met de daarin opgeloste additieven in een stabiele emulsie te brengen. De emulgatoren bestaan uit een oleofiel deel dat zich aan de oliedruppels hecht en een hydrofiel dat in de waterfase steekt. Ze vormen een film rond de oliedruppels.

De druppelgrootte bepaalt in belangrijke mate het uiterlijk van een emulsie:

- melkachtige emulsies: druppelgrootte 10^{-1} - 10^{-3} mm
- (half-)doorzichtige emulsies: druppelgrootte 10^{-3} - 10^{-5} mm.

De grootte van de druppels wordt in belangrijke mate door de soort emulgator en de hoeveelheid toegevoegde emulgator bepaald. Naarmate het gehalte aan emulgator groter is mag een fijnere verdeling van de oliefase en een grotere stabiliteit van de emulsie worden verwacht.

Men maakt onderscheid tussen kationogene-, anionogene en niet-ionogene emulgatoren. De ionogene emulgatoren vormen een geladen film rond de oliedruppels waardoor deze druppels elkaar afstoten. De niet-ionogene emulgatoren vormen een film die het samenvloeien van oliedruppels belemmert.

De volgende emulgatoren worden genoemd (zie ook bijlage 3):

- Anionogene emulgatoren
 - . zouten van sulfonzuren
 - . zouten van carbonzuren
 - . sarkosinen
 - . zouten van fosforzuuresters
- Kationogene emulgatoren
 - . zouten van vetaminen
 - . alkyylimidazoline-zouten
- Niet-ionogene emulgatoren
 - . Polyalkyleenglycolderivaten:
 - alkylderivaten
 - fenolderivaten
 - vetzuren esters
 - vetaminen
 - . vetzuuresters van meerwaardige alcoholen (bijvoorbeeld

sorbitol)

In veel gevallen worden mengsels van verschillende soorten emulgatoren toegepast. Dit kan gebeuren omdat synergistische effecten optreden (53) maar ook omdat de keuze van de emulgatoren aangepast kan worden aan de (te verwachten) hardheid van het water dat voor aanmaken van de emulsie gebruikt wordt. Een studie van het gedrag van emulsiesystemen is te vinden bij Kipers e.a. (54).

Ad VII Biociden

In de vloeistoffen, voorzover deze met water zijn aangemaakt, vinden zowel bacteriën als schimmels en gisten een goede voedingsbodem. In emulsies kunnen daardoor de emulgatoren worden aangetast hetgeen tot een destabilisatie van de emulsie leidt (3), (4), (20), (23) t/m (32), (36), (37), (40) en (52). Een zeer uitvoerige studie is te vinden bij Holdom e.a. (33).

In bijlage 4 is een lijst opgenomen van merken biociden en hun samenstellingen. Een belangrijk deel daarvan is in Nederland in gebruik. Onder de genoemde biociden zijn fenolen, chloorfenolen en formaldehyd-donors sterk vertegenwoordigd.

De omvang van de literatuur op het gebied van biociden is zeer groot. De biociden die in bijlage 4 zijn opgenomen representeren dan ook niet meer dan een haast willekeurige steekproef uit de literatuur.

Ten behoeve van een studie (10) is een 15-tal snijvloeistofleveranciers, die tot de relaties van het Metaalinstituut TNO behoren, benaderd met de vraag of en zo ja welke biociden men als componenten in de vloeistoffen levert en/of als onderdeel van de service aan gebruikers van de vloeistoffen aanbiedt. De mededeelzaamheid van de leveranciers bleek niet groot, deels omdat men het biocide als onderdeel van de vloeistofreceptuur opvatte, deels omdat verschillende leveranciers alleen als distributeurs van geïmporteerde vloeistoffen optraden.

Opgemerkt werd dat men "regelmatig" van biocide wisselde om resistentieverschijnselen tegen te gaan dan wel "soms" wisselde om economische redenen.

Biociden worden ook los geleverd aan gebruikers van snijvloeistoffen om de groei van populaties van mikro-organismen te onderdrukken. Slechts enkele leveranciers in Nederland zijn in deze markt actief, de meerderheid neemt een afwachtende houding aan. Problemen rond de serviceverlening aan gebruikers maken dat de aantrekkelijkheid van de markt te wensen overlaat. De waarschijnlijk grootste leverancier in Nederland is Sterling-Winthrop B.V., die formaldehyd-donors ("GROTAN") van Schülke & Mayr, Hamburg op de markt brengt.

Mengsels van biociden worden toegepast om een breder spectrum te verkrijgen. In veel gevallen is in onvoldoende mate bekend of populaties van bacteriën dan wel van gisten en schimmels aanwezig zijn. De laatste lijken een voorkeur voor "synthetische" snijvloeistoffen te hebben (31).

In het algemeen lijken de methodieken die aan de gebruikers van snijvloeistoffen ter beschikking staan om doelgericht biociden te kiezen en te suppleren te wensen over te laten. Moeilijkheden worden vooral ondervonden bij het controleren van de concentratie (10) waardoor deze wel eens uit de hand loopt.

Ad VIII Diversen

Vooraf in waterhoudende vloeistoffen (vooral "halfsyntheten" en "syntheten") worden soms kleurstoffen aangetroffen, veelal in zeer kleine concentraties (< 0.05%). Als kleurstoffen worden genoemd (10):

- fenolftaleïne
- metaalcomplexen
- mono-azo-kleurstoffen

Deze toevoeging geschiedt zowel om markttechnische redenen (aan-trekkelijkheid) als om de herkenbaarheid van de vloeistof te ver-beteren. Dit laatste vooral bij volledig doorzichtige "syntheten". Soms worden eveneens anti-schuimmiddelen toegevoegd dan wel door de leveranciers aan gebruikers gesuppleerd. Veelal handelt het hier om siliconen.

Tenslotte kunnen geurstoffen worden toegevoegd, zoals perubalsem en denneappelolie.

1.4.3 Vorming van N-nitroso-verbindingen door interactie van bestand-delen van snijvloeistoffen

Het gelijktijdig vóórkomen van secundaire en tertiaire aminen en nitriet, als componenten in bepaalde waterhoudende snijvloeistof-fen, kan tengevolge van interacties tussen deze stoffen tot vor-ming van N-nitroso-verbindingen leiden. Deze interacties kunnen ook tijdens het gebruik van metaalbewerkingsvloeistoffen optreden. In hoofdstuk 2 wordt hier in detail op ingegaan.

Daarnaast kunnen echter ook in verse, nog ongebruikte, vloeistof-fen al extreem hoge gehalten aan N-nitroso-verbindingen voorkomen (52).

1.5 Kwantificering van het gebruik van snijvloeistoffen

1.5.1 Voorwoord

Met nadruk diene dat noch van de snijvloeistofleveranciers/-fabri-kanten noch van de leveranciers van biociden informatie is verkre-gen op basis waarvan een redelijke schatting is te maken van de totale marktomvang en het aandeel dat men in de markt heeft.

Uit vertrouwelijke contacten met vertegenwoordigers van fabrikanten en leveranciers blijkt dat men zelf dit inzicht mist. Een aantal deed een beroep op TNO, te helpen om een dergelijk inzicht te verkrijgen.

Voor de kwantificering moet dan ook worden teruggevallen op schattingen.

1.5.2 Procedure voor schatten van de omzet aan snijvloei- stoffen in Nederland

In het kader van een in 1975 door het Metaalinstituut TNO uitgevoerde opdracht is een poging ondernomen om de omzet aan snijvloei-
stoffen te schatten. Daarvoor is gebruik gemaakt van buitenlandse cijfers uit inventarisaties en schattingen ten aanzien van:

- a. het aantal gereedschapmachines per land;
- b. het aantal personen werkzaam in de metaalelectro industrie;
- c. het jaarlijkse kwantum verbruikte vloei-
stoffen per machine.

De procedure is hieronder sterk verkort weergegeven.

Voor slechts twee landen (Engeland en de Verenigde Staten) zijn nauwkeurige gegevens aanwezig betreffende het totaal aantal gereedschapmachines dat in gebruik is. Beide landen inventariseren het machinepark middels enquêtes met een frequentie van één in de 4 à 5 jaar. Voor andere landen zijn alleen min of meer redelijke schattingen bekend. Alle schattingen en inventarisaties lijden aan het euvel dat de gehanteerde definities van gereedschapmachines en de indeling in categorieën van land tot land verschillen.

In tabel 1.2 zijn de resultaten van deze schattingen en inventarisaties voor een aantal landen bijeengebracht.

Tabel 1.2 Overzicht van aantal gereedschapmachines en aantal personen werkzaam in de metaal-electrotechnische industrie.

land	stand	personen	aantal mach.		aantal mach. per persoon	
			werkz. X 1000*	totaal X 1000	versp. X 1000	totaal
U.K.	'66	3699	1141	968	0,308	0,262
U.K.	'71	3495	983	728	0,281	0,208
U.S.A.	'68	9998	2870	2175	0,287	0,218
U.S.A.	'73	10650	3065	2362	0,288	0,222
W-Duitsland	'73	4280	1360	895	0,318	0,209
Frankrijk	'73	2357	630	509	0,267	0,216
Italië	'68	2000	604	380	0,302	0,190

* Bronnen: OECD en FME.

Ondanks de dubieuze vergelijkbaarheid van de landelijke cijfers blijkt dat de spreiding in de waarden voor de aantallen machines per persoon werkzaam in de metaalelectronische industrie toch tamelijk gering is. Daaruit volgt dat in het volgende als gemiddelde is aangenomen:

Tabel 1.3 Aantal machines per persoon werkzaam in de metaalelektro-industrie.

op basis totaal aantal	gem. =m= 0,291	deviatie =s= 0,020
op basis verspanende machines	gem. =m= 0,209	deviatie =s= 0,012

Opgemerkt dient te worden dat naast de hier beschouwde machines in de metaalelectro-industrie nog relatief grote aantallen machines, bijvoorbeeld in onderhoudswerkplaatsen en in onderwijsinstellingen, elders moeten worden verwacht. Als voorbeeld diene dat bij Nederlandse onderwijsinstellingen naar schatting circa 25.000 machines staan (10). Houdt men hiermede rekening dan kan de omvang van het machinepark als in tabel 1.4 worden geschat.

Tabel 1.4 Omvang van het machinepark, zowel totaal als in metaalelectro-industrie

land	stand	personen	aantal mach.	totaal machinepark	
		werkzaam metaal x 1000	bij metaal- electro x 1000	alle mach. x 1000	waarvan ver- spanend mach. x 1000
U.K.	'71	3495	983	1170*	840*
U.S.A.	'73	10650	3065	3636	2783
W-Duitsland	'73	4280	1360	1619*	1163*
Frankrijk	'73	2357	630	750*	539
Nederland	'73	447	130*	154	111

* Berekende waarden.

Harde cijfers betreffende omzetten van snijvloeistoffen (i.e.: snijoliën en concentraten voor waterhoudende vloeistoffen) stonden voor geen van de beschouwde landen ter beschikking. Wel stonden voor enkele landen schattingen ter beschikking en kon TNO gebruik maken van een kleine steekproef uitgevoerd bij een 20-tal bedrijven (10), (11), (42), (43), (44). Betreft men deze schattingswaarden in de berekening dan ontstaat het volgende beeld:

Tabel 1.5. Geraamde omzetten aan snijoliën en concentraten, totaal per land of bron en per machine (1973)

land	jaarlijkse omzet		
	aantal	totaal	per mach.
	mach. x 1000	x 10 ³ kg	kg
U.K.	1170	82.000	70
U.S.A.	3636	380.000	105
W-Duitsland	1619	130.000	80
Frankrijk	750	58.000	77
(steekproef TNO)	(1,55)	(108)	(70)
gewogen gemiddelde			75 kg

1.5.3 Prognose voor de omzet in 1985 in Nederland

Aangenomen wordt dat in 1985 nog circa 375.000 mensen in de metaalindustrie, reparatiewerkplaatsen, en onderhoudswerkplaatsen werkzaam zijn. Met behulp van de parameter uit tabel 1.2 mag het bestand aan gereedschapsmachines in Nederland dan worden geschat op:

$$375.000 \times 0,291 = 110.000 \text{ machines.}$$

Met een jaarlijks gebruik aan snijoliën en concentraten voor waterhoudende vloeistoffen van 75 kg (tabel 1.4) per machine wordt de geraamde jaaromzet in Nederland dan:

$$\text{omzet/jaar (1985)} = 8250 \cdot 10^3 \text{ kg/jaar.}$$

Schattingen omtrent de verhouding van het gebruik van snijoliën versus concentraten wijzen uit dat deze bij benadering 50:50 bedraagt. Welk deel van de concentraten bestemd is voor aanmaak van

"klassieke" emulsies en welk deel voor "half-syntheten" en "syntheten" is moeilijk te zeggen, temeer omdat de grenzen tussen deze vloeistofsoorten aan het vervagen zijn. Indien wordt aangenomen dat circa 1/3 deel van de concentraten bestemd is voor "emulsies" en 2/3 deel voor "half-syntheten" en "syntheten" ontstaat het volgende beeld van de jaarlijkse omzet:

snijoliën	: 4125 x 10 ³ kg/jaar
concentraten voor emulsies	: 1375 x 10 ³ kg/jaar
concentraten voor (half) syntheten	: 2750 x 10 ³ kg/jaar

totaal 8250 x 10³ kg/jaar.

Het totaal aantal gebruikers in de metaalelectro-industrie (CBS categorieën 33 t/m 39) met meer dan 5 werknemers bedroeg aanvang 1984 circa 4900 (CBS-gegevens). Daarnaast zullen grote aantallen gebruikers te vinden zijn bij de reparatie- en onderhoudswerkplaatsen in andere CBS-categorieën zoals de delfstofwinning, de aardolie-, vezel-, en rubberindustrie, de chemische industrie, de spoorwegen, het wegvervoer, de zeevaart, de luchtvaart en de defensie.

Het aantal van deze werkplaatsen is zelfs niet bij benadering te schatten evenmin valt iets te zeggen over de indeling naar grootte klasse. Met dit voor ogen moet worden volstaan met de schatting dat in Nederland tussen 5000 en 10.000 gebruikers (bedrijven) met een omvang van meer dan 5 werknemers aanwezig zijn.

De grootste gebruiker is ongetwijfeld de Hoogovens in IJmuiden. Vermoedelijk neemt dit bedrijf circa de helft van de totale omzet aan concentraten voor zijn rekening. Zij vinden toepassing in de plaatwalserijen.

1.6 Toepassing van soorten snijvloeistoffen naar aard van de bewerking en naar aard van het bewerkte materiaal

De keuze van een bepaalde soort snijvloeistof voor een bepaalde bewerking en/of te bewerken materiaal hangt in belangrijke mate af van de mate van koeling en/of smering die men nastreeft. Bovendien kunnen de gewenste oppervlakteruwheid en de gewenste maatnauwkeurigheid bij een keuze medebepalend zijn.

Anderzijds moet in aanmerking worden genomen dat een groot, zo niet overgroot deel van de gereedschapsmachines in de industrie zowel voor vóórbewerkingen als nabewerkingen worden toegepast terwijl de te bewerken materialen op een machine een grote variatie kunnen vertonen. Slechts weinige van de in gebruik zijnde machines zijn qua uit te voeren bewerking en te bewerken materiaal werkelijk gespecialiseerd te noemen.

Bovendien moet in aanmerking worden genomen dat het vervangen van een soort snijvloeistof op een machine door een andere een tijdrovende en omslachtige handeling is waarbij de machine bovendien aan de productie onttrokken is. Het vervangen (of verversen) van een reservoirinhoud bij een machine vergt op zijn minst enige uren en kan bij grote systemen zelfs een dag of meer vergen.

In de praktijk is de keuze voor een bepaalde soort snijvloeistof dan ook een compromis. In hoge mate geldt dit voor zogenaamde centrale snijvloeistofsystemen waar een groot aantal machines vanuit één centraal reservoir van snijvloeistof wordt voorzien.

Dit alles houdt in dat in de praktijk voor de bewerkingen van bepaalde materialen met richtlijnen c.q. aanbevelingen wordt volstaan en de uiteindelijke keuze van (een groep) snijvloeistoffen voor gebruik in een bedrijf in hoge mate een zaak van de gebruiker is.

Om een indruk te geven van de aard van deze aanbevelingen is in bijlage 5, onvertaald een tabel opgenomen die ontleend is aan Bartz (45). Soortgelijke tabellen worden ook door de fabrikanten/

leveranciers gepubliceerd. Zeer gedetailleerde aanbevelingen zijn te vinden in de publicatie van het Machining Data Center (46). Deze aanbevelingen strekken zich uit over 51 verschillende bewerkingen en 61 materiaalgroepen, waarbij tevens nog onderscheid wordt gemaakt tussen verschillende soorten materialen van de snijgereedschappen. Ondanks deze detaillering omvat de aanbeveling per bewerking-, materiaal- en snijmateriaalcombinatie veelal 2, soms 3, verschillende soorten snijvloeistoffen.

Dit houdt in dat de aanbevelingen van het Machining Data Center (46) kwalitatief nauwelijks van die van Bartz (45) afwijken.

Vergeleken met het bovenstaande geven fabrikanten en leveranciers voor hun spectrum van snijvloeistoffen soms zeer gedetailleerde aanbevelingen. Gegeven de garantie-aspecten die aan deze aanbevelingen inherent zijn, geven veel gebruikers er de voorkeur aan de snijvloeistoffen aan de hand van deze specificaties, en dikwijls bovendien in overleg met de leverancier te kiezen.

De keuze van een snijvloeistof (met name een waterhoudende snijvloeistof) bij de bewerking van amfotere metalen is aan beperkingen onderhevig. Amfotere metalen, zoals aluminium, zink, en in mindere mate messing en koper vertonen zowel in zure als alkalische omgevingen reacties resulterend in aantasting (vlekken) van het bewerkte oppervlak. De gebruikelijke waterhoudende snijvloeistoffen zijn alkalisch (pH 8.5 - pH 10.5). Voor amfotere werkstukmaterialen moeten speciale vloeistoffen met een neutraal karakter worden gekozen. Deze vloeistoffen zijn op de markt.

De definitieve keuze van een vloeistof voor gebruik in een bepaalde bedrijfssituatie hangt af van vele factoren. Factoren die een rol (kunnen) spelen zijn in bijlage 6, in groepen ingedeeld, kort samengevat. Uitvoerige beschouwingen over deze materie komen door de gehele literatuur voor. In het bijzonder kan worden verwezen naar Eckhardt (47). Het gewicht van deze factoren zal van bedrijf tot bedrijf kunnen verschillen. De keuze is zeker niet éénmalig. Verschuivingen treden op door veranderingen in de bedrijfssitua-

tie (bijvoorbeeld in het productenpakket) en door veranderingen in het marktaanbod. Bovenal moet worden opgemerkt dat de keuze op veel punten van subjectieve aard is.

Kiest men de "bewerkbaarheid" van het werkstukmateriaal en de voor een bepaald gereedschapmateriaal en/of gereedschapvorm geldende c.q. gangbare snijsnelheden als ingangen dan kan de hieronder volgende tabel voor een eerste, globale, keuze van de aard van de snijvloeistof dienen.

Tabel 1.6. Keuze van type snijvloeistof, afhankelijk van de bewerkbaarheid van het werkstuk en de te verwachten snijsnelheid.

goed	hoog	waterhoudende vloeistoffen
goed	laag	waterhoudende vloeistoffen (eventueel snijoliën)
slecht	hoog	snijoliën of waterhoudende vloeistoffen
slecht	laag	snijoliën, veelal met veel HD-additieven

Tot slot diene dat de indruk bestaat (10) dat in vele bedrijven de vloeistoffen nog als een noodzakelijk kwaad en als een te betreuren kostenpost worden gezien in plaats van als een met zorgvuldigheid te kiezen productiemiddel.

Dit kan ertoe leiden dat aan de aanschaffingskosten van de vloeistoffen een onaanvaardbare groot gewicht wordt toegekend en de contacten tussen bedrijf en leverancier een meer commerciële dan technische inhoud krijgen.

1.7 Nevelvorming bij gebruik van snijvloeistoffen

1.7.1 Nevelproductie

Tijdens het gebruik van snijvloeistoffen treden verliezen op.

Aan de vorming van nevels (olie-aërosolen) bij gebruik van snijoliën wordt veel aandacht besteed (12), (13), (14), (15), (17), (19). In belangrijke mate berust dit op gezondheidstechnische overwegingen, voor een deel echter ook op de behoefte nevelverliezen te beperken.

Beperking van nevelvorming is mogelijk door toepassing van speciale zogenaamde "nevelarme" snijoliën.

De mate waarin verneveling plaatsvindt hangt af van de machine en het proces, en vertoont grote verschillen bij vergelijking van machines onderling. Uitgesproken sterke nevelvorming treedt op bij snellopende productiedraaibanken en vooral bij slijpmachines, een relatief geringe nevelvorming daarentegen bij langzaam lopende frees- en zaagmachines. Uit een onderzoek van Elyanov (17) in Rusland bleek dat met grote nauwkeurigheid de volgende relaties tussen enerzijds het kwantum aërosolen G (in g/h) en anderzijds het toegepaste vermogen N (in kW) en het snijvloeistofdebiet Q (in liters/min) mochten worden aangenomen:

$$\begin{aligned} \text{snellopende draaibank} &: G \approx 2420 \cdot N \cdot Q^{-1.2} \\ \text{slijpmachine} &: G \approx 1765 \cdot N^{0.95} \cdot Q^{-0.9} \\ \text{tandwielsteekmachine} &: G \approx 165 + 89,3 N - 17,1Q \end{aligned}$$

Uit deze betrekkingen volgt bijvoorbeeld dat bij een toegepast vermogen van 5 kW en een vloeistofdebiet van 15 liter/min als aërosol-producties te verwachten zijn:

$$\begin{aligned} - \text{snellopende draaibank} &: G = 470 \text{ g/h} \\ - \text{slijpmachine} &: G = 710 \text{ g/h} \end{aligned}$$

- tandwielsteekmachine : G = 355 g/h

Deze relaties, overigens gebaseerd op "klassieke" snijoliën zonder nevelonderdrukkende componenten, leveren getallen op die, gegeven de ervaringen in Nederlandse bedrijven (10), ook voor Nederland zonder nevelonderdrukkers aanvaardbaar lijken.

Opmerking verdient dat de (momentane) viscositeit van de snijolie vermoedelijk invloed heeft op de nevelvorming. Naarmate de viscositeit hoger is worden geringere nevelconcentraties waargenomen. Mang e.a. (13) geven ter illustratie de volgende waarnemingen:

Tabel 1.7. Effect van de vloeistofdebiet op nevelconcentratie bij een klassieke snijolie en zogenaamde 'nevelarme' snijolie.

vloeistof debiet (l/min)	nevelconcentratie (mg/m ³)			
	snijolie 11 cSt		snijolie 26 cSt	
	KL	NA	KL	NA
6,75	60	1,3	13	1,1
7,75	90	2,0	20	1,2
8,50	160	3,0	30	1,3
9,75	--	4,0	45	1,5

waar: KL = "klassieke" snijolie
NA = "nevelarme" snijolie

Deze resultaten zijn met een laboratoriumopstelling bereikt (12). De hierboven geciteerde reducties in de nevelvorming worden zoals Mang e.a. (13) vermelden, in de praktijk niet gerealiseerd.

1.7.2 Additionele parameters voor de nevelvorming

Als parameters zijn hierboven al het toegepaste vermogen en het snijvloeistofdebiet genoemd. Ter aanvulling kan nog worden opge-

merkt dat in de volgende gevallen een sterke nevelvorming te verwachten is.

- a. Bij snel draaiende gereedschappen met een (soms groot) aantal snijmesses en/of snijkanten.
Typische voorbeelden hiervan zijn meskopfrezen, snellopende cirkelzaagbladen, slijpstenen en doorslijpschijven.
- b. Bij snel draaiende werkstukken, zeker wanneer deze niet rotatiesymmetrisch zijn en/of door hun vorm aanleiding geven tot het optreden van onderbroken snedes.
- c. Bij snel draaiende gereedschappen en/of werkstukken waarbij tengevolge van de samenstelling van het werkstukmateriaal (en soms ook van de keuze van de verspaningscondities) lange in het rond zwiepende zogenaamde "kurkentrekkerspanen" optreden.
- d. Bij onvoldoende penetratie van de snijvloeistof tot op het punt waar de spaanvorming optreedt waardoor de vloeistof lokaal oververhit wordt en kan verdampen, hetgeen tot een plaatselijk optredende zware rook kan leiden.
Typische voorbeelden hiervan zijn boorbewerkingen waarbij de vloeistof slecht in het gat doordringt.

1.7.3 Druppelgrootteverdeling bij snijvloeistofaërosolen

Relatief weinig is bekend omtrent de verdeling van de druppelgrootten in snijvloeistofniveaus. De meting wordt moeilijk en tijdrovend geacht.

Voorzover al cijfermateriaal ter beschikking staat betreft dit bijna zonder uitzondering niveaus van snijoliën.

Hendricks e.a. (18) vonden dat de mediaanwaarde van de druppelgrootte bij koeling met een gebonden vloeistofstraal in de orde van 5 μm lag, bij nevelkoeling echter in de orde van 1 μm . Zij verwijzen naar onderzoek van het Detroit Bureau of Industrial Hy-

giene waar gevonden werd dat bij nevelkoeling circa 60% van de druppels < 4 μm groot en circa 30% < 2 μm groot waren.

Jackel e.a. (19) onderzochten olienevels rond een centerloze rond-slijpmachine. Zij vonden sterke verschillen in de opbouw van de nevels, afhankelijk van de locatie van de meetplaats. Enige cijfers zijn hieronder opgenomen:

Tabel 1.8. Distributie van druppelgrootten in een nevel gevormd bij een slijpmachine (voorbeeld).

druppel- grootte (μm)	spectrum druppelgrootten in μm	
	bedieningspunt (1m boven vloer)	bedieningspunt van nabij gelegen machine
0,5 - 2	80%	70%
> 2 - 4	15%	25%
> 4 - 7	5%	5%

Zij wijzen er tevens op dat nevels direkt na hun ontstaan door bezinking, koagulatie en verdamping van de kleinste druppels, veranderingen in opbouw kunnen ondergaan. Een belangrijke mate van ontmenging kan optreden. Deze ontmenging kan uiteindelijk resulteren in een nevel waarbij de druppelgrootten hoofdzakelijk tussen 1 μm en 3 μm liggen. De daalsnelheid van deze druppels ligt in het gebied van 0,3 - 0,6 m/h. Door de luchtbeweging in de werkplaats zullen deze nevels gedurende de werktijd niet neerslaan.

Grupinski e.a. (16) hebben deeltjesgrootte - metingen in een tweetal fabriekshallen uitgevoerd, respectievelijk een hal met een 30-tal spuitgietmachines (met voornamelijk nevelkoeling) en een hal met een 40-tal automatische freesmachines (met koeling door middel van een gebonden straal vloeistof). In beide gevallen was sprake van dicht opeen geplaatste machines en een hoofdzakelijk

natuurlijke ventilatie. De volgende cumulatieve verdelingen werden gevonden:

Tabel 1.9. Cumulatieve distributie van druppelgrootte in nevels in een tweetal werkplaatsen (voorbeeld).

druppelgrootte (μm)	hal met spuitgietmachines	hal met freesmachines
$\leq 1,5$	ca. 46%	ca. 32%
≤ 2	60%	48%
≤ 4	87%	80%
≤ 6	95%	91%
≤ 8	98%	96%
≤ 10	99%	97,5%
≤ 15	99.8%	99.5%

Deze cumulatieve verdelingen zijn door lognormale verdelingen te benaderen. Meer in het algemeen stellen zij dat verwacht mag worden dat ca. 50% van de druppels een diameter $\leq 2 \mu\text{m}$ en ca. 90% een diameter $\leq 5 \mu\text{m}$ hebben. Daarnaast berekenden zij dat voor de hal met spuitgietmachines weliswaar ca. 90% van de druppels $\leq 5 \mu\text{m}$ waren doch dat deze druppels slechts verantwoordelijk waren voor ca. 15% van de massaconcentratie.

1.7.4 Aërosolconcentraties: MAK-waarde en waargenomen concentraties

Momenteel geldt in een aantal landen voor olieaërosolen een MAK-waarde van 5 mg/m^3 . Dit is een toelaatbare concentratie die overigens al door Hendricks (18) in 1962 werd genoemd. In de praktijk blijkt dit een concentratie te zijn waarbij de olienevel in de werkplaatsomgeving als een "nevel" herkenbaar wordt.

Volgens DDR-normen (TGL 22310) zijn piekconcentraties tot 15 mg/m^3

gedurende maximaal 30 min. toelaatbaar.

Opmerking verdient dat de bovengenoemde MAK-waarde, die tot 1966 ook in de BRD gold, nadien daar is ingetrokken (47). De autoriteiten stellen zich daar thans op het standpunt dat, gezien de veelheid van te verwachten oliesamenstellingen, een enkelvoudige MAK-waarde niet te rechtvaardigen is.

In de dagelijkse praktijk van de metaalverwerkende industrie blijken aanzienlijke overschrijdingen van de genoemde MAK-waarde veelvuldig voor te komen (12 t/m 19). Enige willekeurige, overigens bepaald niet extreme, voorbeelden van gemeten concentraties zijn in de volgende tabel samengevat.

Tabel 1.10. Voorbeelden van waargenomen nevelconcentraties rond enige machines en in enige fabrieken.

meetplaats	concentratie (mg/m ³)			bron
	min.	gemidd.	max.	
<u>omgeving van:</u>				
- tandwielfreesmachine	-	18	65	(19)
- tandwielslijpmachine	-	13	19	(19)
- universele slijpmachine	-	43	94	(19)
- automatische draaimachine	-	27	36	(19)

<u>in:</u>				
- slijperij		12	23	(19)
- automobiefabriek	1,0	-	56	(18)
- schroefboutenfabriek	1,0	-	14	(18)
- metaalwarenfabriek	1,0	-	50	(18)

Grupinski e.a. (16) vermelden in tamelijk gedetailleerde vorm meetwaarden voor een 34-tal fabrieksruimten waarbij zowel op de werkplekken als in de ruimte tussen de machines is gemeten, in beiden gevallen op "ademhoogte".

Afhankelijk van de aard van de machines, de aard van de ventilatie, het aantal bijeen staande machines en de "pakkingsdichtheid" van deze machines, vonden zij voor deze 34 ruimten de volgende waarden voor de concentraties in mg/m³.

Tabel 1.11. Gemiddelden en spreidingen van waargenomen nevelconcentraties in een 34-tal bedrijfsruimten.

locatie	spreiding	gemiddelde
- op werkplekken	22 - 326 mg/m ³	111 mg/m ³
- tussen machines	8 - 402 mg/m ³	87 mg/m ³

De publicatie van Grupinski e.a. (16) geeft een tabel voor de omstandigheden en de metingen bij elk van de onderzochte werkplaatsen.

1.7.5 Vermindering van de nevelvorming

De nevelconcentraties kunnen worden verminderd door een betere ventilatie op de werkplek, door toepassing van een zogenaamde "nevelarme" snijolie en door omkapseling van de werkruimte van de machine, gecombineerd met een afzuiginstallatie (waar mogelijk voorzien van een olie-afscheider of filter).

De verbetering van de ventilatie is aan beperkingen onderhevig. Veelal treden problemen op ten aanzien van het klimaat in de werkplaats.

De toepassing van "nevelarme" snijoliën kan volgens Mang e.a. (13) leiden tot concentraties op de werkplekken die in de praktijk de helft tot een vijfde van de concentraties bij gebruik van "standaardoliën" bedragen. Bijvoorbeeld vonden zij in een hal met slijpmachines op verschillende punten een maximale reductie tot ca. 1/3 van de oorspronkelijke waarden.

Bij moderne machines en zeker bij numeriek bestuurd machines wordt een omkapseling van de werkruimte steeds meer toegepast. De combinatie hiervan met een afzuiginstallatie lijkt alleszins aanbevelenswaardig eventueel gecombineerd met het gebruik van een "nevelarme" olie. Kosten ten aanzien van de investeringen en het onderhoud kunnen een belemmering vormen.

Literatuur bij hoofdstuk 1

- 1) SPRINGBORN, R.K. (Ed.) Cutting and Grinding Fluids-Selection and Application. ASTME (SME), Dearborn, Michigan, USA, 1967.
- 2) HUTTON, H.W. The Evolution of Soluble and Straight Cutting Oils. Scientific Lubrication, November, 1959, p. 57.
- 3) MATTHIJSSEN, M.J.C. en J.N. KLAVER. Een vergelijkend onderzoek van koelvloeistoffen voor de verspanende werking. Publicatie 104, Metaalinstituut TNO, 1963.
- 4) KLAVER, J.N. en M.J.C. MATTHIJSSEN. Koelvloeistoffen - Opmerkingen ten behoeve van allen die met koelvloeistoffen in de metaalbewerking te maken hebben. Publicatie Metaalinstituut, 1964.
- 5) MATTHIJSSEN, M.J.C. en J.W.M. VAN DEN BREKEL. Cutting Fluids for Machining Ductile Materials. Annals of CIRP, Vol. XV, 1967, pp. 363/368.
- 6) MATTHIJSSEN, M.J.C. Milieuproblemen tengevolge van waterhoudende snijvloeistoffen. Metaalbewerking, 39, 1973, 11, pp. 253/257.
- 7) ACKERMAN, A.W. The Properties and Classification of Metalworking Fluids. J.Am.Soc. of Lubr.Engrs., 1969, juli, pp. 295/297.
- 8) DWYER, J.J. The Production Man's Guide to Cutting Fluids. Am.Mach. Special Report, No. 548, 1964.
- 9) GOEBGEN, H.G. Lösung von Abwasserproblemen bei der spangebenden Metallverarbeitung. Werkstatt u. Betrieb, 1973, no. 5, pp. 321/324.
- 10) NIET GEPUBLICEERD ONDERZOEK VAN HET CENTRUM VOOR METAALBEWERKING, Metaalinstituut TNO, deels in het kader van opdrachten uit de industrie en van leveranciers van snijvloeistoffen.
- 11) MULLINGS, P.J. en J.J. OBRZUT. Cutting Fluid Producers Fight Pollution Problems. Iron Age/Metalworking Int., 1972, april, pp. 19/21.
- 12) MANG, T. en H. KRANER. Ölnebelarme Schleif- und Scheidöle verbessern Arbeitsplatzbedingungen. Maschinenmarkt, 83, 1977, no. 15, pp. 245/248.

- 13) MANG, T. en H. KRANER. Nebel­eigenschaften von Metallbearbeitungsölen sehr unterschiedlich. Maschinenmarkt, 86, 1980, no. 76, pp. 1446/1449.
- 14) HAMANN, W., W. FLUCKE, E. TRAUTVETTER & K. VOLLENDORF. Antinebelöle in der Metallbearbeitung. T.Z. f. Metallbearbeitung, 72, 1978, no. 3, pp. 35/38.
- 15) GRUPINSKI, L. Konzentrationsbestimmungen von Ölnebel in Arbeitsraumluft durch Infrarotspektrometrie. Arbeitsschutz, 1968, no. 7, pp. 181/183.
- 16) GRUPINSKI, L., W. OBLÄNDER, K. NEUSCHWANDER & W. STAUB. Ölkonzentrationsmessungen in der Raumluft von Arbeitsräumen Arbeitsschutz, 1972, no. 1, pp. 12/17.
- 17) ELYANOV, V.G. & V.D. DRATVA. Removal of oil aerosols from ventilating air. Machines & Tooling, vol. XLIV, no. 8, pp. 59/60.
- 18) HENDRICKS, N.V., G.H. COLLINS, A.E. DOOLEY, J.T. GARRET & J.B. RATHER. A review of exposures to oil mists. Arch.of Env.Health, vol. 4, 1962, februari, pp. 139/145.
- 19) JÄCKEL, P., K. BRETSCHNEIDER, K.H. GLÄSER & P. VOLLBRECHT. Mineralölnebel - Entstehungsursachen, physikalische Eigenschaften, toxikologische Wirkungen, Beseitigungsmöglichkeiten und messtechnische Erfassung in der metallverarbeitenden Industrie. Fertigungstechni, u. Betrieb Teil I: 24, 1974, H.8., pp. 460/463; Teil II: 24, 1974, H.9., pp. 556/559.
- 20) BUSCHKIEL, H. Permanente Desinfektion und Konservierung wässriger Bohröhlemulsionen. Arch.f.Hyg.Bakt., 1961, no. 5, pp. 340/361.
- 21) LLOYD, G., G.I. LLOYD & J. SCHOFIELD. Enteric bacteria in cutting oil emulsions. Tribology Int., 1975, no. 1, pp. 27/29.
- 22) PIVNICK, H. & F.W. FABIAN. Coliform bacteria in solutions of oil emulsions. Appl. Microbiology, 1954, pp. 107 e.v.
- 23) ISENBERG, D.L. & E.O. BENNET. Bacterial deterioration of emulsion oils (II). Appl. Microbiology, 7, 1959, pp. 121/125.
- 24) GUYNES, J.G. & E.O. BENNET. Bacterial deterioration of emulsion oils (I). Relation between aërobes and sulfate redu-

- cing bacteria in deterioration. *Appl. Microbiology*, 7, 1979, pp. 117/121.
- 25) FLEMMING, C.D. & R.J. BAKER. Controlling the spoilage of water-soluble cutting fluids. *Lubricat. Engineering*, 16, 1960, sept., pp. 414/419.
 - 26) BENNET, E.O. The biology of metalworking fluids. *Lubricat. Engineering*, 28, 1972, juli.
 - 27) GARBUTT, J. Microbes can eat into coolant efficiency. *Metalworking Production*, 1973, oktober, pp. 126/129.
 - 28) HILL, E.C. Microbial infection of cutting fluids. *Tribology Int.*, 1977, febr., pp. 49/54.
 - 29) PURKISS, B.E. The microbiology of coolant/lubricants. *Ind.Lubr. and Trib.*, 1976, maart/april, pp. 44/49.
 - 30) PURKISS, B.E. Biodeterioration of multi-phase systems uit: "Biodeterioration of Materials". Uitg.: Appl.Science Publ.Ltd., 1971.
 - 31) KITZKE, E.D. & R.J. MCGRAY. The occurrence of molds in modern industrial cutting fluids. *Lubr.Engr.*, 19, 1963, maart.
 - 32) WORT, M.D., G.I. LLOYD & J. SCHOFIELD. Microbiological examination of six industrial soluble-oil emulsion samples. *Tribology Int.*, 9, 1976, febr., pp. 35/37.
 - 33) HOLDOM, R.S. e.a. Microbiological spoilage of engineering materials.
 Part I: The power of the microbe. *Tribol.Int.*, 9, 1976, aug., pp. 165/170.
 Part II: J.E. Smith: The extent of biodeterioration in industry. *Trib.Int.*, 9, 1976, okt., pp. 225/230.
 Part III: R.S. Holdom: Are infected oil emulsions a health hazard to workers and the public. *Trib.Int.*, 9, 1976, dec. pp. 271/280.
 Part IV: R.S. Holdom: A study of four case histories. *Trib.Int.*, 10, 1977, april, pp. 109/144.
 Part V: R.S. Holdom: A call for action. *Trib.Int.*, 10, 1977, juni, pp. 155/162.
 Part VI: R.S. Holdom: Improving monitoring and control. *Trib.Int.*, 10, 1977, oktober, pp. 273/280.
 - 34) KLEIST, H.U. & E.C. HILL. Auswirkungen und Lösungen mikrobieller Probleme in Aluminiumwalzwerken. *Aluminium*: 48, 1972, no. 9, pp. 606/611.

- 35) ROSSMOORE, H.W., J. DE MARE & T.H.F. SMITH. Anti- en pro-microbial activity of hexahydro -1, 3, 5-tris (2-hydroxyethyl) S-triazine in cutting fluid emulsions. Uit: Biodegradation of materials (vol. II). Uitg.: Appl.Science Publ.Ltd., London, 1971.
- 36) ANON. Testen op de aanwezigheid van micro-organismen. Metaal en Kunststof, 17, 1979, no. 5, pp. 56/58.
- 37) ANON. Bacteriën zijn in veel soorten aanwezig. Metaal en Kunststof, 17, 1979, no. 5, pp. 50/52.
- 38) CIMCOOL DIVISION, CINCINNATI MILACRON. Vlaardingen. Hoe houdt men synthetische vloeistoffen in conditie? Metaalbewerking, 46, 1980, no. 5, pp. 102/105.
- 39) RAUTH, R.K. Unlimited life coolants; a present reality. Cutting Tool Engineering, 1982, sept./okt., pp. 24/26.
- 40) ANON. Bacteriën in koelvloeistoffen. Metaalbewerking, 47, 1981, no. 21, pp. 538/542.
- 41) GELLIN, G.A. Cutting fluids and skin disorders. J.Am.Soc. of Lubr.Engrs., 1969, augustus, pp. 310/312.
- 42) DITTRICH, V. Spaltung von Ölemulsionen. Wasser, Luft u. Betrieb, 1974, no. 2, pp. 91/98.
- 43) HODGSON, G. Health problems arising from contact and exposure of workers to metalworking fluids. J.Inst. of Petroleum, 1973, januari, pp. 1/8.
- 44) MAES, M. Les huiles industrielles, récupération ou élimination? Machine Moderne, 1974, november, pp. 38/45.
- 45) BARTZ, W.J. Wirtschaftliches Zerspanen durch Kühlschmierstoffe (II). WT-Z. ind. Fert., 68, 1978, pp. 621/624.
- 46) ANON. Machining data handbook (3d edition) vol. II. Machinability Data Center. Metcut Research Associates, Cincinnati, Ohio, 1980. Section: 16: "Cutting fluids", pp. (16-1)/(16-96).
- 47) ECKHARDT, F. Kühlschmierstoffe für die spanende Metallbearbeitung. Techn.Zeitschr. für Metallbearbeitung 77, 1983.
 Teil 1: H1, pp. 32/38 - Teil 2: H2, pp. 54/57
 Teil 3: H3, pp. 60/64 - Teil 4: H4, pp. 52/54
 Teil 5: H5, pp. 77/78 - Teil 6: H6, pp. 45/50
 Teil 7: H7, pp. 31/35 - Teil 8: H8, pp. 45/50

Teil 9: H9, pp. 74/75 - Teil 10: H10, pp. 57/62
Teil 11: H11, pp. 19/25.

- 48) SMITH, T.H.F. Toxicological and microbiological aspects of cutting fluid preservatives. J.Am.Soc. of Lubr.Engrs., 1969, augustus, pp. 313/320.
- 49) BENNET, E.O. Formaldehyde preservatives for cutting fluids. Int.Biodetn.Bulletin, 1973, no. 4, pp. 95/100.
- 50) BENNET, E.O. Corrosion inhibitors as preservatives for metalworking fluids. J.Am.Soc. of Lubr.Engrs., 1979, pp. 137/143.
- 51) IZZAT, I.N. & E.O. BENNET. The potentiation of the antimicrobial activities of cutting fluid preservatives by EDTA. J.Am.Soc. of Lubr.Engrs., 1979, maart, pp. 153/159.
- 52) DAUGHERTY, L.C. The growth of pseudomonas aeruginosa on glycols of industrial importance. J.Am.Soc. of Lubr.Engrs., 1980, december, pp. 718/723.
- 53) SCHAPER, W. Additive für Kühlschmierstoffe für die spanende Metallbearbeitung. Tribologie + Schmiertechnik, 30, 1983, no. 1, pp. 6/10.
- 54) KIPERS, K.C., F.C. SHOOK, R. DE BOER. Evaluation of emulsifier systems for metalworking fluids. J.Am.Soc. of Lubr.Engrs.
Part 1: 1983, juni, pp. 358/365.
Part 2: 1983, juni, pp. 368/375.
- 55) KADMER, E.H. Additive machen Schneidöl brauchbar. MN-Industriejournal, 77, 1971, 50, pp. 1090/1093.
- 56) ROBERTS, W. & R.S. OWENS. Jod als Schmiermittel. TZ-f. prakt.Metallbearbeitung, 68, 1974, 11, pp. 416/417.
- 57) WATANABE, S., T. FUJITA & K. SUGA. Antirust and lubricity characteristics of cutting fluid additives. J.Am.Soc. of Lubr.Engrs., 1982, juli, pp. 412/415.
- 58) VUKASOVICH, M. Sodium molybdate corrosion inhibition of synthetic metalworking fluids. J.Am.Soc. of Lubr.Engrs., 1980, december, pp. 708/711.
- 59) BERNHARDT, H.W., R. HELWERTH & H. HOFFMANN. The application of electrochemical methods for the evaluation of corrosion inhibitors in aqueous metalworking and cooling water systems. J.Am.Soc. of Lubr.Engrs., 1979, januari, pp. 38/41.

2. SNIJVLOEISTOFFEN EN GEBRUIK; VERANDERINGEN IN DE SAMENSTELLING, VERLIEZEN, AFVAL

2.1 Inleiding

Bij de evaluatie van de gezondheidsrisico's van het werken met snijvloeistoffen is het van belang inzicht te hebben in de veranderingen die zich kunnen voordoen in de samenstelling.

Voor deze veranderingen zijn verschillende oorzaken bekend of waarschijnlijk:

- a. Contaminatie met werkplekvuil, metaaldeeltjes etc.
- b. Chemische veranderingen door de groei van schimmels en bacteriën.
- c. Chemische reacties bij relatief lage temperatuur tussen de componenten onderling en eventueel ook met de onder a en b genoemde stoffen.
- d. Ontleding en nieuwvorming van stoffen door kraak- en pyrolyseverschijnselen bij hoge temperatuur.

Door deze verschijnselen wordt de houdbaarheid van de vloeistoffen in verschillende mate beperkt.

De veranderingen maken een regelmatige controle nodig en mede door optredende verliezen, moet regelmatig suppletie plaatsvinden. Tenslotte kunnen snijoliën nog problemen geven bij de afval- en schrootverwerking. Al deze aspecten zullen aan de orde komen.

In hoofdstuk 1 is uiteengezet dat de snijvloeistoffen dikwijls een ingewikkelde samenstelling hebben, die vaak geheel of ten dele onbekend is en bovendien door de fabrikant van tijd tot tijd kan worden gewijzigd (58). Ook zullen vele van de gebruikte producten meer of minder van diverse onbekende productieverontreinigingen bevatten (voor de identificatie van zo'n onbekende stof zie men het werk van Stephany et al. (44)). Dit alles maakt dat de volgende paragrafen ten dele een wat speculatief karakter zullen hebben. Uitgegaan is van componenten waarvan in ieder geval bekend is, dat zij in de producten kunnen voorkomen (zie bijlage 3).

Slechts aan één belangrijke nieuwvorming van ongewenste stoffen, die van de nitrosaminen, is de laatste jaren onderzoek gedaan. Voor bijna alle andere mogelijkheden moet worden uitgegaan van suggesties uit literatuur die niet handelt over de hier besproken vloeistoffen.

2.2 Veranderingen in de samenstelling

2.2.1 Veranderingen vóór het gebruik

Na de formulering van de snijvloeistoffen en tijdens de opslag kunnen in principe al chemische reacties optreden tussen de componenten. Daarvan is tot dusver één voorbeeld bekend: de vorming van nitrosaminen. Dit zal worden besproken in § 2.2.4.

2.2.2 Verontreiniging dóór en tijdens het gebruik

De vloeistoffen kunnen verontreinigd worden door:

- I. Contaminanten uit werkplaats of fabriek, primair van chemische aard, zoals:
 - resten van alkalische ontvettingsbaden;
 - dampontvettingsmiddelen (trichloorethyleen, 1,1,1-trichloorethaan, tetrachloorethyleen);
 - snijvloeistof-systeemreinigers (alkalisch);
 - smeer-, leibaan-, hydraulische oliën;
 - opgeloste metalen (Cu, Fe, Zn, Cr, Ni, Co, Cd e.a.);
 - verfresten;
 - verfplosmiddelen (methyleenchloride, methylisobutylketon, (MIBK));
 - schoonmaakmiddelen (o.a. petroleum);
 - resten van galvanische baden;
 - roestwerende conserveringsmiddelen;
 - wasmiddelen.

II. Contaminanten uit werkstukmaterialen, zoals:

- zeer fijn verdeelde metaalspanen;
- grafiet (uit gietijzer en gietstaal);
- metaaloxiden uit giet- en walshuiden;
- restanten van keramische vormmaterialen, waaronder zand, klei en harsresten.

De mate waarin deze contaminanten optreden is sterk afhankelijk van de zorgvuldigheid waarmee het personeel in de werkplaats met vloeistoffen omgaat. In veel gevallen laat deze te wensen over. Dit bekort uiteraard de gebruiksduur van de vloeistoffen (pers.med. Matthijsen).

III. Contaminanten van plantaardige en/of dierlijke aard, zoals:

- gum- en slijmachtige lagen en vlokken;
- voedselresten, resten van rookwaren;
- faecaliën, ook van vogels en knaagdieren;
- huidvet van de mens en andere menselijke uitscheidingsproducten.

IV. Opdwarrelend werkplaatsstof.

2.2.3 Biologisch bederf en microbiologische verontreiniging

Snijvloeistoffen zijn potentieel, althans ten dele, onderhevig aan biologisch bederf. De afbreekbaarheid van waterhoudende vloeistoffen is groter dan die van snijoliën. Biologische aantasting van de waterhoudende vloeistoffen wordt beïnvloed door de kwaliteit en de zuurgraad van het aanmaakwater, de bedrijfstemperatuur, contaminatie door werkplaatsvuil, voedselresten, metaalspanen e.d. en door het zuurstofgehalte. Anaërobe omstandigheden zijn vooral voor emulsies funest en kunnen bij aanwezigheid van 10^5 - 10^6 organismen/ml binnen 1 à 2 dagen tot ernstige de-emulgatie leiden, waardoor de vloeistof volledig ongeschikt wordt voor verder gebruik.

Deze potentiële afbreekbaarheid is voor zowel de gebruiker als de leverancier een voortdurende zorg. De belangen van beide partijen lopen hierbij in belangrijke mate parallel in die zin dat een relatief probleemloze vloeistof de gebruiker veel ongenoegen bespaart en de marktpositie van de leverancier verbetert. De leverancier van de vloeistofconcentraten zal dan ook alle middelen aanwenden om door keuze van componenten en combinaties van componenten een vloeistof te creëren die, ook onder de meest ongunstige omstandigheden, qua aanmaakwater, temperatuur, contaminatie en onderhoud een zo groot mogelijke stabiliteit en houdbaarheid bezit en een zo gering mogelijke biologische afbreekbaarheid toont. Een dergelijke benadering kan tot een tamelijk complexe receptuur leiden, die de controle van de specificatie bemoeilijkt.

Gebruiksklare waterhoudende snijvloeistoffen zijn uitstekende voedingsbodems voor bacteriën en schimmels. Verwachtingswaarden voor het aantal organismen zijn:

- | | |
|---------------------------------|-------------------------|
| a. Goed onderhouden vloeistof | aantal 10^2-10^3 /ml |
| b. Matig onderhouden vloeistof | aantal 10^4-10^5 /ml |
| c. Slecht onderhouden vloeistof | aantal 10^6-10^8 /ml. |
| c.q. afvalvloeistof | |

Bijlage 7 geeft een overzicht van micro-organismen die in snijvloeistoffen (kunnen) worden aangetroffen. Met vrij grote zekerheid mag worden aangenomen dat dit overzicht niet uitputtend is. De vloeistoffen staan immers tijdens gebruik bloot aan verontreiniging van velerlei aard. De biologische aantasting vindt versneld plaats bij aanwezigheid van contaminanten, bij temperaturen tussen 20°C en circa 35°C en bij anaërobe omstandigheden onder afwezigheid van licht, zoals die veelal aan te treffen zijn in snijvloeistofreservoirs en -circuits van gereedschapmachines, zeker wanneer deze discontinu of infrequent worden gebruikt (1, 3, 4, 20 t/m 39).

Er ontwikkelt zich een breed spectrum van bacteriën en schimmels,

soms mede doordat het complex van afbraakproducten van bepaalde micro-organismen weer een voedingsbodem voor andere kan vormen (24 t/m 32) en de werkteemperatuur van de snijvloeistoffen (circa 20-30°C) optimaal is. Micro-organismen vermenigvuldigen zich dan ook in een vloeistof zonder biociden exponentieel zoals in onderstaande tabel wordt geïllustreerd (10, 28).

Tabel 2.1. Aantal bacteriën in een slijpvloeistof zonder biocide als functie van de gebruiksduur

dagen	aantal bacteriën per ml
0 (ongebruikt)	1 - $3 \cdot 10^3$
1	5 - $8 \cdot 10^5$
2	8 - $9 \cdot 10^6$
3	5 - $8 \cdot 10^7$
4	ca. $5 \cdot 10^8$

Het resultaat hiervan is een totale vernietiging van de werkzaamheid van de vloeistof, afgezien van bijkomende effecten zoals corrosie van gereedschap en machines, stank en zogenaamde "gumvorming" in het snijvloeistofcircuit.

Daarom wordt direct bij het aanmaken van snijvloeistoffen een biocide toegevoegd. De sterke groei van bacteriën en/of schimmels rechtvaardigt het vermoeden dat deze metaboliëten in de vloeistoffen afscheiden. Deze zouden ook voor de mens onaangename eigenschappen kunnen hebben. Hieraan wordt in de literatuur geen aandacht besteed. Verder is het vraagstuk van het microbiologische bederf voornamelijk benaderd vanuit het oogpunt van het vernietigen van de gewenste bestanddelen en niet zozeer met het oog op de vorming van nieuwe, eventueel schadelijke stoffen. Wel is genoegzaam bekend dat de microflora verzuring veroorzaakt en leidt tot het voorkomen van gumachtige of slijmachtige lagen of vlokken, bestaande uit afbraakproducten en dode en levende micro-organismen.

Tenslotte moet worden opgemerkt dat zich in de vloeistoffen ook

en via de atmosfeer op de mens kunnen worden overgebracht (41, 42). Hierop wordt in § 3.4 ingegaan.

2.2.4 Verandering door chemische reacties bij relatief lage temperatuur

2.2.4.1 Vorming van nitrosaminen

In 1976 verscheen een publicatie van Zingmark en Rappe (46) waarin erop gewezen werd dat zich in zuur milieu (pH 2-3, zoals in de maag) NDELA kan vormen uit triethanolamine en natriumnitriet, componenten die in waterhoudende vloeistoffen vóór kunnen komen (als emulgatoren of corrosieremmers). Verkley (57) beschrijft 4 reactiewegen waarlangs nitrosaminen kunnen ontstaan (zie bijlage 9). In 1977 werd in 2 verschillende onderzoeken (43, 2) aangetoond dat NDELA zich ook kon vormen in de metaalbewerkingsvloeistoffen in basisch milieu (pH 9-11).

De vorming van NDELA uit nitriet en tertiaire aminen verloopt trager dan uit nitriet en secundaire aminen. Zingmark en Rappe toonden aan dat bij gebruik van zeer zuiver (98-100%) triethanolamine toch NDELA gevormd kon worden, zij het in lage concentraties (2). Gebruik van 'technical grade' triethanolamine kan dan ook geen vorming van NDELA uitsluiten omdat daarin altijd nog ± 15% diethanolamine kan voorkomen.

De reactie kan in basisch milieu gekatalyseerd worden door formaldehyd (5). Formaldehyd kan eveneens in metaalbewerkingsvloeistoffen voorkomen als product van formaldehyd afsplitsende biociden. Ook kan katalyse optreden door in de vloeistof aanwezige bacteriën (6).

Sinds de bevindingen in 1977 is in vele onderzoeken het vóórkomen van nitrosaminen in metaalbewerkingsvloeistoffen aangetoond. De nitrosamine-gehalten die in deze onderzoeken zijn aangetroffen

zijn samengevat in tabel 2.2. In de meeste gevallen gaat het om NDELA, maar ook NMOR, NDMA, NDBA en N-nitroso-1,3-oxazolidine werden in enkele gevallen aangetroffen.

Nitrosaminevorming kan voorkómen worden door te vermijden dat zich in de metaalbewerkingsvloeistoffen gelijktijdig nitriet en secundaire of tertiaire aminen aanwezig zijn. Echter, ook in vloeistoffen die uitsluitend secundaire of tertiaire aminen bevatten en geen nitriet kan toch nitrosaminevorming optreden wanneer op een van de volgende wijzen toch nitriet in de vloeistof terecht komt. Nitriet kan ontstaan door aanwezigheid van stikstofoxyden in de omgevingslucht die reageren met de vloeistof. Dit kan het geval zijn bij rondrijdende vorkheftrucks.

In de literatuur wordt er niet over gesproken, dat ook bij afwezigheid van nitriet, het in het leidingwater aanwezige nitraat door micro-organismen onder reducerende omstandigheden kan worden omgezet in nitriet. Leidingwater kan tot 50 mg/kg^{-1} aan nitraat bevatten.

Bovendien wordt door de Environmental Protection Agency sterk de nadruk gelegd op het risico dat tijdens het gebruik toch nitriet aan de vloeistof wordt toegevoegd. De EPA zag daarin aanleiding om een verbod uit te vaardigen onder de Toxic Substances Control Act, op het toevoegen van nitriet aan vloeistoffen die secundaire of tertiaire aminen bevatten (zie hoofdstuk 5). Het verbod heeft nu nog slechts op enkele merken betrekking. Er is een algemene regel in voorbereiding.


2.2.4.2 Diversen

Het is bekend dat emulgatoren kunnen verzepen door toepassing van (hard) leidingwater voor de aanmaak van de gebruiksklare vloeistoffen en door het periodiek toevoegen van leidingwater om uitsleep- en verdampingsverliezen te compenseren.

Tabel 2.2. Overzicht van de in de literatuur vermelde gehalten van nitrosaminen in snijvloeistoffen.

Auteur(s)	Product	Gevonden/gemeten stof(fen)	mg./kg	nitriet	formaldehyd-donor	Bijzonderheden	Ref.
Fan et al 1977 USA	Snijvloeistof A	NDELA*	29900	?	?	Willekeurige, in Boston gekochte producten.	43
	Snijvloeistof B	NDELA	10400	"	"		
	Snijvloeistof C	NDELA	4200	"	"		
	Snijvloeistof D	NDELA	2500	"	"		
	Snijvloeistof E	NDELA	1800	"	"		
	Snijvloeistof F	NDELA	600	"	"		
	Snijvloeistof G	NDELA	600	"	"		
	Snijvloeistof H	NDELA	200	"	"		
Zingmark, et al 1976 ZWEDEN	slijpvloeistof	NDELA	niet aantoonbaar	aanw.	niet aanw.	versg bereid; 85% triethanolamine, 15% di+monoethanolamine; samen 20% in de vloeistof.	46
Zingmark, et al 1977 ZWEDEN	Slijpvloeistof A	NDELA	400	20%	niet aanw.	20% techn. triethanolamine; pH 11,4; 5 maanden bewaard.	2
	Slijpvloeistof A	NDELA	800	20%	niet aanw.	idem; 7 maanden bewaard.	
	Slijpvloeistof B	NDELA	600	20%	niet aanw.	12% techn. triethanolamine; pH 10,6 7 maanden bewaard.	
	Slijpvloeistof C	NDELA	50	20%	niet aanw.	als A, maar gemaakt met "zeer zuiver techn. triethanolamine"; pH 10,8; ½ maand bewaard.	
	Slijpvloeistof D	NDELA	200	20%	niet aanw.	als A, maar gemaakt met triethanolamine p.a.; pH 10,2; 6 maanden bewaard.	
Williams et al 1978 CANADA	15 monsters snijvloeistof (zonder nitriet)	NDELA	niet aanw.	niet aanw.	?		47
	9 andere monsters (met nitriet)	A NDELA	360	8,0%	?		
		B NDELA	230	7,2%	?		
		C NDELA	5530	8,2%	?		
		D NDELA	400	3,4%	?		
		E NDELA	990	9,8%	?		
		F NDELA	---	0,2%	?		
		G NDELA	620	8,6%	?		
		H NDELA	350	3,8%	?		
		I NDELA	---	1,7%	?		
Ducos et al 1979 FRANKRIJK	Snijvloeistoffen						48
	A maart 1978	NDELA	3600	tot 28%	aanw.	producten met techn. triethanolamine tot 35%; diethanolamine als verontreiniging; pH tussen 9,3 en 10,3.	
	B	NDELA	2500	?	?		
	C	NDELA	2500	?	?		
	D	NDELA	1500	?	?		
	E	NDELA	1500	?	?		
	F mei 1977	NDELA	1100	?	afw.	A, F en H van zelfde merk.	
	G aug 1977	NDELA	870	?	?		
	H	NDELA	340	?	afw.		
	I	NDELA	260	?	?		
	J	NDELA	120	?	?		
	K	NDELA	100	?	?		
	H'	NDELA	120	?	?	3% opl. v. prod. H in water en enige maanden gebruikt.	
Fine ; USA	verdund product	NDELA	1000	aanw.	?	vóór gebruik	48
	zelfde	NDELA	384	aanw.	?	ná gebruik	
Spiegelhaider 1980 DBR	snijvloeistoffen op oliebasis;	div.	geen	?	?	95% minerale oliën	49
concentraten in gebruik in de Duitse Bondsrepubliek;	NDELA	ca. 100	aanw.	?			
	NHOR	1200	aanw.	?			
	NHMA	0,1	?	?			
	NDBA	0,04	?	?			
gebruiksklare emulsies	NDELA	10-20	aanw.	?			

Vervolg tabel 2.2

Auteur(s)	Product	Gevonden/geme- ten stof(fen)	mg./ kg	nitriet	formalde- hyd-donor	Bijzonderheden	Ref.	
Ellen 1981 NEDERLAND	"Snijolie", in gebruik in Neder- land.	N-nitroso- 1,3 - oxazo- lidine	100	aanw.	aanw.	diethanolamine aanwe- zig; vermoed. verontrei- nigd met mono-ethanol- amine.	50	
								
v. Montfoort et al 1981 NEDERLAND	8 producten in Nederland	A B C D E F G H	NDELA NDELA	<0,1 19 0,1 18 -- 4 2070 1200	5mg/kg 8 5 20 -- -- 12000 12000	? ? ? ? ? ? ? ?	30-120 mg/kg. NO ₃ <0,6 mg/kg NO ₃ 1500 mg/kg NO ₃	51 52
Cox et al 1982 USA	6 producten	A B C D E F	totaal N-nitroso- stikstof	0,005 1,8 <0,0001 0,017 2,1 0,009	0,046 100 0,013 4,8 22 0,22	? ? ? ? ? ?	getallen laag, maar in de literatuur niet herroepen	53
Anon. 1983 FRANKRIJK	39 producten	A A ¹ B B ¹ C C ¹ D D ¹ E E ¹ F F ¹	NDELA NDELA NDELA NDELA NDELA NDELA NDELA NDELA NDELA NDELA NDELA NDELA	8600 460 4000 150 21 6 17 6 1 3 1 105	in 11 v.d. 39 pro- dukt- en (A t/m F met NO ₂)	? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ? ?	geconcentreerd tot 3% verdund geconcentreerd tot 3% verdund geconcentreerd tot 3% verdund geconcentreerd tot 3% verdund geconcentreerd tot 3% verdund geconcentreerd tot 3% verdund geconcentreerd tot 3% verdund	4
Rounbehler et al 1983 USA	35 monsters onderzocht (onverdund, onge- bruikt)		NDELA					56
	13 monsters			<0,1				
	6 monsters			tot 10			ook monsters zonder NO ₂ ;	
	9 monsters			tot 100			ook andere niet geïdentifi- ceerde nitrosaminen aan- wezig.	
	5 monsters			tot 1000				
	1 monster			1500				
	1 monster			4900				
	na verdunnen en gebruik concentratie veel lager.							
Verkley 1983 Nederland	concentraat	A B C D E F G	NDELA NDELA	n.a. 25 40 2 4 5 6	? ?	? ?	in 1 monster ook 2ppm NDMA en 13ppm NDEA aanwezig	
	9 verse emulsies		NDELA	5x n.a. 4x 0,5 ^a				
	11 gebruikte emul- sies		NDELA	9x 0,5 ^a 1x 3 1x 7				

n.a. = niet aantoonbaar
 0,5^a = ongeveer de detectiegrens
 NDMA = N-nitrosodimethylamine
 NDEA = N-nitrosodiethylamine
 NDMA = N-nitrosodi-n-butylamine
 NMOR = N-nitrosomorfoline

De verschillende stoffen die formaldehyd afsplitsen vallen uiteen in formaldehyd en ammoniak of aminen, welke laatste ook min of meer toxisch zijn.

De bij de formaldehydafplitsing eventueel gevormde aminen kunnen met de chloorfenolen chlooraminen vormen, welke op hun beurt kunnen worden omgezet in de acnegene stoffen chloorazoxybenzeen en chloorazobenzeen (45).

Het product 11c in bijlage 4, Preventol-D, chloormethylacetylcamionmethanol, kan vermoedelijk onder zoutzuurafplitsing een epoxyde vormen, dat alkylerend kan werken en mogelijk toxisch is. Op deze manier zijn vele voorbeelden te bedenken, maar het is onmogelijk om te voorspellen of al deze reacties inderdaad zullen plaatsvinden en zo ja, welke producten dan zullen ontstaan. Ook chemisch analytisch is dit een praktisch onoplosbaar probleem.

2.2.5 Thermische ontleding van componenten van snijvloeistoffen

2.2.5.1 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's)

Thony e.a. (61) toonden de aanwezigheid aan van polycyclische aromatische koolwaterstoffen in zuivere oliën die tijdens en vlak na de Tweede Wereldoorlog in gebruik waren en van zuivere oliën (veelal geraffineerd) die ten tijde van het onderzoek (begin jaren zeventig) in gebruik waren.

In de zuivere oliën die tijdens en vlak na de oorlog werden gebruikt toonden zij PAK's met 3-6 gecondenseerde aromatische ringen aan, waaronder de carcinogenen benzo(a)anthraceen, benzo(b)fluorantheen en benzo(a)pyreen. De concentratie benzo(a)pyreen in de 3 monsters was 0,4; 10 en 1000 mg/kg.

In de naoorlogse zuivere oliën was de hoeveelheid benzo(a)pyreen weliswaar sterk gereduceerd maar er werd in 19 van de 21 oliën nog steeds benzo(a)pyreen gevonden in concentraties van 0,5-

170 µg/l. Bij 17 van de 21 oliën was den concentratie benzo(a)pyreen tijdens het gebruik toegenomen. De concentraties benzo(a)pyreen in gebruikte oliën varieerden van 1 tot 250 µg/l.

Ook in een ander onderzoek (62) werden carcinogene PAK's aangetroffen in nieuwe en gebruikte zuivere oliën en in olienevel. Het ging om benzofluorantheen, benzo(a)pyreen en benzo(e)pyreen, waarvan de concentratie in nieuwe vloeistoffen 0,01-1,22 µg/l was en in gebruikte vloeistoffen 0,12-2,6 µg/l. Het gehalte carcinogene PAK's in 5 monsters van de olienevel varieerde van 0,64-10,81 mg/m³. Bij 3 van de 5 monsters bleek het gehalte PAK's in de nevel hoger te zijn dan van de zuivere olie zelf (éénmaal ten opzichte van gebruikte en tweemaal ten opzichte van nieuwe olie).

2.2.5.2 Chloordioxinen en chloordibenzofuranen

Bij de verschillende bewerkingen kunnen de werkstukken, gereedschappen en spanen (plaatselijk) zeer heet worden. Temperaturen van minstens 400-600 en bij zware verspaning van 500°C-800°C zijn te verwachten. Zeer plaatselijk kunnen temperaturen voorkomen tot 1500°C. Het is uiteraard niet mogelijk om voor alle in de vloeistoffen voorkomende verbindingen (voor zover bekend) aan te geven welke pyrolyse- en kraakproducten kunnen ontstaan. In de tabellen komen echter een aantal stoffen voor, waarvan de laatste jaren bekend is geworden dat ze bij de hier bovengenoemde temperaturen ten dele kunnen worden omgezet in de extreem toxische en acnogene chloordibenzodioxinen en chloordibenzofuranen.

Recente overzichten zijn gepubliceerd door Choudry en Hutzinger (15) en door bijvoorbeeld Nichol森 en Moore (16).

De chloorfenolen die als biociden worden toegepast geven bij verhitting tussen 300° en 600°C aanleiding tot dioxinevorming (zie bijlage 10).

Over de opbrengst van de reactie onder de bij de metaalbewerking

geldende condities en de te verwachten concentraties is moeilijk iets concreets te zeggen. Bij proeven door Lahaniatis en medewerkers (17) ontstond bij verhitting van 2,4,5-T bij 660°C 0,2% aan 2,3,7,8-TCDD. Bij de verhitting van 2,4,5-trichloorfenol op 600°C werd een opbrengst van 0,5% verkregen. Dit zijn betrekkelijk hoge opbrengsten en het is niet waarschijnlijk dat deze in de snijvloeistoffen gehaald worden. Om na te gaan of dioxinen in de praktijk gevormd worden en om welke concentraties het dan gaat, is chemische analyse van gebruikte vloeistoffen, waarin chloorfenolen vóórkomen, noodzakelijk.

Daarnaast bestaat uit chemisch-technisch oogpunt de mogelijkheid dat thermolyse van chloorparaffinen optreedt. Dit kan leiden tot de vorming van polychloorbifenylen; deze op hun beurt geven weer aanleiding tot de vorming van chloordibenzofuranen (waaronder het toxische 2,3,7,8-TCDF zie bijlage 10).

De vorming van PCB's uit chloorparaffinen is beschreven door Bergman et al (18). Zowel onder inert gas als onder lucht worden bij temperaturen tussen 300 en 700°C tal van chlooraromaten gevormd, waaronder PCB's.

De vele chloorbenzenen die worden gevormd zouden weer aanleiding kunnen geven tot de vorming van dioxinen.

De vorming van PCDF's uit PCB's door thermolyse is door vele auteurs beschreven (18). In mindere mate kunnen ook chloorkoolwaterstoffen, afkomstig uit ontvettingsbaden, bijdragen tot de vorming van de genoemde giftige verbindingen.

Nader onderzoek zal moeten uitwijzen, of onder de omstandigheden waarbij snijvloeistoffen worden toegepast, inderdaad vorming van PCDD's en/of PCDF's optreedt.

2.2.5.3 Diversen

Uit de in snijoliën aanwezige hoge-druk-additieven (chloor en/of

zwavelverbindingen) kunnen tijdens het gebruik onder meer H₂S en HCl worden gevormd. Deze stoffen hebben een irriterende werking op de huid (§ 3.3).

Verder moet gewezen worden op de mogelijkheid van de vorming van het zeer irriterende acroleïne, dat kan ontstaan bij de thermische ontleding van verschillende stoffen, met name glycolen en vetten. Dit zou door analyse betrekkelijke eenvoudig zijn te controleren. Tenslotte is het denkbaar dat, als de snijvloeistoffen verontreinigd worden met ontvettingsbadcomponenten, bij de thermische ontleding reactieve chloorverbindingen, waaronder fosgeen (COCl₂), ontstaan. Sporen fosgeen ontstaan al snel in chloorkoolwaterstoffen, naast andere oxidatie- en hydrolyseproducten. Daarom worden aan ontvettingsbaden ook weer allerlei stabilisatoren toegevoegd. Aan de potentiële gezondheidseffecten van acroleïne en fosgeen is in § 3.6 aandacht besteed. Of beide stoffen in de praktijk ook worden gevormd is echter nooit onderzocht.

2.3 Onderhoud van de vloeistoffen

Verliezen en suppletie

Tijdens het gebruik van de vloeistoffen treden verliezen op. Oorzaken van deze verliezen zijn:

- a. verdamping en verneveling;
- b. lekkage, spatten, morsen;
- c. uitsleep aan werkstukken;
- d. uitsleep aan spanen uit spanebakken.

Veel hangt af van de wijze waarop een bedrijf met vloeistoffen omgaat en van de aard van de in het bedrijf staande machines. Bij bedrijven waar het usance is de machine, telkens na het bewerken van een werkstuk, met druklucht schoon te blazen (primair om spanen te verwijderen) kunnen verdamping en verneveling extreme vormen aannemen.

Snijoliën

Deze vloeistoffen zijn in aangeleverde vorm direct gebruiksklaar. Ze worden in open systemen (koelcircuits) van machines toegepast. Circa 5-10% van de werkvoorraad aan vloeistoffen op de werkplek gaat per dag door bovengenoemde oorzaken verloren. Dagelijkse suppletie van vloeistoffen is dus noodzakelijk.

Tengevolge van de grote viscositeit van de olie en de goede hechting aan metalen is vooral de uitsleep aan werkstukken en aan spanen een belangrijke verliespost.

Oliën die door de werkstukken worden "meegenomen" worden veelal in een volgende ontvettingsbehandeling verwijderd. Deze oliën worden door het ontvettingsmiddel opgenomen, contamineren dit, en zullen met de afvoer van het afgewerkte ontvettingsmiddel het bedrijf verlaten.

Oliën die aan de spanen van de werkplek worden afgevoerd kunnen tot 20% van het totaalgewicht aan spanen uitmaken (10). Bij zeer fijn verdeelde spanen kan dit zelfs tot circa 25% oplopen. Wanneer deze spanen niet worden nabehandeld zullen aanmerkelijke hoeveelheden oliën op deze wijze het bedrijf verlaten. Ze komen dan bij de schrootverwerking terecht.

Gezien de prijs van de snijoliën is het haast gebruikelijk dat de snijoliën, met behulp van speciaal daarvoor bestemde spanencentrifuges, worden teruggewonnen. Indien dit goed gebeurt kan het aandeel van de oliën in het totaalgewicht van de spanen tot 1 à 3% worden teruggebracht. De zo teruggewonnen oliën kunnen na filtratie (om de fijne spaandeeltjes te verwijderen) weer naar de machine worden teruggevoerd.

Desondanks blijkt in de praktijk (10) dat circa 20-25% van de in gebruik genomen oliën op niet goed traceerbare wijze verdwijnt, in hoofdzaak tengevolge van lekkage, spatten, morsen, verdamping en verneveling.

Waterhoudende snijvloeistoffen

De "waterhoudende snijvloeistoffen" (emulsies, oplossingen en dispersies) worden in de vorm van "concentraten" aangeleverd en voor gebruik in gereedschapsmachines met water verdund tot een gebruiksklare concentratie. De concentraten kunnen tot 50% water bevatten. De gebruiksklare vloeistoffen worden toegepast in de open koelcircuits van de machines. Vrijwel elke machine heeft een eigen circuit. Centrale snijvloeistofsystemen, waarop een groep van gereedschapsmachines is aangesloten, zijn in Nederland zeer dun gezaaid. Ook deze systemen zijn open.

Uit opgestelde materiaalbalansen bij een aantal bedrijven (10) kan een schatting worden gemaakt van de grootte-orde van de verschillende soorten van verliezen. Deze schattingen leiden tot het volgende resultaat:

	procenten van het totaal verlies
a. verdamping, verneveling :	25-60
b. lekkage, spatten, morsen:	20-35
c. uitsleep aan werkstukken:	15-20
d. uitsleep aan spanen :	5-20.

Verversen en toevoegen van biociden

Veel biociden kunnen na verloop van tijd hun werkzaamheid verliezen, door ontleding en/of doordat na verloop van tijd resistente stammen van micro-organismen over blijven; daarom zal toevoeging van biociden periodiek moeten worden herhaald om het afbraakproces binnen de perken te houden. Van belang is daarbij te weten of de vloeistof bacteriën, gisten dan wel schimmels of combinaties daarvan bevat. De keuze van een biocide kan daarop worden afgestemd. Verschillende goede bactericiden zijn geen goede fungiciden en omgekeerd. Er zijn zelfs bactericiden bekend (35) die onder bepaalde omstandigheden schimmelgroei kunnen stimuleren.

Teneinde te voorkomen dat kort na de aanmaak van een nieuw quantum gebruiksklare vloeistof al onaanvaardbare groei-explosies van

micro-organismen optreden, voegen vele leveranciers de biociden toe aan de snijvloestofconcentraten. Daar deze ook voor supplementies worden gebruikt en niet bekend is waaruit de populaties van organismen in de reservoirs bestaan, zullen leveranciers dikwijls gebruik maken van biociden met een breed spectrum of combinaties van biociden. Bij de leveranciers bestaat een grote zwijgzaamheid ten aanzien van de specificaties van deze biociden. Fenolen, chloorfenolen en formaldehyddonors lijken echter populair.

Wil een gebruiker een snijvloestof enige maanden in gebruik houden en is de dagelijkse suppletie niet van dien aard dat feitelijk van een continu doorgaande verversing sprake is, dan zullen periodiek biociden moeten worden toegevoegd. Gebruikers kunnen deze zowel van snijvloestofleverancier(s) als van gespecialiseerde leveranciers betrekken.

Het resultaat van dit "dokteren" door de gebruikers is dikwijls verre van optimaal, omdat:

- a. De samenstelling van de populaties in de reservoirs veelal onbekend is, zodat de keuze van een biocide een slag in de lucht zal zijn.
- b. Veel biociden slechts binnen bepaalde nauwe concentratiegrenzen in de vloestof werkzaam zijn, terwijl het vaststellen van de concentratie gespecialiseerde chemische analysetechnieken vereist, die slechts door enkele leveranciers als service aan grote afnemers worden aangeboden.

Waar toe dit alles kan leiden zij geïllustreerd met het voorbeeld van een groot Nederland bedrijf (10) waarop een werkhoeveelheid van 35-40 m³ van een 5%-emulsie, in een periode van 5 maanden 75 m³ werd gesuppleerd, waaraan 260 kg bactericide werd toegevoegd, hoewel het reservoir een bijna zuivere cultuur van een schimmel bevatte, waar het bactericide geen vat op had.

Uit dit en andere voorbeelden kan worden geconcludeerd dat veelvuldig op basis van "trial and error" methoden wordt gewerkt,

waarbij noch kwanta noch concentraties nauwkeurig gecontroleerd (kunnen) worden. Tevens volgt hieruit dat gebruikers veelvuldig merk-ontrouw kunnen zijn, dikwijls daartoe gestimuleerd door "claims" van leveranciers. Bennet (23, 24) spreekt dan ook van het "dissatisfied cutting oil user's syndrome".

In de laatste jaren komen meer en meer vloeistoffen op de markt die door de fabrikanten/leveranciers met termen als "biostabiel", "bacteriostatisch" of "biostatisch" worden gekarakteriseerd. Men tracht door "herformulering" van de samenstelling te komen tot vloeistoffen waaraan noch door de fabrikant noch later door de gebruiker biociden behoeven te worden gesuppleerd.

De componenten die als "biostaten" fungeren doden de micro-organismen niet maar remmen, volgens de leveranciers, de stofwisseling waardoor de groei van de populatie wordt vertraagd.

Het kiemgetal komt dan volgens verschillende leveranciers op 10^3 - 10^5 organismen/ml (40).

De degeneratie van de vloeistoffen door biologische afbraak wordt hierdoor vertraagd, hetgeen tot langere gebruiksduren van de vloeistoffen kan leiden. Thans beschikbare praktijkervaringen bevestigen dit (10, 39).

Gebleden is dat "biostatistische" vloeistoffen alleen dan goed functioneren als zij goed gecontroleerd worden. Dit houdt in dat zij periodiek (frequentie: dagelijks tot 1 maal per week) op concentratie, kiemgetal, pH-waarde, elektrische geleidbaarheid en contaminatie door werkplaatsvuil en fijn-verdeelde spanen moeten worden onderzocht (40).

Het is welhaast een primaire voorwaarde dat deze controle wordt uitgeoefend door daarvoor aangewezen, vrijgemaakte en goed geschoolde en geëquipeerde onderhoudstechnici. Een probleem is dat deze specialisatie in kleine bedrijven moeilijk te realiseren is. In middelgrote en grote ondernemingen behoort dit geen probleem te zijn.

2.4 Schadelijke stoffen in gas- en nevelvorm

Zoals al is beschreven wordt een niet onaanzienlijk deel van de snijvloeistoffen in gas(damp)- en/of nevelvorm in de atmosfeer van de werkruimtes verspreid. Daarbij zijn in principe alle componenten, ook de nieuw gevormde, van de vloeistoffen in meerdere of mindere mate betrokken. Formaldehyd is uiteraard een stof waaraan men in dit verband zal denken, maar mogelijk komen ook acroleïne en fosgeen in de vloeistofnevel voor. Nader onderzoek lijkt gewenst. Sommige vloeistoffen zullen relatief hoge NDELA-gehalten in de atmosfeer teweeg kunnen brengen.

Eenmaal in de atmosfeer gebracht zal menging plaatsvinden met het in de werkplaats rondzwevend stof en met de dampen van bijvoorbeeld ontvettingsbaden, mogelijk ook nog met lasrook. In het zo gevormde mengsel kunnen mede onder invloed van zuurstof en licht nog weer tal van nieuwe stoffen worden gevormd, terwijl andere, waaronder bijvoorbeeld nitrosaminen, zullen ontleden.

Naar een aantal met name te noemen stoffen zou men een analytisch chemisch onderzoek kunnen instellen.

In de vloeistoffen ontstaat door ontleding van sommige componenten zoutzuur. Zoutzuur kan met formaldehyd reageren onder vorming van het zeer schadelijke bischloromethylether, maar dit hydrolyseert zo snel met water, dat het niet waarschijnlijk is dat het gevonden zal kunnen worden (19).

2.5 Mogelijke problemen bij de afvalverwerking

2.5.1 De biologische (on)afbreekbaarheid

Uit het voorgaande is wel duidelijk geworden dat een goede biolo-

gische afbreekbaarheid van de vloeistoffen, de houdbaarheid niet ten goede komt. In biologische zuiveringsinstallaties zou deze eigenschap echter positief gewaardeerd worden.

De tegenwoordig incidenteel in commerciële literatuur als reclameargument aan te treffen vermelding van de "goede biologische afbreekbaarheid" van bepaalde vloeistoffen wekt dus enige verbazing. Een en ander moge op juistheid berusten, maar gaat voorbij aan het tijdsaspect en aan het feit dat een vloeistof, wanneer deze is afgewerkt qua samenstelling grondig kan zijn gewijzigd en bovendien uitzonderlijk veel, uit oogpunt van milieubeheer, ongewenste contaminanten kan bevatten. Bij interpellatie van leveranciers die het betreffende argument hanteren (10) blijkt dat ten aanzien van het tijdsaspect weinig zekerheid is te verkrijgen en dat de genoemde "afbreekbaarheid" en "milieuvriendelijkheid" voor de vers aangemaakte ongecontamineerde vloeistof geldt. Gezien van uit het standpunt van de gebruikers zijn dergelijke uitspraken irreëel, enerzijds omdat weinigen geneigd zullen zijn een vers aangemaakte vloeistof aan het milieu toe te voeren, anderzijds omdat een "goede biologische afbreekbaarheid" equivalent is met beperkte houdbaarheid van de vloeistof onder werkplaatsomstandigheden.

Mullins e.a. (11) citeert dan ook ons inziens terecht het standpunt van Burmah-Castrol:

"Trying to get round the pollution problem by talking about biodegradability is altogether the wrong approach. It is more likely to increase the problem than to contribute to a solution".

Dit geeft aan dat vernietiging van de waterhoudende vloeistoffen door afbraak in het milieu van het "verdwenen" deel en in een biologische zuiveringsinstallatie van het onbruikbaar geworden deel, problematisch zal blijven.

Emulsiebreking en fasescheiding, eventueel gevolgd door afvalverbranding, zal dan een oplossing kunnen zijn. Als de vloeistoffen

anorganische chloorverbindingen bevatten, bestaat echter weer het risico dat chloordibenzodioxinen en chloordibenzofuranen ontstaan (zie § 2.1.5). Grote zorgvuldigheid bij een eventuele verbranding is gewenst.

2.5.2 Problemen bij de verwerking van metaalafval

Zoals gezegd blijft een aanzienlijk deel van de snijvloeistoffen aan het metaalafval hangen en het komt op die manier bij de schrootverwerking terecht. Uit (niet gepubliceerd) TNO-onderzoek is gebleken dat verwerking van metaalafval, met aanhangende, chloorparaffinen-bevattende snijoliën heeft geleid tot contaminatie met PCB's en chloordibenzofuranen. Op dezelfde wijze kan men verwachten chloorbenzodioxinen te vinden als zich chloorfenolen in de aanhangende vloeistof bevinden.

In mindere mate kan men deze soort problemen verwachten als de snijvloeistoffen gemengd zijn met chloorhoudende ontvettingsvloeistoffen. Deze zullen echter door hun grote vluchtigheid al voor het grootste deel verdampst zijn.

2.6 Conclusies

Snijvloeistoffen kunnen verschillende stoffen bevatten die door chemische reacties, al dan niet bij hoge temperatuur, zouden kunnen leiden tot het ontstaan van zeer toxische en/of carcinogene verbindingen. In enkele gevallen is dit al door onderzoek bevestigd.

In verschillende onderzoeken is aangetoond, dat NDELA voor kan komen in metaalbewerkingsvloeistoffen (vooral waterhoudende), waarin secundaire of tertiaire aminen en nitriet gelijktijdig aanwezig zijn. Er moet rekening mee gehouden worden dat ook in ni-

trietvrije vloeistoffen toch nitriet gevormd kan worden door binding van stikstofoxiden uit de lucht, als verontreiniging (bijvoorbeeld door toevoegen van leidingwater) of doordat in de praktijk tijdens het gebruik toch nitriet bijgevoegd wordt.

De vorming van polycyclische aromatische koolwaterstoffen kan plaatsvinden in zuivere oliën. Ook carcinogene PAK's zijn in gebruikte vloeistoffen aangetoond.

De aanwezigheid van chloordioxinen, chloordibenzofuranen e.d. is nooit onderzocht en dus ook nooit aangetoond. Uit chemisch-technisch oogpunt is het echter mogelijk dat deze verbindingen in de praktijk ook gevormd worden.

De geheimhouding rond de samenstelling van de vloeistoffen is een grote hindernis in het onderzoek en bij de afweging van de risico's.

Literatuur bij hoofdstuk 2

- 1) SPRINGBORN, R.K. (Ed.). Cutting and Grinding Fluids-Selection and Application ASTM (SME), Dearborn, Michigan, USA, 1967.
- 2) ZINGMARK, P.A. & C. RAPPE. On the formation of N-Nitrosodiethanolamine in a grinding fluid concentrate after storage. *Ambio* 6 (4) (1977) 237-238.
- 3) MATTHIJSSEN, M.J.C. & J.N. KLAVER. Een vergelijkend onderzoek van koelvloeistoffen voor de verspanende bewerking. Publikatie 104, Metaal Instituut TNO, 1963.
- 4) KLAVER, J.N. & M.J.C. MATTHIJSSEN. Koelvloeistoffen - Opmerkingen ten behoeve van allen die met koelvloeistoffen in de metaalbewerking te maken hebben. Publikatie Metaal Instituut, 1964.
- 5) KEEFER, L.K. & P.P. ROLLER. N-nitrosation by nitrite ion in neutral and basic medium. *Science* 181 (1973) 1245-1247.
- 6) HAWKSWORTH, G.M. & M.J. HILL. Bacteria and N-nitrosation of secondary amines. *Brit.J.of Cancer* 25 (1971) 502-526.
- 7) HEIN, G. The reaction of tertiary amines with nitrous acid. *J.of Chem.Educ.* 40 (1963) 181-184.
- 8) SMITH, P.A. & R.N. LOEPPKY. *J.of the Amer.Chem.Soc.* 89 (1967) 1147-1157.
- 9) PASQUINI, R. & S. MONAZCA. Detection of mutagenic/carcinogenic compounds in unused and used motor oils. *Sci.Total Env.*, 32 (1983) 55-64.
- 10) NIET GEPUBLICEERD ONDERZOEK VAN HET CENTRUM VOOR METAALBEWERKING. Metaal Instituut TNO, deels in het kader van opdrachten uit de industrie en van leveranciers van snijvloeistoffen.
- 11) MULLINGS, P.J. & J.J. OBRZUT. Cutting fluid producers fight pollution problems. *Iron Age/Metalworking. Int.* (1972), april, pp. 19/21.
- 12) MANG, T. & H. KRANER. Olnebelarme Schleif- und Schneidöle verbessern Arbeitsplatzbedingungen. *Maschinemarkt*, 83 (1977) no. 15, pp. 245/248.

- 13) MANG, T. & H. KRANER. Nebel Eigenschaften von Metallbearbeitungsölen sehr unterschiedlich. Maschinemarkt, 86 (1980) no. 76, pp. 1446/1449.
- 14) HAMANN, W., W. FLUCKE, E. TRAUTVETTER & K. VOLLENDORF. Anti-Nebelöle in der Metallbearbeitung. T.Z.f. Metallbearbeitung, 72 (1978) no. 3, pp. 35/38.
- 15) CHOUDRY, G.G. & O. HUTZINGER. Mechanistic aspects of the thermal formation of halogenated organic compounds, including polychlorinated dibenzo-p-dioxins. New York, London, 1983, 204 pag.
- 16) NICHOLSEN, W.J. & J.A. MOORE (eds.). Health effects of halogenated aromatic hydrocarbons. New York Acad.Sci., New York, 1979, 740 pag.
- 17) LAHANIATIS, E.S., E. CLAUSEN, O. BIENIEK, F. KORTE. Bildung von 2,3,7,8-TCDD bei der Thermolyse von ausgewählten chlorierten organischen Verbindungen. Chemosphere, 14 (1985) 233-8.
- 18) BERGMAN, A., A. HAGMAN, S. JACOBSSON, B. JANSSON, M. ÅHLMAN. Thermal degradation of polychlorinated alkanes. Chemosphere, 13 (1984) 237-50.
- 19) FRANKEL, L.S., K.S. MCCALLUM, L. COLLIER. Formation of bis(chloromethyl)ether from formaldehyde and hydrogenchloride. Env.Sci.Technol., 8 (1974) 356.
- 20) BUSCHKIEL, H. Permanente Desinfektion und Konservierung wässriger Bohrölemulsionen. Arch.g.Hyg.u.Bakt., (1961) no. 5, pp. 340/361.
- 21) LLOYD, G., G.I. LLOYD & J. SCHORFIELD. Enteric Bacteria in Cutting Oil Emulsions. Tribology Int., (1975) no. 1, pp. 27/29.
- 22) PIVNICK, H. & F.W. FABIAN. Coliform Bacteria in Solutions of Oil-emulsions. Appl.Microbiology (1954) pp. 107 e.v.
- 23) ISENBERG, D.L. & E.O. BENNETT. Bacterial Deterioration of Emulsion Oils (II). Appl.Microbiology, 7 (1959) pp. 121/125.
- 24) GUYNES, J.G. & E.O. BENNETT. Bacterial Deterioration of Emulsion Oils (I). Relation between aërobes and sulfate reducing bacteria in deterioration. Appl. Microbiology, 7 (1979) pp. 117/121.

- 25) FLEMMING, C.D. & R.J. BAKER. Controlling the spoilage of water-soluble cutting fluids. *Lubricat.Engineering*, 16 (1960) sept., pp. 414/419.
- 26) BENNETT, E.O. The biology of metalworking fluids. *Lubricat.Engineering*, 28 (1972) juli.
- 27) GARBUTT, J. Microbes can eat into coolant efficiency. *Metalworking Production* (1973) oktober, pp. 126/129.
- 28) HILL, E.C. Microbial infection of cutting fluids. *Tribology Int.* (1977) febr., pp. 49/54.
- 29) PURKISS, B.E. The microbiology of coolant/lubricants. *Ind.Lubr. and Trib.* (1976) maart/april, pp. 44/49.
- 30) PURKISS, B.E. Biodeterioration of multi-phase systems. Uit: "Biodeterioration of materials". Uitg.: *Appl.Science Publ.Ltd.*, London, 1971.
- 31) KITZKE, E.D. & R.J. McGRAY. The occurrence of molds in modern industrial cutting fluids. *Lubr.Engr.*, 19 (1963) maart.
- 32) WORT, M.D., G.I. LLOYD & J. SCHOFIELD. Microbiological examination of six industrial soluble-oil emulsion samples. *Tribology Int.*, 9 (1976) febr., pp. 35/37.
- 33) HOLDOM, R.S. Microbiological spoilage of engineering materials.
 - a. Part I : The power of the microbe. *Trib.Int.*, 9 (1976) aug., pp. 165/170.
 - b. Part II : J.E. Smith: The extent of biodeterioration in industry. *Trib.Int.*, 9 (1976) okt., pp. 225/230.
 - c. Part III : R.S. Holdom: Are infected oil emulsions a health hazard to workers and the public. *Trib.Int.*, 9 (1976) dec. pp. 271/280.
 - d. Part IV : R.S. Holdom: A study of four case histories. *Trib.Int.*, 10 (1977) april, pp. 109/144.
 - e. Part V : R.S. Holdom: A call for action. *Trib.Int.*, 10 (1977) juni, pp. 155/162.
 - f. Part VI : R.S. Holdom: Improving monitoring and control. *Trib.Int.*, 10 (1977) okt., pp. 273/280.
- 34) KLEIST, H.U. & E.C. HILL. Auswirkungen und Lösungen mikrobieller Probleme in Aluminiumwalzwerke. *Aluminium* 48 (1972) no. 9, pp. 606/611.

- 35) ROSSMOORE, H.W., J. DE MARE & T.H.F. SMITH. Anti- and pro-microbial activity of hexahydro -1,3,5-tris (2-Hydroxy-ethyl) s-triazine in cutting fluid emulsions. Uit: Biodeterioration of Materials (Vol. II). Uitg.: Appl.Science Publ.Ltd., London, 1971.
- 36) ANONYMUS. Testen op de aanwezigheid van micro-organismen. Metaal en Kunststof, 17 (1979) no. 5, pp. 56/58.
- 37) ANONYMUS. Bacteriën zijn in veel soorten aanwezig. Metaal en Kunststof, 17 (1979) no. 5, pp. 50/52.
- 38) CIMCOOL DIVISION, CINCINNATI MILACRON, VLAARDINGEN. Hoe houdt men synthetische vloeistoffen in conditie? Metaalbewerking, 46 (1980) no. 5, pp. 102/105.
- 39) RAUTH, R.K. Unlimited life coolants; a present reality. Cutting Tool Engineering, (1982) sept./okt., pp. 24/26.
- 40) ANONYMUS. Bacteriën in koelvloeistoffen. Metaalbewerking, 47 (1981) no. 21, pp. 538/542.
- 41) LLOYD, G. et al. Enteric bacteria in cutting oil emulsion. Tribology Internat., Febr. 1985, 27-9.
- 42) HILL, E.C. & T.A. ZUBAIDY. Some health aspects of infections in oil and emulsions. Tribology internat., Aug. 1979, 161-4.
- 43) FAN, T.Y., J. MORRISON, D.P. ROUNBEHLER, R. ROSS, D.H. FINE, W. MILES, M.P. SEN. N-nitrosodiethanolamine in synthetic cutting fluids: a part per hundred impurity. Science, 205 (1977) 70-71.
- 44) STEPHANY, R.W. ET AL. N-nitroso-5-methyl-1,3-oxazolidine identified as an impurity in a commercial cutting fluid. Recueil, J.Royal Neth.Chem.Soc., 97 (1978) 177-8.
- 45) TAYLOR, J.S. Environmental chloracne: update and overview; in ref. 16, pag. 295-307.
- 46) ZINGMARK, P.A. & C. RAPPE. On the formation of N-nitrosodiethanolamine from a grinding fluid under simulated gastric conditions. Ambio 5 (2) (1976) 80-1.
- 47) WILLIAMS, D.T., F. BENOIT, K. MUZIKA. The determination of N-nitrosodiethanolamine in cutting fluids. Bull.Env.Contam.Toxicol., 20 (1978) 2'6-11.

- 48) DUCOS, P., J.C. LIMASSET, C. MAIRE, M. LAFONTAINE, S. TRUY, A. HESBERT, M. LEMMONNIER, M.C. CAVELIER. N-nitrosodiethanolamine dans les fluides de coupe synthétiques. Cah.Notes Doc. no. 95, 2e trim (1979) pp. 249-57.
- 49) SPIEGELHALDER, B. Bildung und Vorkommen von Krebserzeugenden Nitrosaminen in Kuehlschmierstoffen fuer die Metallverarbeitung. Die Berufsgenossenschaft, 3-3-1980, pp. 188-191.
- 50) ELLEN, G. Brief van RIV, d.d. 29/4/1981 aan Arbeidsinspectie, Voorburg.
- 51) MONTFORT, VAN, P.E.E. & P.J. GROENEN. Onderzoek naar het vóór-komen van N-nitrosodiethanolamine (NDELA) in synthetische metaalbewerkingsvloeistoffen. Rapport CIVO-TNO Zeist, A 81.332/170016, sept. 1981.
- 52) GROENEN, P.J. Kankerverwekkende stof NDELA in metaalbewerkingvloeistoffen en antivries. De Veiligheid, 58 (4)(1982) 35-6.
- 53) COX, R.D. & C.W. FRANK. Determination of total N-nitroso content in cutting fluids. Anal.Chem., 54 (1982) 557-9.
- 54) ANONYMUS. Les nitrosamines dans les fluides de coupe aqueux. Trav.Sécur., (1983 (3) pp. 182-5.
- 55) DUCOS, P. Nitrosamines et exposition professionnelle. Cah.Notes Doc. Nr. 111, 2e trim., (1983) pp. 177-181.
- 56) ROUNBEHLER, D.P. & J.M. FAYEN. N-nitroso compounds in the factory environment. U.S. Dept.Health Hum.Serv., Cincinnati, Ohio, Contract No. 210-77-0100. June 1983. pag. 37-65.
- 57) VERKLEY, D. N-nitrosamines in koel- en snijvloeistoffen. Bijvakverslag Coronel Laboratorium, Amsterdam, Juni 1983.
- 58) ANONYMUS. Produktinformatie koel- en snijvloeistoffen moeilijk verkrijgbaar. De Veiligheid, 60 (1984), no. 1, pag. 29-31.
- 59) LOEPPKY, R.N. e.a. Reducing nitrosamine contamination in cutting fluids. Fd.Chem.Toxic., 21 (5)(1983) 607-13.
- 60) AOYAMA, T. & T. YASHIRO. Investigation of the reaction by trapping nitrogen dioxide in air using the triethanolamine method. J.Chrom., 265 (1983) 69-78.

- 61) THONY, C., J. THONY, M. LAFONTAINE, J.C. LIMASSET. Concentrations en hydrocarbures polycycliques aromatiques cancérrogènes de quelques huiles minérales. Arch.Mal.profess. 36 (1975) 37-52.
- 62) EYRES, A.R. Polycyclic aromatic hydrocarbon contents of used metalworking oils IP 81-002. Institute of Petroleum, London z.j.

3. GEZONDHEIDSRISICO'S VAN HET WERKEN MET METAALBEWERKINGS- VLOEISTOFFEN

3.1 Inleiding

3.1.1 Historische ontwikkeling van het onderzoek naar de gezondheidsri- sico's van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen

De oorsprong van alle aandacht die tegenwoordig bestaat voor potentiële gezondheidsrisico's van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen is indirect terug te voeren tot 1775. In dat jaar konstateerde Percivall Pott dat bij schoorsteenvegers relatief vaak scrotumcarcinoom voorkwam en dat dat zeer waarschijnlijk veroorzaakt werd door de zeer hoge blootstelling aan roet en teerproducten in dat beroep. Weliswaar heeft deze constatering geen betrekking op metaalbewerkers of op metaalbewerkingsvloeistoffen maar later ontdekte men dat ook andere stoffen waaronder minerale oliën die een belangrijk deel van de metaalbewerkingsvloeistoffen vormen huidcarcinomen van scrotum en andere lichaamsdelen kunnen veroorzaken. In 1920 werd het in Engeland verplicht huidcarcinomen als beroepsziekte te melden bij de Chief Inspector of Factories, wanneer het vermoeden bestond dat dit werd veroorzaakt door contact met minerale oliën, teerprodukten en vergelijkbare verbindingen. In de periode van 1920 t/m 1945 werden er in totaal 3753 gevallen van huidcarcinoom (2975 personen) aangegeven. Henry publiceerde in 1947 een analyse van deze gegevens, naar beroep van de werknemer, naar localisatie van het carcinoom en naar het vermoedelijk verantwoordelijke agens (zgn. etiologisch agens) (58). Daaruit concludeerde hij dat in 40% van alle gevallen minerale olie of bitumen het etiologische agens was. Het merendeel kwam voor bij katoenarbeiders (± 90%) die blootgesteld waren aan minerale oliën en hoewel slechts 3% vóórkwam bij metaalarbeiders,

die bij de bewerking van metaal minerale oliën voor smeerdoeleinden gebruikten, is het onderzoek van Henry de aanleiding geweest voor een onderzoek van Cruickshank en Squire naar het vóórkomen van huidcarcinoom in de metaalproductenindustrie (25). Zij concludeerden: "there is a definite risk of occupational cancer in the engineering industry, particularly among groups of machine operators exposed to cutting oils".

Naar aanleiding van deze bevindingen zijn vele onderzoeken uitgevoerd, waarin de relatie tussen het vóórkomen van huidcarcinomen en blootstelling aan minerale oliën of metaalbewerkingsvloeistoffen werd onderzocht.

In latere onderzoeken richt de aandacht zich niet meer uitsluitend op huidcarcinomen en zuivere oliën maar ook op andere gezondheidsrisico's en op andere typen metaalbewerkingsvloeistoffen.

Toen men zich ging realiseren dat blootstelling niet alleen via huidcontact verloopt, maar dat de olienevel die bij de bewerking ontstaat via inhalatie ook terecht kan komen in de longen, werden er ook onderzoeken verricht naar het bestaan van een verhoogde kans op longaandoeningen.

Onderzoek naar het vóórkomen van allergische en orthoergische huidandoeningen bij metaalbewerkers nam in sterke mate toe, toen de waterhoudende vloeistoffen in opmars kwamen na de eerste wereldoorlog. Deze vloeistoffen bevatten vele additieven met verschillende functies (zie hoofdstuk 1). Vooral deze additieven bleken nogal eens verantwoordelijk voor een plotseling optreden van huidandoeningen onder metaalbewerkers in een bedrijf.

Hoewel de carcinogene potentie van waterhoudende vloeistoffen (door de verdunning) in principe minder groot werd geacht dan van de zuivere oliën werd de aandacht in de jaren zeventig toch weer op de carcinogeniteit gericht toen bleek dat er in de vloeistoffen zeer potente carcinogenen, in de vorm van nitrosaminen, vóór konden komen.

Tot zover een korte schets van de wijze waarop het onderzoek naar gezondheidsrisico's zich ontwikkeld heeft en de terreinen waarop dit heeft plaatsgevonden. In de volgende paragraaf wordt toegelicht op welke wijze dit hoofdstuk is ingedeeld.

3.1.2 De opbouw van het hoofdstuk

In paragraaf 3.1 is de historische ontwikkeling van het onderzoek naar gezondheidsrisico's van metaalbewerkingsvloeistoffen geschetst. In de meeste onderzoeken vormt één type gezondheidseffecten de invalshoek, waarbij onderscheid gemaakt kan worden in carcinomen, niet-carcinomateuze huidaandoeningen en niet-carcinomateuze longaandoeningen.

Daarnaast is er een groep onderzoeken die de mortaliteit, en niet primair een type gezondheidseffect, als invalshoek hebben.

Omdat vrijwel alle onderzoeken in één van voorgenoemde groepen is onder te brengen is dit de basis geweest voor de indeling van dit hoofdstuk.

In dit hoofdstuk wordt steeds de term 'metaalbewerkingsvloeistoffen' gehanteerd, in tegenstelling tot de vorige hoofdstukken waar gesproken werd over 'snijvloeistoffen' (die onderdeel van de metaalbewerkingsvloeistoffen uitmaken). Voor de algemenere term is hier gekozen omdat de terminologie in de literatuur niet éénduidig is. De termen oliën, snijoliën, snijvloeistoffen en metaalbewerkingsvloeistoffen worden door elkaar gebruikt terwijl lang niet altijd duidelijk is wat er precies mee wordt bedoeld. Soms wordt bijvoorbeeld gesproken over snijoliën terwijl uit de publicaties blijkt, dat ook waterhoudende vloeistoffen worden bedoeld.

De literatuur over gezondheidsrisico's heeft waarschijnlijk voor het merendeel betrekking op de zogenaamde snijvloeistoffen maar het is zeker dat een deel van de publicaties ook betrekking heeft

op vloeistoffen die voor niet-verspanende bewerkingen wordt gebruikt.

Doordat het onderscheid meestal niet te maken is wordt in dit hoofdstuk de meer algemene term 'metaalbewerkingsvloeistoffen' gehanteerd, met de kanttekening dat het waarschijnlijk grotendeels gaat om snijvloeistoffen. In de hoofdstukken 1 en 2 wordt de nadruk dan ook gelegd op de beschrijving van functie en samenstelling van snijvloeistoffen en de veranderingen die zich daarin vóór kunnen doen bij verspanende bewerkingen.

In paragraaf 3.2 wordt onderzoek beschreven dat primair gericht is op de relatie tussen het vóórkomen van carcinomen en de blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen. Paragraaf 3.2.1 gaat in op dierexperimenteel onderzoek naar de carcinogeniteit van metaalbewerkingsvloeistoffen als geheel en van nitrosaminen (carcinogenen die als component vóór kunnen komen in de vloeistoffen). Het epidemiologische onderzoek, beschreven in subparagraaf 3.2.2, heeft vooral betrekking op scrotumcarcinomen en (pre)carcinomateuze huidandoeningen. De weinige onderzoeken met betrekking tot andere carcinomen komen aan het einde van de paragraaf aan de orde. Paragraaf 3.2.3 is een evaluatie van beide soorten onderzoek.

In paragraaf 3.3 wordt ingegaan op huidandoeningen van niet-carcinomateuze aard. Er wordt onderscheid gemaakt in contact-eczeem (§ 3.3.1), olie- en chlooracne (§ 3.3.2) en pigmentveranderingen (§ 3.3.3). Op grond van resultaten van klinisch en epidemiologisch onderzoek wordt aangegeven welke vloeistoftypen en welke componenten een belangrijke rol spelen bij het vóórkomen van deze aandoeningen. De conclusies van deze paragraaf worden beschreven in § 3.3.4.

In paragraaf 3.4 komen niet-carcinomateuze luchtwegaandoeningen aan de orde. Het dierexperimenteel onderzoek (§ 3.4.1) heeft voor-

al betrekking op het vóórkomen van olie-pneumonitis tengevolge van inhalatie en ingestie. Het epidemiologisch onderzoek (§ 3.4.2) daarentegen gaat vooral over het vóórkomen van luchtwegklachten, longfunctieafwijkingen en morfologische longafwijkingen. Subparagraaf 3.4.3 sluit deze paragraaf af met een discussie.

Paragraaf 3.5 beschrijft onderzoeken naar de relatie tussen oorzakspecifieke sterfte en beroepsmatige blootstelling aan minerale oliën. Deze groep onderzoeken wordt apart behandeld vanwege de onderlinge overeenkomst in de onderzoeksopzet, hoewel hier ook gezondheidseffecten aan de orde komen die al in vorige paragrafen aan de orde zijn geweest zoals carcinomen en luchtwegaandoeningen.

Paragraaf 3.6 is een korte paragraaf die een aantal gezondheidsrisico's beschrijft van verbindingen die mogelijk gevormd worden tijdens het gebruik van de vloeistoffen. Hierop wordt slechts kort ingegaan omdat er geen literatuur is die erop wijst dat deze stoffen in werkelijkheid ook gevormd worden.

Nadat aldus in de paragrafen 3.2 t/m 3.6 de resultaten van verschillende onderzoeken besproken en geëvalueerd zijn, wordt in paragraaf 3.7 een overzicht gegeven van acute gezondheidseffecten en effecten op korte en lange termijn. Er wordt onderscheid gemaakt naar blootstellingsweg en naar type vloeistof of component, indien dit uit de evaluatie van de literatuur afgeleid kan worden.

3.2 Carcinomen en (pre)carcinomateuze huidandoeningen

3.2.1 Dierexperimenteel onderzoek

De carcinogene potentie van ruwe minerale oliën is in vele dierexperimentele onderzoeken gebleken; de eerste publicatie daarover

was die van Leitch (92). Aangezien er verschillende literatuuroverzichten zijn verschenen over dit onderwerp (zie bijvoorbeeld 14, 148) zal hier worden volstaan met enkele belangrijke conclusies uit deze onderzoeken.

De carcinogene activiteit van de ruwe oliën komt vooral voor in de oliefracties met een kookpunt boven 350°C (12, 22, 140, 141), grotendeels bestaand uit polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's). De grootste carcinogene activiteit hadden de PAK's met 4 of 5 aromatische ringen (13, 141). Extractie van de ruwe oliën met organische oplosmiddelen leidde tot een sterke vermindering van de carcinogene activiteit (13, 22, 140, 148, 149). Een aantal onderzoekers vonden dat bij extractie met furfural, cresol of fenol de carcinogene activiteit zelfs geheel verdween door verwijdering van de PAK's (13, 22). Andere behandelingen (hydrogenatie, zuurbehandeling en kleipercolatie) bleken veel minder effectief te zijn in de verwijdering van PAK's (55, 76, 135).

Metaalbewerkingsvloeistoffen

Een aantal dierexperimentele onderzoeken bij muizen waarin de carcinogene potentie van zuivere snijoliën in het bijzonder werd onderzocht zijn samengevat in tabel 3.1. In deze onderzoeken werden nieuwe of gebruikte oliën opgebracht op de huid van de rug van muizen. In, op één na, al deze experimenten werd geen contrôle-groep meegetest. Gilman en Vesselinovitch vonden dat bij huidapplicatie van nieuwe oliën bij 19% van de muizen na gemiddeld 244 dagen tumoren optraden, terwijl na huidapplicatie van maisolie (contrôle) bij geen van de muizen tumoren optraden (52). Uit een later onderzoek van Gilman en Vesselinovitch bleek dat het percentage muizen waarin tumoren werden geïnduceerd per type olie sterk verschilde (17% bij "type S" en 38% bij "type A") (52a).

Uit de onderzoeken van Gilman en Vesselinovitch (52), Dargent e.a. (28) en Desoille e.a. (33) bleek dat gebruikte oliën vaker carcinomateuze aandoeningen veroorzaakten dan nieuwe oliën.

Tabel 3.1. Dierexperimenteel onderzoek naar carcinogeniteit van verschillende typen huidapplicatie bij muizen

auteur(s) (ref.nr.)	type olie	muizen		resultaat ¹⁾
		stam	aantal	
Cruickshank & Squire (25)	gebruikte olie	C57	46	geen tumorontwikkeling 1x goedaardig papilloom na 54 wk
Gilman & Vesseli- novitch (52a)	nieuwe olie "type S"	C57) C3H)	60	17% tumoren in gem. 171 dagen
	nieuwe olie "type A"	C57) C3H)	55	38% tumoren in gem. 195 dagen
Gilman & Vesseli- novitch (52)	zuivere olie			
	nieuw:	C57	40	19% tumoren in gem. 244 dagen
	gebruikt:	C57	30	27% tumoren in gem. 255 dagen
	contrôle (mais- olie)	C57	20	-
	verduunning 1:4 verduunning 1:8	C57 C57	20 20	20% tumoren in gem. 408 dagen -
Dargent e.a. (28)	nieuwe olie	C57	10	10 ulceraties na 1-14 maanden 3 papillomen na 4-6 maanden
	gebruikte olie	C57	10	8 ulceraties na 1-13 maanden 5 papillomen na 1-6 maanden 1 carcinoom na 12 maanden
Desoille e.a. (33)	nieuwe olie	zwitserse	4	3 papillomen (2 goedaardig 1 atypisch)
	gebruikte olie	zwitserse	4	2 papillomen (atypisch) 1 epitheloom spinocellulaire en leukemie 1 episarcoom
Jepsen e.a. (73)	nieuwe olie	NMRI	67	33 papillomen in 31-33 weken
	gebruikte olie	NMRI	67	6 carcinomen

1) De omschrijving van de bevindingen is zo dicht mogelijk gebleven bij de omschrijving, die de auteurs zelf hebben gegeven.

Cruickshank en Squire testten één type olie, alleen in gebruikte vorm (25). Zij vonden bij muizen geen tumorontwikkeling, bij 2 van 4 konijnen troffen zij niet-kwaadaardige papillomen aan.

Toename van carcinogeniteit van oliën tijdens het gebruik moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan de vorming van polycyclische aromatische koolwaterstoffen tengevolge van hoge temperaturen (zie hoofdstuk 2).

Al deze experimenten hebben betrekking op zuivere oliën. Gilman en Vesselinovitch testten echter ook verdunningen van zuivere oliën (52). Het bleek dat verdunning een reductie van de carcinogene activiteit gaf. Daaruit zou men af kunnen leiden dat in waterhoudende vloeistoffen ditzelfde effect optreedt. Het is onbekend of de carcinogeniteit van verdunde oliën (en van waterhoudende vloeistoffen) toeneemt tijdens het gebruik.

Nitrosaminen

Zoals in hoofdstuk 2 is vermeld kunnen in waterhoudende vloeistoffen die tegelijkertijd secundaire of tertiaire aminen en nitriet bevatten hoge concentraties nitrosaminen, in het bijzonder NDELA voorkomen. Uit onderzoek van Druckrey e.a. bleek dat NDELA een zwak carcinogene werking heeft (35); het veroorzaakte vooral levercarcinomen bij hoge orale doses (totale dosis over de hele periode 150-300 g/kg lichaamsgewicht). Later bleek dat ook bij lagere orale doses (vanaf ± 2 g/kg lichaamsgewicht, totale dosis) en in kortere tijd tumoren bij ratten optraden; behalve levercarcinomen ontstonden ook neusholtetumoren (93, 95, 110).

Subcutane injectie van NDELA bij hamsters (totale dosis van 2-40 g/kg lichaamsgewicht) gaf vooral tumoren in de neusholte en tracheeën te zien (60, 64, 109).

In het kader van deze studie is ook de constatering van belang dat NDELA zeer goed door de huid heen kan dringen (94, 101). Dat dit in de praktijk ook bij metaalbewerkers vóór kan komen werd aangetoond door Hartung en Spiegelhalter (56). Zij vonden bij 4 van de 21 metaalslijpers, die met een waterhoudende vloeistof werkten NDELA in de urine in concentraties van 0,5; 3; 4 en

5 µg/l. De vloeistof bevatte 30% natriumnitriet en 10% triethanolamine (vóór gebruik nog 80-100 maal te verdunnen). Zo kan huidcontact ook aanleiding geven tot tumoren in andere organen. Hoffmann e.a. vonden een toename van het aantal neusholtetumoren bij huidapplicatie van NDELA bij hamsters (64). Het bleek dat de aard en localisatie van de tumoren niet afhankelijk is van de wijze waarop NDELA werd toegediend.

Samenvattend kan gesteld worden dat NDELA een potent carcinogeen is, dat de eigenschap heeft gemakkelijk door de huid heen te dringen. Het kan onafhankelijk van de wijze van blootstelling, bij proefdieren tumoren induceren in de lever en neusholte. Er moet dan ook rekening mee gehouden worden dat NDELA ook bij de mens tumoren kan induceren.

3.2.2 Epidemiologisch onderzoek

Het onderzoek naar de relatie tussen blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen en het vóórkomen van carcinomen bij metaalbewerkers is zeer moeilijk te interpreteren door de lange latentietijd voor het manifest worden van carcinomen en door gebrek aan gegevens over de relevante blootstelling.

Wanneer een carcinoom gekonstateerd wordt bij een werknemer zijn er 10-20 jaren verstreken sinds de eerste blootstelling aan het causale agens plaatsvond. Deze periode wordt door Rothman de "empirische inductieperiode" genoemd (119). De duur van die periode is afhankelijk van het causale agens en is niet exact te berekenen. In de loop der jaren zijn er grote veranderingen opgetreden in aard en omvang van de blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen (zie § 1.2). Daardoor is het meestal niet mogelijk aan te geven welke blootstelling in verband gebracht moet worden met het optreden van een carcinoom; dit kan bijvoorbeeld zijn:

- blootstelling aan niet-geraffineerde minerale oliën met of zonder zwaveltoevoegingen;
- blootstelling aan geraffineerde minerale oliën;
- blootstelling aan wateroplosbare vloeistoffen waarin nitrosaminevorming is opgetreden.

In onderzoeken van oudere datum, waarin carcinomen werden bestudeerd die vóór 1950 optraden, kan men ervan uitgaan dat de blootstelling voornamelijk bestond uit ongeraffineerde minerale oliën met of zonder zwaveltoevoeging. Bij recentere onderzoeken is niet met zekerheid te zeggen welke blootstelling in relatie gebracht zou kunnen worden met het optreden van het carcinoom, aangezien er tegenwoordig vele vloeistoffen met verschillende samenstelling worden gebruikt en aangezien de samenstelling van deze vloeistoffen meestal onbekend is. Uit het oogpunt van carcinogeniteit is het vooral van belang om te weten of er nitrosaminen zijn gevormd in de ongebruikte of gebruikte vloeistof.

Een complicerende factor is dat veel van het onderzoek van oudere datum is uitgevoerd met behulp van methodieken die nu niet meer als adequaat worden beschouwd en dat de gepubliceerde onderzoeksresultaten vaak een onvolledig beeld geven van de opzet en resultaten van het onderzoek.

Verreweg de meeste epidemiologische onderzoeken hebben betrekking op het optreden van scrotumcarcinoom en (pre)carcinomateuze huid-aandoeningen. De impliciete veronderstelling daarbij is waarschijnlijk geweest dat huidcontact de voornaamste blootstellingsweg is en dat de vloeistof dan vooral een carcinogene werking op de huid zal uitoefenen.

Onderzoeken met betrekking tot carcinomen op andere localisaties komen aan het einde van deze paragraaf aan de orde.

Grofweg kunnen de epidemiologische onderzoeken naar het vóórkomen van carcinomateuze huidaandoeningen in 3 subgroepen worden verdeeld op grond van de opzet van het onderzoek. Een aantal gegevens over deze onderzoeken zijn samengevat in de tabellen 3.2 t/m

3.4. In deze tabellen zijn de onderzoeken gerangschikt naar chronologische volgorde van publicatie. Door de parallel met de periode waarin de blootstelling plaatsvond, kan een indicatie verkregen worden over het type vloeistof (uitsluitend zuivere oliën of ook waterhoudende vloeistoffen) waaraan de populatie was blootgesteld.

a) In de eerste subgroep onderzoeken (tabel 3.2) wordt uitgegaan van ziektegevallen ('cases') met scrotumcarcinoom. Er wordt bepaald welke proportie van de cases beroepsmatig aan minerale oliën blootgesteld is geweest. Deze onderzoeken vertonen vrijwel allemaal de tekortkoming dat er niet wordt vermeld welke proportie van de algemene bevolking beroepsmatig blootgesteld is geweest. Daardoor is niet duidelijk of de proportie beroepsmatig blootgestelden onder de scrotumcarcinoompatiënten groter is dan de proportie beroepsmatig blootgestelden in de algemene bevolking.

b) De tweede subgroep onderzoeken (tabel 3.3) bestaat uit retrospectief longitudinaal onderzoek naar de incidentie van scrotumcarcinoom in een populatie blootgestelde werknemers. Er wordt uitgegaan van een populatie blootgestelde werknemers ('populatie at risk') op een tijdstip in het verleden. De 'populatie at risk' wordt vanaf een tijdstip gevolgd gedurende een bepaalde periode (observatieperiode in jaren) en er wordt nagegaan hoeveel carcinoomgevallen zich in die periode hebben voorgedaan. De incidentie is als volgt gedefinieerd:

het aantal nieuwe carcinoomgevallen

het aantal 'persoonjaren at risk' (voordat carcinoom werd geconstateerd)

c) De derde subgroep onderzoeken (tabel 3.4) bestaat uit transversaal onderzoek naar de prevalentie van (pre)carcinomateuze huidandoeningen.

Een 'populatie at risk' wordt op een bepaald tijdstip onderzocht op het vóórkomen van bepaalde huidandoeningen; in het algemeen zijn dit aandoeningen die mogelijk precarcinomateus zijn, zoals hyperkeratose en papillomen, maar die niet zonder meer tot carcinoomvorming hoeven te leiden. Ook wordt vaak op de aanwezigheid van manifeste huidcarcinomen gescreend maar de kans dat die in dit type onderzoek worden aangetroffen is zeer gering, gezien de vaak kleine aantallen onderzochte werknemers en de lage prevalentie van huidcarcinomen.

Het vóórkomen van olie-acne, dat meestal ook onderzocht is, moet meer gezien worden als indicatie dat er door de olie-blootstelling een voortdurende prikkeling van de huidfollikels plaatsvindt. Olie-acne wordt echter niet als pre-carcinomateuze huidandoening beschouwd. Daarom wordt in paragraaf 3.3 nader ingegaan op de relatie tussen blootstelling aan minerale oliën en het vóórkomen van olie-acne.

Ad a. Proportie olie-blootgestelden onder gevallen met scrotum-carcinoom (tabel 3.2)

'Cases' worden als blootgesteld beschouwd, wanneer zij in het verleden een beroep uitoefenden waarin zij waarschijnlijk regelmatig met oliën in aanraking kwamen. Hoewel dit verschilt per onderzoek worden in het algemeen textielspinners, metaalbewerkers (draaiers, slijpers, machineinstellers), en soms ook garagehouders en monteurs als personen met olieblootstelling beschouwd. De kans op misclassificatie van de blootstelling in deze onderzoeken is dan ook vrij groot. Gegevens over het beroep werden, voor zover niet geregistreerd, veelal van de patiënten zelf of hun familieleden verkregen.

Tabel 3.2. Onderzoeken, uitgaande van gevallen van scrotumcarcinoom, waarin de proportie olieblootgestelden werd onderzocht

auteur + jaartal land (ref.nr.)	zandemijng	bron van gegevens	aantal cases	aantal cases gerelateerd aan olieblootstelling	%	aantal metaalbewerkers onder de olieblootgestelden	%	obs. per.	populatie waaruit cases afkomstig zijn
Henry (1947) Engeland (58)	scrotumcarcinoom	hercepsziektenreg.	1421	898	63%	28	3%	1920 t/m 1945	Engelse werknemers- populatie
Dean (1948) U.S. (29)	scrotumcarcinoom	ziekenhuisdossiers Memorial Hosp. New York	27	10	37%	-	0%	?	regio New York
Cruickshank & Squire (1950) Engeland (25)	scrotumcarcinoom	ziekenhuisdossiers + interviews Birmingham	34	12	35%	11	92%	1939 t/m 1948	regio Birmingham
Tourenc (1964) Frankrijk (139)	scrotumcarcinoom	ziekenhuisdossiers Haute-Savoie	21	21	100%	21	100%	1954 t/m 1963	regio Haute Savoie
Carteaud (1964) Frankrijk (19)	scrotumcarcinoom	ziekenhuisdossiers Hosp. St. Louis, Parijs	4	4	100%	4	100%	1929-1964	regio Parijs
Kichum & Dufrene (1967) U.S. (80)	scrotumcarcinoom	ziekenhuisdossiers Massachusetts	28	22	78%	10	45%	1930-1966	regio Massachusetts
Milne (1970) Australië (105)	scrotumcarcinoom	Central Cancer Registry Victoria + interviews	5	3	60%	2	66%	1966-1967	bevolking Victoria
Robbens e.a. (1972) Nederland (43)	scrotumcarcinoom	Centrale Kankerregistratie	5	2	40%	1	50%	1960 t/m 1969	bev. regio Den Haag, Rotterdam, provincie Friesland (± 800.000 personen)
Lee e.a. (1972) Engeland (90)	scrotumcarcinoom	Manchester Regional Cancer Registry + interviews	109	70	70%	10	14%	1962 t/m 1968	regio Manchester
Hahlberg (1974) Zweden (145)	scrotumcarcinoom	Swedish Cancer Registry	34	13	38%	7	54%	1958 t/m 1970	2,4-2,7 milj. werknemers in Zweden, waaronder 50.000 olieblootgestelden
Roush e.a. (1982) Connecticut (121)	scrotumcarcinoom	Connecticut Tumor Registry	45	26	57% ¹⁾			1935 t/m 1972	inwoners Connecticut

1) Dit is het enige onderzoek waarbij een controlopopulatie werd gebruikt, 57% van de cases waren als metaalbewerker aan metaalbewerkingsvloeistoffen blootgesteld tegen 14% van de controles.

Bij de interpretatie van de resultaten moet men er rekening mee houden dat het in deze onderzoeken vaak gaat om een blootstelling, die plaatsvond vóór de 2e wereldoorlog en die wordt gedefinieerd als 'oliën', 'snijoliën' of 'minerale oliën'. In dat opzicht hebben de resultaten vooral betekenis voor het potentiële kankerrisico van zuivere oliën en niet zozeer voor het kankerrisico van de waterhoudende vloeistoffen.

De proportie cases die beroepsmatig aan olie blootgesteld is geweest varieerde in de onderzoeken van 35% tot 70% en was in twee Franse onderzoeken zelfs 100% van de gevallen met scrotumcarcinoom (19, 139).

De beroepsmatig blootgestelde gevallen van scrotumcarcinoom bestonden bij Henry voornamelijk uit textielspinners, slechts 3% van hen was metaalbewerker (58). Dean trof onder de blootgestelde cases in New York zelfs geheel geen metaalbewerkers aan (29). Daarentegen bestonden bijna alle olie-blootgestelde cases in de regio Birmingham (25), in de Haute-Savoie (139) en in Parijs (19) uit metaalbewerkers. Dit zijn in Engeland en Frankrijk de echte centra van metaalbewerking, dus ook onder de totale bevolking van deze streken zullen veel metaalbewerkers voorkomen.

Slechts het onderzoek van Roush e.a. omvat ook een contrôlegroep (personen die niet aan scrotumcarcinoom lijden) (121). Daaruit bleek dat het percentage metaalbewerkers onder de patiënten met scrotumcarcinoom 4x zo hoog was als onder de contrôles (nl. 57% respectievelijk 14%).

Ad b. Retrospektief longitudinaal onderzoek naar de incidentie van huidcarcinoom (tabel 3.3)

De blootgestelde populatie bestaat hier steeds uit metaalbewerkers. Het type vloeistof waaraan zij blootgesteld zijn wordt meestal niet nader omschreven, maar is zeer globaal af te leiden uit de datering van de observatieperiode.

Tabel 3.3. Studies, uitgaande van oliegeëxponeerde metaalbewerkers waarin de incidentie van scrotumcarcinoom gedurende een periode werd onderzocht

auteurs + jaartal + land (ref.nr.)	aandoening	obs. per.	bron van gegevens	populatie at risk beschrijving	n of cases	incidentie bij cases per 100.000 pers/jaar
Mastroratteo (1955) Canada (102)	carcinomen van scrotum en dij- been (squamous cell)	1945 t/m 1954	gerapporteerde gevallen in één bedrijf	685 metaalbewerkers (gem. per jaar)	5	87 ¹⁾
Avellan e.a. (1967) Zweden (11)	scrotumcarci- noom	1944 t/m 1957	medische dossiers van een zieken- huis	250 draaibankwer- kers van één bedrijf	8	140 ²⁾
Järholm e.a. (1981) (70) Zweden	scrotumcarci- noom	1958 t/m 1976	Cancer Registry	792 draaiers en slijp- pers in één bedrijf, in 1958 in leven, 20-84 j., >5 jaar werkzaam	4	36 ²⁾

1) Geen significant verhoogd risico ten opzichte van gaswerkers.

2) Relatief risico is niet berekend, incidentie onder de referentiepopulatie echter zeer veel lager.

De incidentie van scrotumcarcinoom te berekenen uit de onderzoeken in tabel 3.3 was 36, 87 en 140 gevallen/100.000 persoonjaren 'at risk' per jaar (70, 102, 11).

Om een aantal redenen moeten deze cijfers als zeer globaal worden gezien; de opzet van de studies verschilde in een aantal opzichten:

- de aard en plaats van het carcinoom in studie is niet steeds hetzelfde; het kan gaan om epitheloom, basaalcel- of plaveiselcelcarcinoom, soms uitsluitend voor het scrotum en soms voor scrotum en dijbeen huid te zamen.
- de studies vonden plaats in verschillende landen en uiteraard bij verschillende populaties van metaalbewerkers. Daardoor zijn er verschillen in de aard en omvang van de blootstelling, een kwalitatieve uiteenzetting over dergelijke verschillen tussen de regio Birmingham en de Haute-Savoie wordt gegeven door Kipling (83). Daaruit blijkt bijvoorbeeld, dat in Frankrijk vooral draaiwerk wordt verricht, terwijl de werkzaamheden in Engeland meer gevarieerd zijn. In de Haute-Savoie bevindt zich voornamelijk horlogeindustrie. Dit zijn kleine bedrijfjes of het werk wordt thuis verricht. Er wordt gewerkt met kleine machientjes die op tafel staan, waarbij veel olie in de schoot terecht komt.

Uit enkele bedrijfsbezoeken krijgt Kipling echter de indruk, dat de mate waarin huidcontact met de vloeistoffen optreedt (bijvoorbeeld door doordrenkte overalls) gelijk is in Frankrijk en Engeland.

- het aantal 'persoonjaren at risk' is slechts bij Järholm e.a. (70) vermeld. Avellan e.a. en Mastromatteo baseren de incidentieberekening wel op het aantal 'persoonjaren at risk' maar vermelden niet op welke wijze zij dat gedaan hebben (11, 102).

In geen van de onderzoeken was een referentiegroep betrokken. Wel maakte Mastromatteo een vergelijking met gaswerkers (vermoedelijk

werkzaam in kolengascentrales) op basis van literatuurgegevens (102). De incidentie van scrotumcarcinoom bij metaalbewerkers bleek niet significant verhoogd te zijn ten opzichte van de gaswerkers.

Een indruk van de incidentie onder de totale bevolking kan verkregen worden uit enkele andere publicaties: de incidentie onder een deel van de Nederlandse bevolking (1960 t/m 1969) was ongeveer 0,06 gevallen/100.000 personen/jaar (43) en onder de Zweedse bevolking (1959 t/m 1963) was deze 0,07 gevallen/100.000 personen/ jaar (11). Alhoewel dit ruwe cijfers betreft, kan men wel stellen dat de incidentie onder de totale bevolking lager ligt dan onder metaalbewerkers. Dit geeft een indicatie dat er een verhoogde kans op scrotumcarcinoom bestaat bij metaalbewerkers vergeleken met de totale bevolking. Kipling stelt zelfs dat scrotumcarcinoom zo'n zeldzame ziekte is dat het optreden daarvan als beroepsgebonden moet worden gezien, totdat anders is aangetoond (81).

Ad c. Transversaal onderzoek naar de prevalentie van (pre)carcinomateuze huidandoeningen (tabel 3.4)

De 'populatie at risk' bestond in alle onderzoeken (tabel 3.4) uit metaalbewerkers. Het type vloeistof waaraan zij blootgesteld waren is niet gespecificeerd.

Cruickshank en Squire en Dargent troffen enkele gevallen van hand en/of scrotumcarcinoom aan (resp. 1 op de 138 en 3 op de 1233 werknemers) (25, 28). Het aantal onderzochte werknemers is echter te klein om hieraan conclusies over de prevalentie te verbinden. Het feit dat Pruyn geen enkel geval van scrotumcarcinoom bij de 288 onderzochte werknemers aantrof kan dan ook heel goed op toeval berusten vanwege de kleine populatie-omvang (112). Helaas

Tabel 3.4. Transversaal onderzoek bij blootgestelde werknemers naar prevalentie van huidafdoeningen

auteur jaar land (ref.nr.)	geobserveerde huidafdoening	bron van gegevens	populatie at risk	n of cases	prevalentie				opmerkingen
					olie- acne	hyper- keratose	papil- loom	scrotum carcinoom	
Cruickshank & Squire (1950) Engeland (25)	olie-acne hyperkeratose scrotum carcinoom	medisch survey in 3 bedrijven	138 metaalbewerkers in 3 bedrijven	110 45 1	80%	32%		0,7%	langere blootstellings- duur gerelateerd aan hogere prevalentie van olie-acne
Rivoire (1965) verm. Frankrijk (115)	huidcarcinoom v.o.o. scrotum carcinoom	geregistreerde gege- vens van 1 bedrijf	1500 metaalbewerkers >10 jaar blootgesteld	2 1					slecht gedocumenteerd, niet duidelijk of dit incidentie of prevalen- tie is
Dargent e.a. (1967) Frankrijk (28)	olie-acne papillomen hand-en-scrotum- carcinoom	medisch survey in Haute-Savoie	1233 metaalbewerkers	263 98 3	21%		8%	0,2%	
Fruyn (1972) Nederland (112)	olie-acne (hand, arm bovenbeen) hyperkeratose (hand) scrotumcarcinoom	medisch survey	277 metaalbewerkers	65 10 0	23%	4%		0 %	hogere blootstelling ge- relateerd aan hogere prevalentie van folli- culitis
Thony e.a. (1975) Frankrijk (137)	epithelioma spinosum cellulair v.o.o. op scrotum en op handen en armen	medisch survey in Haute-Savoie 1960-1974	5054 metaalbewerkers	133 84 40				1,7%	gesien de lange periode van dataverzameling niet duidelijk of het om prevalentie gaat

wordt dit in vele publicaties geïnterpreteerd, als zou er in Nederland geen beroepsgebonden scrotumcarcinoom voorkomen (bijvoorbeeld 20, 131).

In een medisch survey bij 5054 metaalbewerkers in de Haute-Savoie werd bij 1,7% van de werknemers scrotumepitheliom aangetroffen en bij 0,8% een epitheliom op handen of armen. Men kan in dit onderzoek echter niet van een werkelijke prevalentie spreken omdat het survey zich over 15 jaar uitstreckte.

Rivoire concludeerde uit de geregistreerde gegevens van een groot metaalbewerkingsbedrijf, waar 1500 metaalbewerkers werken, dat daar niet meer dan 2 gevallen van huidcarcinoom optraden. De periode waarop dit betrekking heeft wordt echter niet vermeld, zodat geen konklusies omtrent incidentie of prevalentie kunnen worden getrokken (115).

Cruickshank en Squire (25) vonden een relatief hoge prevalentie van hyperkeratose (44%) vergeleken bij Pruyn (nl. 4%) (112). Dargent e.a. (28) vermeldden niets over hyperkeratose maar vermeldden dat zij bij 8% van de werknemers papillomen op de onderarmen aantroffen.

Waar het in alle publicaties, genoemd in tabel 3.4, echter aan ontbreekt is de referentie aan een niet blootgestelde populatie. Daardoor is het dan ook moeilijk om de prevalentiecijfers van hyperkeratose en papillomen te interpreteren.

Andere carcinomen

In de hiervoor beschreven onderzoeken stond vrijwel steeds de relatie centraal tussen blootstelling aan olie enerzijds en het optreden van scrotumcarcinoom en (pre)carcinomateuze huidandoeningen anderzijds. Er zouden echter wellicht ook carcinomen in andere organen op kunnen treden door inhalatie en/of secundaire ingestie van olienevel met carcinogene eigenschappen en door opname van nitrosaminen door de huid zoals in § 3.2.1 is vermeld. Behalve de studies naar oorzaak specifieke mortaliteit bij aan

olie blootgestelde werknemers (§ 3.5) is er zeer weinig onderzoek naar het voorkomen van andere carcinomen tengevolge van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen.

De suggestie van Huguenin (67) dat er een mogelijke relatie bestaat met het optreden van longcarcinomen (op grond van een relatief hoog percentage metaalbewerkers onder gevallen van longcarcinoom) is niet gevolgd door een gericht epidemiologisch onderzoek. Verdere aanwijzingen daarvoor kunnen hoogstens verkregen worden uit de relatieve sterftcijfers voor longcarcinoom en respiratoire aandoeningen zoals die in mortaliteitsstudies in § 3.5 blijken.

Järholm e.a. bestudeerden de kankerincidentie bij een groep van 792 blootgestelde metaalbewerkers (70). Om redenen die zij niet nader kunnen verklaren vinden zij echter een relatief lage kankerincidentie ten opzichte van de totale bevolking. Een uitzondering daarop wordt gevormd door scrotumcarcinoom en carcinoom van het spijsverteringskanaal.

Daarnaast dient melding gemaakt te worden van studies die de etiologie van een vorm van carcinoom of de verdeling daarvan over beroepsgroepen, als invalshoek hebben.

Roush e.a. vonden in een studie naar de relatie tussen neusholtecarcinoom en het beroep, dat metaalbewerkers een relatief risico hebben van 2,8 ten opzichte van de mannelijke bevolking (120).

Hernberg e.a. vonden in een vergelijkbaar opgezette studie in de Scandinavische landen een verhoogde kans voor metaalbewerkers (vooral lassers en soldeerders) op neusholte-tumoren (59).

Vineis (142) wijst op een mogelijke relatie tussen blootstelling aan snijoliën en het vóórkomen van blaascarcinoom, door de resultaten van een aantal epidemiologische studies, naar de etiologie van blaascarcinoom bijeen te brengen. Niet alle door hem aangehaalde studies lijken dit verband echter duidelijk te bevestigen (70, 138).

Het is bij deze studies echter moeilijk om conclusies te trekken omtrent de agentia die daarvoor verantwoordelijk zijn. Er wordt een verhoogd relatief risico geconstateerd bij een beroepsgroep, nl. metaalbewerkers. Zij hoeven echter niet noodzakelijkerwijs aan metaalbewerkingsvloeistoffen blootgesteld te zijn. Dit kunnen bijvoorbeeld evengoed lasdampen zijn of andere agentia.

3.2.3 Evaluatie

De resultaten van het hiervoor beschreven dierexperimenteel en epidemiologisch onderzoek naar het verband tussen blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen en het optreden van carcinomen laten geen duidelijke uitspraken toe. Er worden slechts indicaties verkregen over een mogelijk bestaand verband met blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen.

Naar alle waarschijnlijkheid bestaat er een verband tussen het optreden van scrotumcarcinoom en de blootstelling aan minerale oliën, zoals vooral voor de 2e wereldoorlog het geval was. Kenmerkend voor die periode is, dat de oliën toendertijd niet geraffineerd waren met organische oplosmiddelen.

Tijdens het gebruik van metaalbewerkingsvloeistoffen (zuivere oliën en waterhoudende vloeistoffen), die vóór gebruik geen carcinogene potentie hebben kunnen verbindingen ontstaan met carcinogene eigenschappen zoals polycyclische aromatische koolwaterstoffen en nitrosaminen.

Dit wordt geconcludeerd op grond van dierexperimenteel onderzoek en epidemiologisch onderzoek.

Uit dierexperimentele onderzoeken bleek de carcinogene potentie van minerale oliën. Vooral de daarin aanwezige polycyclische aromatische koolwaterstoffen (met 4-5 aromatische ringen en een

kookpunt van hoger dan 350°C) worden als carcinogenen beschouwd. Verdunning van de minerale oliën (zoals bij waterhoudende vloeistoffen gebeurt) bleek te leiden tot een afname van de carcinogene potentie. Verwijdering van de PAK's is het meest effectief door raffinage met organische oplosmiddelen; dit bleek de carcinogene potentie geheel te doen verdwijnen.

Na de oorlog werd dit proces steeds vaker toegepast en het is momenteel zo gebruikelijk dat de concentratie polycyclische aromaten tegenwoordig veel lager zal zijn dan vroeger (mits de raffinage op juiste wijze is uitgevoerd).

Ook in zuivere oliën die vóór gebruik geen PAK's bevatten kunnen echter tijdens het gebruik polycyclische aromatische koolwaterstoffen worden gevormd. In dierexperimenteel onderzoek bij muizen werd dan ook een grotere carcinogeniteit gevonden van gebruikte oliën dan van nieuwe oliën.

In waterhoudende vloeistoffen, waarin tegelijkertijd nitriet en secundaire of tertiaire aminen aanwezig zijn, treedt nitrosaminevorming (vooral NDELA) op (zowel vóór als tijdens gebruik). NDELA is een potent carcinogeen dat ongeacht de blootstellingsweg (inhalatie, ingestie, huidcontact) bij ratten en hamsters tumoren in de lever en neusholte kan veroorzaken.

In hoeverre in werkelijkheid ook carcinomen bij metaalbewerkers voorkomen tengevolge van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen zou moeten blijken uit epidemiologisch onderzoek. Het blijkt echter dat de resultaten daarvan zeer moeilijk zijn te interpreteren.

In de onderzoeken die gericht zijn op scrotumcarcinoom ontbreken bijna altijd gegevens over referentiegroepen.

Een andere moeilijkheid is, dat de onderzoeken vaak zeer weinig inzicht geven in de aard en intensiteit van de blootstelling. Deze wordt vaak gekarakteriseerd door middel van het beroep. Men

kan slechts uit de datering van de onderzoeksperiode afleiden dat de blootstelling vaak vóór en tijdens de tweede wereldoorlog plaatsvond en daarom waarschijnlijk bestond uit ongeraffineerde minerale oliën. De onderzoeken (ook die zonder referentiepopulatie) geven echter toch sterke aanwijzingen dat metaalbewerkers die vóór of vlak na de tweede wereldoorlog blootgesteld zijn aan zuivere oliën, een verhoogd risico hebben op scrotumcarcinoom vergeleken met de algemene bevolking.

Over de kans op carcinomen tengevolge van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen die na de 2e wereldoorlog gebruikt zijn kan op grond van epidemiologisch onderzoek geen uitspraak worden gedaan, wegens een gebrek aan gericht epidemiologisch onderzoek met goede blootstellingsgegevens. Weliswaar wordt uit enkele onderzoeken de aanwijzing verkregen dat het beroep 'metaalbewerker' samenhangt met een verhoogde kans op neusholte- en blaascarcinoom, maar het is niet duidelijk of dit samenhangt met de blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen of met andere componenten waaraan metaalbewerkers blootgesteld kunnen zijn.

3.3 Niet-carcinomeuze huidaandoeningen

De belangrijkste typen huidaandoeningen van niet-carcinomeuze aard, die in relatie worden gebracht met blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen zijn (8, 10, 41, 50, 51, 62, 68, 79, 85, 124, 130):

- contacteczeem
- olie- en chlooracne
- pigmentveranderingen.

Kipling schat dat in Birmingham (Groot-Brittanië) 33% van alle beroepseczeem veroorzaakt wordt door blootstelling aan metaalbe-

werkingsvloeistoffen (150). Over de incidentie en prevalentie van beroepshuidaandoeningen zijn echter zeer weinig gegevens bekend. Over de situatie in Nederlandse metaalbedrijven is geheel geen informatie aangetroffen. In diverse kleine metaalbedrijven in Singapore constateerden Coenraads e.a. bij 6,6% van de 751 onderzochte metaalbewerkers huidafwijkingen (4,5% contacteczeem, 1% olieacne en 1% andere afwijkingen) (21). Gellin schat dat bij 1% van de metaalbewerkers huidaandoeningen vóórkomen die leiden tot verzuim (48). In een enkel metaalverwerkend bedrijf werden echter bij 60% van de werknemers huidaandoeningen geconstateerd (50).

Een van de redenen voor een gebrek aan inzicht in de incidentie en prevalentie is waarschijnlijk dat deze huidaandoeningen lang niet altijd leiden tot verzuim en soms zelfs niet tot klachten waarmee men bij de bedrijfsarts terecht komt.

Wanneer de aandoening wel tot verzuim en/of klachten leidt blijkt het in die situaties vaak moeilijk om na te gaan welke verbindingen daarvoor verantwoordelijk kunnen zijn. Dit komt onder andere doordat meestal niet bekend is welke verbindingen voorkomen in de desbetreffende vloeistof. Deze paragraaf heeft ten doel samen te vatten welke de belangrijkste huidaandoeningen zijn, die veroorzaakt kunnen worden door de verschillende componenten van metaalbewerkingsvloeistoffen.

In de subparagrafen 3.3.1 t/m 3.3.3 wordt voor elk van de typen huidaandoeningen een korte beschrijving gegeven van de aard van de aandoening, de wijze waarop deze tot ontwikkeling komt en de chemische en fysische factoren die hierbij een rol spelen. In paragraaf 3.3.4 wordt per hoofdgroep van componenten samengevat welke de belangrijkste potentiële huidaandoeningen zijn.

3.3.1 Contacteczeem

Eczeem is een ontsteking van de huid welke gekenmerkt wordt door

polymorfie. Dit houdt in dat er roodheid, zwellings, schilfering en vesikelvorming tegelijkertijd en door elkaar heen bestaan.

Een tweede kenmerk van eczeem is de onscherpe begrenzing: vanuit een actieve haard gaan de effluorcenties perifeer geleidelijk over in de normale huid. Hoewel eczeem ook histopathologisch een ontsteking is, wordt deze althans primair niet veroorzaakt door micro-organismen van welke aard ook. Eczeem is niet besmettelijk en niet overdraagbaar op andere personen, hetgeen in de werksituatie een belangrijk gegeven is. De jeuk bij eczeem is wisselend en kan zowel continu als aanvalsgewijs verlopen. De twee belangrijkste typen eczeem die op kunnen treden in de arbeidssituatie zijn orthoergisch contacteczeem (§ 3.3.1.1) en allergisch contacteczeem (§ 3.3.1.2). Ongeveer 75% van alle gevallen van beroepscontacteczeem is van ortho-ergische en 25% van allergische oorsprong (3).

In de literatuur zijn nogal wat verschillen te bespeuren in de terminologie om deze verschijnselen te beschrijven. In dit rapport worden de termen 'allergisch- en ortho-ergisch contacteczeem' gehanteerd, om een uniformiteit te bewerkstelligen met een literatuurstudie op een deelonderwerp die tegelijkertijd met deze studie werd uitgevoerd. Het betreft hier een specifieke literatuurstudie naar huidandoeningen tengevolge van biociden in metaalbewerkingsvloeistoffen, die werd uitgevoerd op de afdeling Arbeidsdermatologie op de Vrije Universiteit van Amsterdam (zie zie ref.nr. 84).

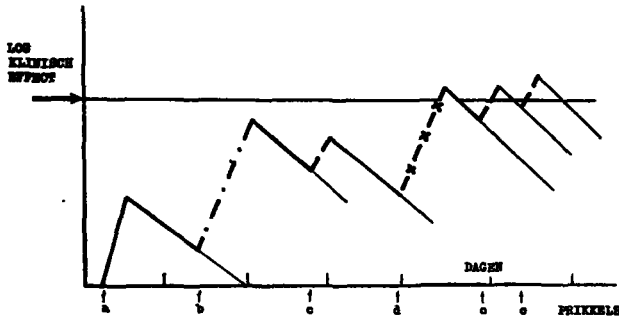
3.3.1.1 Ortho-ergisch contacteczeem

Ortho-ergisch contacteczeem ontstaat door een normale reactie van de huid op een irriterende fysische en/of chemische invloed van buitenaf. Het klinisch beeld van de reactie is minder polymorf dan bij allergisch contacteczeem, de verschijnselen zijn scherp

begrensd en treden alleen op op de plaats van contact met de irriterende werking. In de arbeidssituatie zijn dit vaak de handen en onderarmen. Malten die liever spreekt van toxische dermatitis, onderscheidt 2 hoofdvormen van ortho-ergisch contacteczem (100):

- de acute vorm die te beschouwen is als chemische verbranding door een (vaak accidenteel) contact met zeer agressieve stoffen, zoals sterke zuren of basen;
- de chronische vorm, als cumulatief effect van herhaald contact met (veelal verschillende) irriterende stoffen of fysieke invloeden (bijvoorbeeld droge of juist vochtige omgeving).

De chronische vorm, die veel aangetroffen wordt in de arbeidssituatie is vaak moeilijk terug te voeren op één afzonderlijke irriterende stof. Volgens Malten leidt elk contact met een irriterend agens tot een reactie in het epidermis (100). Deze reactie is echter lang niet altijd klinisch manifest. De sterkte van de reactie is afhankelijk van de duur, frequentie en intensiteit van het contact, van de agressiviteit van het agens en de kwaliteit van de huid op de plaats van contact. Na afloop van het contact treedt herstel van de huid op en na enige tijd (enkele dagen) is de huid geheel hersteld. De persoon zelf heeft dan geen hinder ondervonden van het contact. Treedt echter binnen de hersteltijd opnieuw contact op met hetzelfde of een ander irriterend agens, dan wordt het effect cumulatief (zie figuur 3.1). Herhaald contact binnen de hersteltijd van de huid kan er uiteindelijk toe leiden dat de reactie klinisch manifest wordt.



Effect en herstel: chronische contact dermatitis ook wel 'cumulative insult dermatitis' of 'traumiterative dermatitis' genaamd. De nieuwe andere prikkels (belastingen) kwamen voordat de huid zich van de voorafgaande belasting had hersteld. De aandoening kan door kleine belastingen aan de gang worden gehouden. De mogelijkheid van een adaptatie aan bepaalde prikkels werd niet verbeeld.

Uit: Malten (1980) 752 ref.nr. 100.

Overgenomen met toestemming van de auteur.

Op deze wijze kan ook een zeer frequent contact met één of meer zwak irriterende agentia al dan niet in combinatie met fysische invloeden, die irriterend werken, tot een klinisch manifeste reactie leiden. Vaak wordt dan de stof waarmee men het laatst contact heeft gehad aangezien voor de causale factor.

Het is van belang om in deze paragraaf ruimte te wijden aan het ontstaan van chronisch contacteczeem, om duidelijk uit te laten komen dat daarbij vaak meerdere factoren een rol spelen. Preventie van chronisch contacteczeem kan dan ook niet uitsluitend plaatsvinden door het wegnemen van een irriterende verbinding op de werkplek, maar zal vaak op meerdere factoren tegelijk gericht moeten worden (bijvoorbeeld vermindering van duur en frequentie van contact, verandering van pH van de vloeistof, verandering in het werkklimaat).

Van een aantal verbindingen die (volgens bijlage 3) voor kunnen komen in metaalbewerkingsvloeistoffen is bekend dat zij een meer of minder irriterende werking op de huid kunnen hebben. In bijlage 8 is dit aangegeven per component, tabel 3.5 geeft een samenvatting per hoofdgroep van componenten.

Tabel 3.5. Overzicht van de belangrijkste effecten op de huid en van de vorming van carcinogenen naar de hoofdgroep van componenten

	carcinogeniteit	ortho-eryisch eczeem	allergisch eczeem	olie- en chloorace	pigmentveranderingen
I Minerale oliën	vorming van PAH's	- lagerkolkende fracties - ransige suivere oliën	komt zeer weinig voor	hoogerkolende fracties: vooral kans op olietane	vooral bij sulvere oliën: melanosis
II Pelsaire additieven					
III HD additieven		- uit zevel en chloorver- bindingen kunnen H ₂ S en HCl gevormd worden - tricresylfosfaat - zeep	tricresylfosfaat	gechloreerde aromaten indien aanwezig kans op chloor-ace	vooral gechloreerde aromaten
IV Corrosieremmers	vorming van nitrossaminen		bichromaten/na-nitriet/ p-tart.butyl benzoesuur/ trichloroamine		vooral fenolverbinder- dingen: leukoderma (incidenteel)
V Corrosieremmers voor HD additieven			mercaptobenzoethiazool		
VI Baniqatoren			colofonium		
VII Biociden		vooral fenol/formalde- hyd-donoren/benzisothiazol- inon/ethylleendiamine	vooral: isothiazolinon- derivaten/formaldehyd-de- nerven/mercaptobenzoethiazool/ ethylleendiamine/ in mindere mate ook fenolen		vooral fenolverbinder- dingen: leukoderma (incidenteel)
VIII Diversen			arokleurstoffen/parubalsem demeolie		
IX Verontreiniging	- vorming van PAH's - vorming van nitrossa- minen	- extreme pH (laag of hoog) - metaalafzetting	chrom/cobalt/nikkel	dioxinen (indien aan- wezig)	

de oliefractie zelf: Klauder en Brill (86) en Hoekstra en Philips (63) constateerden dat koolwaterstoffen met een hoger kookpunt (een hoger molekuulgewicht) minder sterke irritantia zijn dan de lager kokende koolwaterstoffen (< 300°C) zoals naptalenen. Ranzig worden van de oliën tijdens het gebruik versterkt de irriterende werking (3).

chloor- en zwavelverbindingen die als hoge druk additieven worden toegevoegd, worden op zichzelf niet als irritantia beschouwd. Het zijn vooral de ontledingsproducten zoals zoutzuur en zwavelwaterstof die irriterende eigenschappen hebben (48, 130). Daarnaast wordt ook gewezen op irriterende eigenschappen van zepen en tricresylfosfaat (3, 22a).

biociden die vooral aan waterhoudende vloeistoffen worden toegevoegd vormen de belangrijkste groep van irritantia. Vele biociden bevatten sterk irriterende stoffen zoals fenolen (cresolen, chloorfenol) en benzisothiazolinon, ethyleendiamine of splitsen het sterk irriterende formaldehyd af ('formaldehyd-donoren') (3, 22a, 84).

metaalslijpsel dat tijdens het gebruik in de vloeistof terecht komt kan kleine wondjes in de huid veroorzaken, waardoor de huid op die plaatsen gevoeliger wordt voor irritantia. Daarbij komt dat chroom (vooral 6-waardig chroom) zelf ook een irriterende en sensibiliserende werking op de huid uitoefent (3, 22a).

Behalve de voorgenoemde chemische stoffen en verontreinigingen in de vloeistoffen kunnen vele andere factoren in de arbeidsomgeving bijdragen tot de ontwikkeling van een chronisch contacteczeem, zoals de alkaliteit van de vloeistof (te hoge pH), een lage relatieve vochtigheid in de arbeidsomgeving, hitte (transpireren versterkt de irriterende werking), het hebben van wondjes, schuren van de werkkleding, natte handen en dergelijke. Personen met een lichte en/of licht behaarde, droge huid en atopici met een

constitutioneel eczeem in de anamnese hebben een verhoogde kans op het ontwikkelen van ortho-ergisch contacteczeem (40).

Het is echter onbekend in welke mate deze factoren bijdragen tot het optreden van contacteczeem bij blootgestelde werknemers. De mogelijkheid dat een vloeistof (zuivere olie of waterhoudende vloeistof) een irriterende en/of sensibiliserende werking uitoefent wordt voornamelijk afgeleid uit de aanwezigheid van irriterende en/of sensibiliserende verbindingen. Er is echter veelal zeer weinig of niets bekend over de intensiteit van de blootstelling van de onderzochte werknemers en over de aanwezigheid van andere factoren die het optreden van contacteczeem mede beïnvloeden. De noodzaak van blootstellingsgegevens om inzicht te verkrijgen in de bijdrage van verschillende factoren, blijkt uit het onderzoek van Coenraads e.a. (21). Daarin werd aan de betrokken werknemers gevraagd of zij blootgesteld waren aan metaalbewerkingsvloeistoffen en/of aan oplosmiddelen. Eveneens werd gevraagd naar de intensiteit van de blootstelling. Het bleek dat blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen vaak samenging met blootstelling aan oplosmiddelen. Blootstelling aan de metaalbewerkingsvloeistoffen en oplosmiddelen afzonderlijk bleek niet samen te hangen met contacteczeem, terwijl de combinatie van beide een significant verband vertoonde. Het effect van de combinatie was groter dan de som van de afzonderlijke effecten. Dit wijst erop dat maatregelen ter preventie van contacteczeem niet alleen op blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen en componenten daarvan, maar ook op blootstelling aan oplosmiddelen gericht dient te worden. Dergelijke aanwijzingen kan men echter slechts verkrijgen wanneer er niet alleen inzicht in de effecten maar ook in de blootstelling en daarmee samenhangende factoren bestaat.

3.3.1.2 Allergisch contacteczeem

Een allergisch contacteczeem is een 'tot polymorfie neigende, exsudatieve ontsteking, hoog in de cutis en in het epitheel, die onscherp en grillig begrensd is, een neiging toont zich perifeerwaarts uit te breiden en in meerdere of mindere mate jeukt' (ref.nr. 100 p. 753).

Allergisch contacteczeem is een overgevoeligheidsreactie op contact met sensibiliserende stoffen. Kenmerkend is, dat de primaire laesies zich meestal bevinden op de plaats van contact met het allergeen, maar dat de reactie zich naar verderweg gelegen localisaties uitbreidt. Meneghini en Angelini vonden in een studie bij 1055 patiënten met een allergisch beroepseczeem, dat 48% van de primaire en secundaire laesies op de dorsale zijde van handen en vingers (vooral de rechterhand) gelocaliseerd waren (103).

De meeste contactallergenen zullen slechts een gering deel van de blootgestelde personen sensibiliseren. Velen ontwikkelen, ondanks herhaaldelijk contact met allergenen dan ook nooit een allergie. De mate waarin contact met een allergeen leidt tot sensibilisatie, kan met allergene potentie of sensibilisatiegraad worden aangeduid. Dit hangt samen met de aard van het allergeen. Zo zijn slechts enkele metalen bekend als allergeen (bijvoorbeeld chroom, nikkel en cobalt); anorganische zuren en zouten veroorzaken zelden allergische reacties en aromatische structuren met polaire substituenten zijn meer potente allergenen dan diezelfde structuren zonder polaire substituenten. Er bestaan verschillende tests om uit dierproeven af te leiden wat de allergene potentie is van verschillende verbindingen. Een van de bekendste tests is de zogenaamde 'Guinea Pig Maximization Test'. Daarbij wordt een allergeen bij een cavia in de schouderstreek ingespoten, dit wordt 1 week later herhaald en na 48 uur afgelezen. Na 2 weken krijgen de dieren een testpleister gedurende 24 uur. De allergene potentie wordt in 5 categorieën geclassificeerd afhankelijk van het percentage

gesensibiliseerde dieren (97). De kans voor mensen om gesensibiliseerd te worden is hieruit niet zonder meer af te leiden. Die kans hangt samen met de concentratie van het allergeen (in de vloeistof), met frequentie en duur van de blootstelling, met eigenschappen van het vehiculum en met de toestand van de huid (22a). Er is tevens een groot interindividueel verschil in het vermogen om gesensibiliseerd te worden. Van groot belang is de toestand van de huid op de plaats van contact. Het allergeen moet eerst de huid binnendringen, voordat het zijn sensibiliserende werking uit kan oefenen. Het doordringen in de huid wordt vergemakkelijkt wanneer het allergeen oplosbaar is in een lipofiele stof waardoor deze gemakkelijk in de huid doordringt of wanneer de huid kloofjes of wondjes vertoont. Een test die bij mensen veel wordt toegepast om te onderzoeken voor welke verbindingen men gesensibiliseerd is, is de zogenaamde 'lapjestest'. Daarin wordt een hoeveelheid van een allergeen gebracht in een drager en op de huid van de rug opgebracht. De reactie wordt na 48 uur en eventueel na 72 uur of langer afgelezen.

De waarde van de 'lapjestest' is echter nog niet optimaal; er kan een groot percentage fout-positieve en fout-negatieve reacties optreden. De testuitslag is bijvoorbeeld sterk afhankelijk van de concentratie van het allergeen en de aard van de drager; te hoge concentratie kan een primaire irritatie veroorzaken, soms wordt dit voor een allergische reactie aangezien (22a); de proefpersoon kan een 'angry back syndroom' gaan vertonen (16), enz. Bovendien hoeft een positieve testuitslag voor een bepaalde verbinding niet altijd te betekenen dat een persoon ook verschijnselen van een allergisch contacteczeem door die verbinding heeft, en bij personen die wel verschijnselen van een allergisch contacteczeem hebben hoeft dit niet te betekenen dat de verbinding hiervoor verantwoordelijk is.

Vanwege de complexiteit van het verband tussen blootstelling aan allergenen en het optreden van allergieën is het niet mogelijk te voorspellen wat de kans is dat werknemers een allergie ontwikkelen bij blootstelling aan allergenen in metaalbewerkingsvloei-stoffen. Van een groot aantal stoffen die in metaalbewerkingsvloei-stoffen vóór kunnen komen, is bekend dat zij een sensibiliserende werking kunnen hebben. Dit is per component aangegeven in bijlage 8. Over de allergene potentie bij blootstelling van mensen zijn echter geen eenduidige gegevens bekend: resultaten van de Guinea Pig Maximization Test kunnen per onderzoek sterk verschillen en blijken moeilijk te extrapoleren naar mensen. Verder zijn er zeer weinig gegevens over het percentage mensen dat gesensibiliseerd wordt bij blootstelling aan de verschillende allergenen.

In deze paragraaf zullen publicaties worden besproken over de relatie tussen blootstelling van metaalbewerkers aan allergenen in metaalbewerkingsvloei-stoffen enerzijds en het optreden van sensibilisatie anderzijds. In bijlage 8a zijn per component de publicaties vermeld die daarop betrekking hebben. De publicaties zijn te verdelen in case-beschrijvingen en populatiestudies. De case-beschrijvingen dienen alleen als illustratie van het feit dat sensibilisatie wel eens voorkomt bij metaalbewerkers, hoewel nooit met zekerheid is te zeggen dat allergisch contacteczeem ook door dat allergeen is veroorzaakt. In de populatiestudies is, bij metaalbewerkers al dan niet met eczeem, onderzocht voor welke stoffen zij gesensibiliseerd waren. Enkele gegevens over de onderzoekspopulatie zijn vermeld in bijlage 8b. Veelal gaat het hier om de werknemerspopulatie van één bedrijf, die niet zonder meer representatief geacht kan worden voor de gehele blootgestelde populatie. De sensibilisatiegraad is sterk afhankelijk van de allergenen waarmee de werknemers in dat bedrijf in aanraking komen, van intensiteit van de blootstelling daaraan, gebruik van persoonlijke beschermingsmiddelen, enz.

Oliefractie:

De minerale oliefractie blijkt uit enkele onderzoeken bij een klein deel van de blootgestelde werknemers sensibilisatie te veroorzaken (4, 91, 104). Men mag echter aannemen dat de irriterende eigenschappen van de oliefractie een belangrijker rol spelen bij het optreden van contacteczeem dan de sensibiliserende eigenschappen.

Hoge-drukadditieven:

Alomar e.a. vonden dat 2,6% van de geteste werknemers met eczeem gesensibiliseerd was door triclesylfosfaat (4). Ook Cronin maakt melding van gevallen waarin sensibilisatie voor triclesylfosfaat optrad (overigens niet bij metaalbewerkers) (22a). Adams vermeldt dat het ortho-isomeer van de stof vooral een irriterende werking heeft (3), maar dat deze door Fisher toch ook is opgenomen in de lijst van contactallergenen (41). De meta- en para-isomeren worden niet als toxisch beschouwd. Molybdeendisulfide wordt in geen van de hier besproken publicaties als allergeen aangemerkt. Lada-Jagas vond echter dat 2 van de 860 geteste (gezonde) werknemers gesensibiliseerd waren voor molybdeendisulfide (87).

Corrosieremmers:

Kaliumbichromaat is een zeer potent allergeen. Het kan als corrosieremmer vóórkomen in de vloeistof. Sensibilisatie van metaalbewerkers voor kaliumbichromaat als testsubstantie kan echter ook veroorzaakt worden door de aanwezigheid van chroom in metaalslijpsel dat bij de bewerking in de vloeistoffen terecht kan komen. Samitz en Katz spreken dit tegen op grond van het feit dat zij in een metaalbedrijf, waar chroomhoudend metaal werd bewerkt, geen aantoonbare hoeveelheid chroom in de vloeistoffen konden aantonen (126). Einarsson e.a. vonden echter 0,10-0,15 µg chroom/g vloeistof na de bewerking (36). Ook Anderson toonde aan dat chroom aanwezig was in gebruikte metaalbewerkingsvloeistoffen (6). In principe kunnen metaalbewerkers dan ook voor chroom worden gesensibiliseerd, zowel door aanwezigheid van

kaliumbichromaat als corrosieremmer als door aanwezigheid van chroom in metaalslijpsel. Het percentage personen mét contacteczeem dat gesensibiliseerd was voor kaliumbichromaat varieerde in de verschillende onderzoeken van 2-16% (4, 6, 8, 21, 122). In de onderzoeken die plaats hadden bij gezonde werknemers lag het percentage gesensibiliseerde personen gemiddeld lager dan bij eczematuze werknemers (1-3%) (40, 87). Holz e.a. beschrijven 20 gevallen van allergisch contacteczeem dat mogelijk door kaliumbichromaat werd veroorzaakt (66). Eén incidenteel geval wordt beschreven door Calnan (17). Adams en Cronin vermelden dat chromecezeem ook door fotosensibilisatie op kan treden (3, 22a). Een hogere incidentie van eczeem gedurende de zomermaanden zou hier mogelijk voor een deel aan toegeschreven kunnen worden. Chromecezeem treedt voornamelijk op door huidcontact maar kan ook door ingestie worden veroorzaakt.

Geconcludeerd kan worden dat een deel van de metaalbewerkers in de hier genoemde onderzoeken gesensibiliseerd is voor chroom. Het is echter niet zeker in hoeverre de oorzaak daarvan gezocht moet worden in de aanwezigheid van kaliumbichromaat als corrosieremmer, of van metaalslijpsel als verontreiniging in de vloeistof of dat de oorzaak voor sensibilisatie zelfs geheel buiten het contact met metaalbewerkingsvloeistoffen gezocht moet worden.

Triethanolamine is in vele lijsten van potentiële contactallergenen opgenomen (3). Er zijn echter slechts twee publicaties waar uit blijkt dat deze stof bij een populatie metaalbewerkers werd getest. Het percentage gesensibiliseerde personen liep sterk uiteen: Alomar e.a. vonden bij 20% van de metaalbewerkers met eczeem positieve reacties (4) en Angelini en Meneghini slechts bij 4% (8). Mogelijk wordt dit verklaard doordat de concentratie van de stof in de vloeistof in de laatste studie veel lager was en er bovendien een andere drager werd gebruikt.

Alomar e.a. vonden dat 3% van de geteste personen met eczeem gesensibiliseerd was voor mercaptobenzothiazool (4). Fregert en Skog doen verslag van een onderzoek in 3 bedrijven waar een relatief groot deel (42%) van de werknemers positief reageerde op mercaptobenzothiazool (47). Rudzki e.a. vonden echter geen gesensibiliseerde personen (122). In de publicaties van Alomar e.a. en Rudzki e.a. wordt niet vermeld of de geteste metaalbewerkers met mercaptobenzothiazool in aanraking kwamen (4, 122).

Emulgatoren, geur- en kleurstoffen:

Colophonium, perubalsem, denneolie en azokleurstoffen zijn bekende allergenen die voor kunnen komen in metaalbewerkingsvloeistoffen. In slechts weinig gevallen blijken metaalbewerkers echter ook gesensibiliseerd te zijn voor deze stoffen (4, 21, 122).

Metaalvormige verontreiniging:

Eerder in deze paragraaf is vermeld, dat geringe hoeveelheden chroom, nikkel en cobalt in de vloeistof terecht kunnen komen. Deze metalen staan bekend als sensibiliserende stoffen (3, 22a). Het percentage gesensibiliseerde metaalbewerkers in de populatiegerichte onderzoeken varieerde voor cobalt van 4-14% en voor nikkel van 1-6% (4, 8, 21, 40, 122).

Biociden:

Biociden kunnen zeer uiteenlopende chemische verbindingen bevatten. In bijlage 4 is een overzicht gegeven van een groot aantal merken en hun samenstelling. In bijlage 8 is voor de daarin weergegeven componenten aangegeven, welke een (mogelijk) sensibiliserende werking kunnen hebben (zie ook ref.nr. 84).

Hoewel niet uitgesloten moet worden dat fenolen een sensibiliserende werking kunnen hebben, wordt de irriterende werking op de huid van groter belang geacht dan de sensibiliserende. Er bestaan geen studies op populatie-niveau waarin bij metaalbewerkers positieve reacties op fenolen werden aangetroffen. Adams maakt

melding van één geval waarin een metaalbewerker gesensibiliseerd was voor o-fenylfenol (2). Over de sensibiliserende werking van formaldehyd en formaldehyd donoren bestaat nog altijd veel discussie. De werking van deze groep biociden berust op de afsplitsing van formaldehyd (o.a. Grotan BK, Preventol, Dowicil). Hoewel formaldehyd een zeer potent allergeen is en ook in enkele populatiestudies een deel (1-4%) van de metaalbewerkers gesensibiliseerd bleek te zijn voor formaldehyd, is toch niet duidelijk of de oorzaak van het contacteczeem ook gezocht moet worden in de sensibiliserende werking van formaldehyde donoren. Met name de rol van Grotan BK (hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)s-triazine) bij het vóórkomen van contacteczeem is nog altijd niet opgehelderd. Kort na de introductie van dit biocide in 1961, publiceerden Schneider e.a. onderzoeksresultaten waaruit bleek dat Grotan BK noch sensibiliserende, noch irriterende eigenschappen had (128). Kort hierna verscheen een publicatie van Lange en Prange, waarin zij een plotselinge uitbraak van contacteczeem bij metaalbewerkers toeschreven aan de irriterende werking van Grotan BK (88). Borelli en Dünemann en Rietschel waren van mening dat Grotan BK ook een sensibiliserende werking had: 1-2% respectievelijk 6% van de daaraan blootgestelde populatie reageerde positief in de lapjestest (15, 114). Op grond van resultaten van een tegenonderzoek bleef Schneider e.a. echter van mening dat Grotan BK, mits in de geadviseerde concentratie toegepast (0,15%), geen huidandoeningen zou veroorzaken (129). Keczkés en Brown heropenden de discussie: zij vonden bij 4 van de 19 (20%) metaalbewerkers met eczeem positieve reacties op Grotan BK (77). Alomar e.a. troffen bij 7% van de werknemers met eczeem een sensibilisatie voor Grotan BK aan (4) en Coenraads e.a. troffen bij 1 van de 34 metaalbewerkers met eczeem sensibilisatie voor Grotan BK aan (21). Rycroft en Van Ketel en Kisch zijn van mening dat Grotan BK bij mensen een zwakke allergene potentie heeft, maar dat de allergene potentie

aanzienlijk groter kan zijn wanneer de permeabiliteit van de huid (bijvoorbeeld door orthoergisch eczeem) toeneemt (123, 78). Daarnaast moet vooral de irriterende werking van Grotan BK op de huid niet worden onderschat.

Van sensibilisatie voor 1,2-benzisothiazolin-3-on werd voor het eerst melding gemaakt door Pederson bij werknemers in de plastic industrie (108). Later werden ook in andere beroepen gevallen van allergisch contacteczeem geconstateerd, bij gebruik van biociden die 1,2-benzisothiazolin-3-on of andere derivaten van isothiazolin-3-on bevatten, zoals Proxel en Kathon (44, 45, 116, 133). Andersén en Veien vonden dat 1% van de populatie die niet aan metaalbewerkingsvloeistoffen was blootgesteld, gesensibiliseerd was voor 1,2-benzisothiazolin-3-on (7). Alomar e.a. vonden in twee verschillende onderzoeken in 20% van de geteste personen een positieve reactie (4, 5). Zij vermelden dat het product zeer veel wordt toegepast in Spanje, waar het onderzoek plaats vond.

Angelini en Meneghini (8) en Alomar e.a. (4) vonden dat 4% respectievelijk 3% van de door hen onderzochte metaalbewerkingers met contacteczeem gesensibiliseerd waren voor ethyleendiamine een bekend allergeen dat onder andere in het merk Proxel voorkomt. Coenraads e.a. troffen geen personen aan die gesensibiliseerd waren voor ethyleendiamine (21). Enkele gevallen van contacteczeem dat vermoedelijk door ethyleendiamine werd veroorzaakt worden beschreven door Camarasa en Alomar (18) en Crow e.a. (23).

In enkele publicaties wordt melding gemaakt van sensibilisatie voor methyleenbisthiocynaat, 4-(2-nitrobutyl)morfoline en hydroxymethylnitromethaan (7, 4, 27, 117).

3.3.2 Olie- en chlooracne

Acne is een ontsteking van de follikels die onder andere door contact met minerale olie en gechloreerde koolwaterstoffen kan optreden. Het klinische beeld van olie-acne en chlooracne is verschillend. Olie-acne vertoont uitsluitend comedonen vooral op localisaties die in contact komen met de olie en die behaard zijn, zoals de dorsale zijde van handen en vingers, en de strekzijde van de onderarmen. Olie-acne komt soms ook voor op de bovenbenen en in de nek wanneer de werkkleding van olie doordrenkt is. Dit is in tegenstelling met acne vulgaris, dat vooral op het gelaat en de nek en schouders voorkomt. Chlooracne bestaat vooral uit multipiele huidkleurige cysten van 1-10 mm en komt vooral in het gelaat voor (99).

Olie-acne: het ontstaansmechanisme van olie-acne wordt door sommigen gezien als een mechanisch proces (de follikels worden geblokkeerd door olie, waardoor vuilophoping optreedt) en door anderen als een chemische proces (irritatie van de follikels door chemische stoffen) (zie ref.nr. 39). Er wordt verondersteld dat vooral personen met donker haar en donkere huid en/of een predispositie door voorafgaande acne vulgaris gevoelig zijn voor het ontwikkelen van olie-acne (99).

In paragraaf 3.2 is een aantal studies beschreven waarin onder andere de prevalentie van olie-acne werd bepaald. Pruyn en Dargent e.a. vonden dat 23% respectievelijk 21% van de door hen gescreende metaalbewerkers olie-acne hadden, meestal op handen en armen (112, 28). Pruyn zag tevens een verband met de intensiteit van de blootstelling. Cruickshank en Squire troffen zelfs bij 80% van de metaalbewerkers olie-acne aan en zagen een verband met de duur van de blootstelling (25). Later bleek echter dat de door hen onderzochte populatie als gevolg van de hoge blootstelling niet-representatief was voor de totale populatie werknemers (82).

Finnie onderzocht 200 werknemers in de lichte metaalindustrie, die dagelijks in contact kwamen met minerale oliën (39). Hij onderzocht in welke mate olie-acne voorkwam bij deze groep en welke factoren in de arbeidsomgeving daarmee waren geassocieerd. Het bleek dat bij bewerkingen met revolverdraaibanken en draaiautomaten relatief vaak olie-acne werd aangetroffen, mogelijk samenhangend met de intensieve blootstelling aan olie tijdens deze werkzaamheden. Finnie constateerde dat de zes werknemers bij wie olie-acne in de hevigste vorm vóórkam allen met zuivere oliën werkten. Hij wil hieraan vanwege het kleine aantal, echter geen conclusies verbinden over de invloed van verdunning op de kans op het optreden van olie-acne (39).

In het verleden werd gedacht dat de micro-organismen die in de vloeistoffen voorkomen ook een rol spelen bij het ontstaan van ontstekingsreacties. Uit onderzoek van Rycroft bleek echter dat ook bij intensief huidcontact met gebruikte oliën toch voornamelijk micro-organismen op de huid worden aangetroffen die daar van nature aanwezig zijn (124, zie ook 113).

Chlooracne:

Crow en Kisch e.a. gaan ervan uit dat de chloorparaffinen die als hoge druk additieven aan de vloeistof worden toegevoegd niet verantwoordelijk kunnen zijn voor het optreden van chlooracne, omdat dit uitsluitend wordt veroorzaakt door gechloreerde aromatische koolwaterstoffen (24, 84). Uit hoofdstuk 2 blijkt echter, dat tijdens het gebruik, uit gechloreerde koolwaterstoffen mogelijk dioxinen en chloordibenzofuranen kunnen ontstaan. Deze stoffen zijn bekende veroorzakers van chlooracne (3). Zolang echter niet onderzocht is of deze ook werkelijk vóórkomen in metaalbewerkingsvloeistoffen, kan geen uitspraak worden gedaan over de kans dat chlooracne optreedt.

3.3.3 Pigmentveranderingen

Door contact met chemicaliën kunnen pigmentveranderingen optreden in de huid, zoals melanosis (hyperpigmentatie) en leukoderma (depigmentatie). Melanosis (een reversibele aandoening) kan vooral bij personen met een sterk gepigmenteerde huid optreden, tengevolge van contact met oliën die anthraceenfrakties bevatten of asfalt- en bitumenresiduen. Dit wordt versterkt onder invloed van zonlicht. Ook kan zich melanosis ontwikkelen na een ernstig chronisch contacteczeem of na een verbranding door chemicaliën (3, 62, 79). Er zijn geen gegevens over de mate waarin melanosis bij metaalbewerkers vóórkomt. Waarschijnlijk bevatten de oliën die tegenwoordig in gebruik zijn (althans van de grote producenten) meestal geen antraceenfrakties, asfalt- of bitumenresiduen meer en komt melanosis dan ook niet frequent (meer) voor.

Als oorzaak van leukoderma worden vooral fenol- en catecholverbindingen genoemd, in het bijzonder fenolen, met een apolaire functionele groep in de parapositie, zoals p-tertiair-butylfenol en p-tertiair-butylcatechol (3). Dit zijn verbindingen die soms als corrosieremmer aan waterhoudende snijvloeistoffen worden toegevoegd. Dat p-tertiair-butylfenol niet alleen een sensibiliserende werking maar ook een depigmenterende werking had bleek uit diverse publicaties (69, 75, 98). James e.a. troffen bij 54 van de 198 werknemers (25%) die p-tertiair-butylfenol produceerden leukoderma aan (69). Dit bleek niet alleen door huidkontakt maar ook door ingestie en inhalatie op te kunnen treden. Kahn vond behalve depigmentatie door p-tertiair-butylfenol ook depigmentatie door o-fenylfenol dat als biocide wordt gebruikt (75). Depigmentatie door p-tertiair-butylcatechol werd gekonstateerd bij 4 van de 270 werknemers in een metaalbewerkingsbedrijf (50).

Door contact met kleurstoffen die soms toegevoegd worden aan metaalbewerkingsvloeistoffen kunnen verkleuringen van de huid optreden die niet door pigmentveranderingen worden veroorzaakt. Grube meldt bijvoorbeeld een geelkleuring van de huid bij 24 van de 26 slijpers die dagelijks met een bepaalde merk snijvloeistoffen met gele kleurstof in aanraking kwamen (54).

3.3.4 Evaluatie

Contacteczeem is zeer waarschijnlijk de meest voorkomende niet-carcinomateuze huidandoening tengevolge van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen. De prevalentie van huidandoeningen, waaronder contacteczeem, bij metaalbewerkers in Nederland is echter niet bekend. Op grond van de beschikbare gegevens is het ook niet mogelijk daarvan een schatting te maken. In buitenlandse onderzoeken worden grote verschillen in prevalentie gerapporteerd, variërend van 6,6% in een aantal kleine bedrijven (21) tot 60% in één bedrijf (50). Het zijn vooral de waterhoudende vloeistoffen die vaak contacteczeem veroorzaken; de zuivere oliën kunnen een irriterende werking op de huid gaan uitoefenen wanneer zij enige tijd in gebruik zijn bijvoorbeeld door metaalvormige verontreiniging, door ontledingsproducten van hoge druk additieven of doordat de oliën ranzig worden. Van de vele componenten in waterhoudende vloeistoffen, met irriterende of sensibiliserende eigenschappen, behoren de meeste tot de groep van biociden (fenolen, cresolen, formaldehyd-donoren).

Echter, ook onder de corrosieremmers en de hoge-druk-additieven bevinden zich vele verbindingen (zoals triethanolamine, kaliumbichromaat, tricresolfosfaat) die bekend zijn om hun irriterende en/of sensibiliserende eigenschappen. Onder de geur- en

kleurstoffen bevinden zich potente allergenen zoals perubalsem en azoverbindingen.

Het al dan niet optreden van contacteczeem is niet alleen afhankelijk van eigenschappen van de metaalbewerkingsvloeistoffen maar ook van de toestand van de huid (droge huid, wondjes) persoonsfactoren en van omstandigheden waaronder met de vloeistoffen wordt gewerkt. Vooral de combinatie van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen en aan oplosmiddelen is van belang bij het optreden van contacteczeem.

Andere huidaandoeningen dan contacteczeem komen waarschijnlijk in veel mindere mate voor. De kans op olie-acne is vooral aanwezig bij blootstelling aan zuivere oliën, vooral voor personen met donker haar en een donkere huid. Het is niet zeker of chlooracne vóór kan komen omdat de vorming van acnegene stoffen, zoals dioxinen, in principe op kan treden. Deze verbindingen zijn echter nooit analytisch aangetoond. Incidenteel kunnen pigmentveranderingen optreden o.a. door fenolverbindingen.

3.4 Niet-carcinomateuze luchtwegaandoeningen

3.4.1 Dierexperimenteel onderzoek

In verschillende dierexperimentele onderzoeken werd bij hoge concentraties olienevel (100-150 mg/m³) het optreden van oliepnemonitis waargenomen. De resultaten van enkele relevante dierexperimenten worden hier besproken; voor een uitgebreide bespreking wordt verwezen naar het literatuur overzicht gepubliceerd door de WHO (148).

In 1925 werd door Laughlen voor het eerst melding gemaakt van de mogelijkheid dat zich oliepnemonitis kon ontwikkelen door inhalatie en door ingestie van oliën. Oliën die in de luchtwegen

terecht komen en geen hoestreflex opwekken, kunnen doordringen tot de alveoli (89).

Bij een éénmalige inhalatie van een grote hoeveelheid olienevel kan acute oliepneumonitis optreden. Bij herhaalde blootstelling aan geringere hoeveelheden kan een chronische pneumonitis optreden. Ook kunnen zogenaamde paraffinomen het gevolg zijn door inbedding van gefagocyteerde oliedruppeltjes in het bindweefsel van de longen (111).

Lushbaugh e.a. stelden muizen, ratten, konijnen en apen bloot aan motorolienevel in een concentratie van 62-132 mg/m³. Ook na langdurige inhalatie (100-365 dagen) constateerden zij geen oliepneumonitis in de muizen, ratten en konijnen; bij de apen echter werd wel een verhoogde incidentie van pneumonitis gevonden in vergelijking met een contrôlegroep (96).

Shoshkes e.a. stelden muizen bloot aan een nevel van verschillende oliesoorten, waaronder motorolie en petroleumolie in een wel zeer hoge concentratie van 4500 mg/m³. De diameter van de oliedruppels was 2,5 µm (mediaanwaarde); 80% van de druppels met die omvang bleven achter in de longen van de muizen. Na een blootstelling gedurende 2-4 weken aan de motor- en petroleumolie werd een verhoogde incidentie van oliepneumonitis bij blootgestelde muizen waargenomen (132).

Wagner stelde vijf diersoorten (honden, konijnen, hamsters, ratten en muizen) gedurende 12-26 maanden bloot aan nevel van minerale olie in 2 concentraties: 5 mg/m³ (de huidige MAC-waarde) en 100 mg/m³ (deeltjesgrootte 1,3-1,6 µm) (144). De honden en ratten die blootgesteld waren aan 100 mg/m³ bleken na 12 maanden een relatief hoge 'lymph node oil deposition' en 'lipid granuloma'-vorming te vertonen. Wagner concludeerde dat de norm van 5 mg/m³ geen toxische risico's met zich meebrengt maar dat chronische blootstelling aan 100 mg/m³ mogelijk wel pathologische effecten kan veroorzaken (overigens zonder dat een nadere omschrijving van pathologische effecten wordt gegeven).

Het hiervoor beschreven dierexperimentele onderzoek heeft betrekking op luchtwegafwijkingen door nevel van zuivere oliën. Daaruit kan worden geconcludeerd dat er bij concentraties hoger dan 100 mg/m³ bij dieren oliepneumonitis op kan treden. Bij 5 mg/m³ werden geen luchtwegafwijkingen gevonden.

Naar luchtwegafwijkingen tengevolge van blootstelling aan waterhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen is geen dierexperimenteel onderzoek verricht. Voor zover er dierexperimenteel onderzoek is gedaan naar de werking van afzonderlijke componenten in metaalbewerkingsvloeistoffen, wordt daarop niet nader ingegaan in dit rapport.

3.4.2 Epidemiologisch onderzoek

zuivere olie en oliepneumonitis: Proudfit rapporteerde in 1950 voor het eerst een geval van oliepneumonitis door beroepsmatige blootstelling aan zuivere olie. In twee latere publicaties werden eveneens gevallen van oliepneumonitis door het beroep gerapporteerd (42, 151). Dit verschijnsel werd echter zo zelden bij werknemers geconstateerd, dat er behalve de enkele 'case-beschrijvingen' geen onderzoeksresultaten daarover zijn gepubliceerd.

waterhoudende vloeistoffen en luchtweginfecties: Naar het vóórkomen van luchtweginfecties ten gevolge van pathogene micro-organismen in gebruikte vloeistoffen (vooral waterhoudende vloeistoffen), is geen onderzoek verricht. Hill (61) en Holdom (65) wijzen er echter op dat er in principe de mogelijkheid bestaat dat pathogene micro-organismen, zoals Legionella pneumophila en Pseudomonas aeruginosa infecties veroorzaken.

metaalbewerkingsvloeistoffen als geheel: Latere studies richten zich veel meer op het vóórkomen van longaandoeningen gepaard gaande met klachten zoals hoesten, piepen, en op morfologische

longafwijkingen en longfunctievermindering zonder in te gaan op het mechanisme waardoor deze veroorzaakt worden.

In tabel 3.6 zijn 6 studies samengevat met betrekking tot de relatie tussen blootstelling aan vloeistofnevel en het vóórkomen van luchtwegaandoeningen bij werknemers. Daarin werden de volgende parameters gehanteerd:

- luchtwegklachten gerapporteerd door werknemers middels een vragenlijst;
- verzuim ten gevolge van luchtwegaandoeningen;
- morfologische longafwijkingen zichtbaar op röntgenfoto's;
- longfunctie, namelijk FEV(één-seconde waarde) en FVC(vitale capaciteit).

De eerste 5 studies, weergegeven in tabel 3.6 zijn transversale studies, de laatste (146) is een longitudinale studie. In het onderzoek van Jones (74) werd niet met een referentiepopulatie gewerkt. Alle publicaties geven informatie over hoogte en/of aard van de blootstelling. De vloeistofnevelconcentratie lag gemiddeld tussen 0,1 en 10 mg/m³. Uitschieters tot 110 mg/m³ werden gerapporteerd. Het onderzoek van Drasche e.a. vormde daarop een uitzondering, gemiddeld was daarin de blootstelling 40-150 mg/m³ (34). De vloeistofnevel bestond soms uit zuivere oliën en soms uit waterhoudende vloeistoffen. In een aantal gevallen wordt het type vloeistof niet vermeld. Conclusies over het effect van de afzonderlijke type oliën zijn dan ook niet mogelijk.

Luchtwegklachten: Goldstein e.a., Ely e.a. en Drasche e.a. vonden geen verhoogde prevalentie van luchtwegklachten bij blootgestelden (53, 37, 34). Drasche e.a. vonden zelfs dat blootgestelde rokers minder klachten hadden dan niet-blootgestelde rokers (34). Op grond daarvan concludeerden zij dat de blootstelling aan olie een beschermend effect heeft voor de luchtwegklachten die door roken worden veroorzaakt. Omdat de resultaten

Tabel 3.6. Transversaalonderzoek naar niet carcinomateuze luchtwegandoeningen bij wel en niet blootgestelde werknemers

auteur jaar land (ref.nr.)	maat voor resp. aamd.	datacollectie	populatie et risk	referentiepopulatie	blootstellingsgegevens	conclusies van de auteur(s)
Jones (1961)	luchtwegklachten morf. longafwij- kingen	interview medisch survey röntgen	18 werknemers in een staalfabriek	-	(85% spindle oil) 9 mg/m ³ , 0,8-11, 600 uur/jaar, 9-18 jaar lang	"no history of lipid pneumonia, gastritis, bronchitis, dermatolo- gic diseases, throat, nose, ear problems", 13 gevallen naar "linear striations in the lungfields" op röntgenfoto's te zien waren
Goldstein e.a. (1970) VS (53)	verruisfrequentie, verruisduur, er- bidsomgeschiktheid t.g.v. luchtweg- klachten	medische registratie van één bedrijf	± 460 drukkers	± 460 setters	5-21 mg/m ³ massa med. 54 15% respirabel	"overall respiratory morbidity experience of groups studied holds no evidence for greater respiratory illness experience in the pressroom"
Ely e.a. (1970) VS (57)	luchtwegklachten morf. longafwijkingen longfunctie (FVC, FEV) longfunctiemetingen	vragenlijst (Short Questionair on Resp. Sympt.)/röntgen/ longfunctiemetingen	241 blootgestelden in één Kodak fa- briek, draaiers	1503 niet-blootge- stelden met andere beroepen (kimmer- lieden, kantoorpers.)	med. 1,5 mg/m ³ piek: 110 mg/m ³	longfunctie na correctie voor lengte, leeftijd, roken geen significante bijdrage van bloot- stelling "practical machine shop oilmist concentrations ... not asso- ciated with an increase in respiratory symptoms or a de- crement in respiratory per- formance..."
Draasche e.a. (1975) BRD (54)	luchtwegklachten	vragenlijst	443 olie-blootge- stelden in 17 me- taalbewerkende be- drijven. 30-65 jaar	398 niet-blootge- stelden in dezelfde bedrijven met ge- lijke SES	zuivere oliën 40-150 mg/m ³	- rokers meer klachten dan niet- rokers - bij niet-rokers geen effect van blootstelling - bij rokers hebben de contrifles meer klachten dan de blootge- stelden "beschermend effect van roken t.o.v. olieblootstelling"
Järholm e.a. (1982) Zweden (72)	luchtwegklachten morfol. longafwij- kingen, longfunctie- afwijkingen (FEV, FVC)	vragenlijst röntgen spirometrie	164 metaalbewerkers (turners, grinders hardners), 3 jaar werkzaam in 1978	159 niet-blootge- stelde werknemers 21-65 jaar in 1978	draaiers: emissies slijpers: alveolare olie 1-7,3 mg/m ³ 24	luchtwegklachten verhoogd bij grinders en hardners morf. luchtwegen: geen signifi- cante verschillen longfunctie: geen significante verschillen
Walter (1978) VS (146)	luchtwegklachten morfol. longafwij- kingen, longfunctie longcytologie	vragenlijst röntgen longfunctiemet- tingen	118 blootgestelde werknemers gevolgd in de tijd. Studie wordt nog vervolgd		waterhoudende vloeistof mei 1974 4,2-15,6 mg/m ³ , juni 1975: 0,47- 1,68 mg/m ³	tot op moment van rapportage geen significante afwijkingen in longmorfologie, longfunctie en longcytologie, geen opval- lende longklachten

in de publicatie slechts zeer summier en onvolledig zijn weergegeven, kan niet worden nagegaan of hier mogelijk sprake is van een schijnverband. De biologische plausibiliteit van deze bevinding is echter gering.

Ook Welter vond geen opvallende luchtwegklachten in relatie met olieblootstelling (146).

Järholm e.a. vonden als enigen een lichtverhoogde frequentie luchtwegklachten bij slijpers en harders (niet bij draaiers) in vergelijking met de referentiepopulatie (72) (Overigens werden bij het harden andere oliën gebruikt dan bij het verspanen).

Het verzuim ten gevolge van luchtwegaandoeningen bleek niet verhoogd te zijn bij aan olienevel blootgestelde werknemers (53).

Morfologische longafwijkingen: Ely e.a., Järholm e.a. en Welter vonden geen opvallende morfologische longafwijkingen op röntgenfoto's (37, 72, 146).

Jones constateerde klinisch bij 19 blootgestelde werknemers geen pathologische veranderingen (niet nader gespecificeerd) van de longen, maar nam in 12 gevallen op röntgenfoto's wel zogenaamde 'lineair striations' waar (74). Hij geeft echter wel zijn twijfels aan over de wijze waarop deze bevindingen geïnterpreteerd moeten worden: als onbetekenend of als vroege aanwijzingen van fibroplasie in het bindweefsel van de longen. Dit laatste ontleent Jones aan resultaten van het dierexperimentele onderzoek (96).

Longfunctie: Ely e.a. en Järholm e.a. vonden geen significante verschillen in longfunctie tussen de olieblootgestelde en nietblootgestelde populatie na correctie voor lengte, leeftijd en roken (37, 72).

Welter rapporteert als voorlopig resultaat van een cohortstudie geen afwijkingen in de longfunctie bij werknemers die blootgesteld zijn aan waterhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen.

3.4.3 Evaluatie

Bij extreme blootstelling aan zuivere oliën (inhalatie van meer dan 100 mg/m^3 of bij acute ingestie) kan pneumonitis optreden. In de literatuur wordt hiervan echter zelden melding gemaakt.

Overwegend werd in de hiervoor beschreven onderzoeken geen positief verband aangetroffen tussen luchtwegaandoeningen en blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen (zie ook 57).

Als maten worden luchtwegklachten, longfunctieafwijkingen, morfologische longafwijkingen en verzuim ten gevolge van luchtwegziekten gehanteerd, in volgorde van sterkte van het effect. Bij een zeer gering effect zal men als eerste alleen relatief veel luchtwegklachten verwachten en bij een zeer sterk effect pas een verhoogd verzuim door luchtwegziekten.

Goldstein e.a. nemen het verzuim vanwege respiratoire ziekten als maat (53). Daarbij worden geen verschillen met de controlegroep gevonden, maar dit betekent niet zonder meer dat er geen gering effect van blootstelling voor kan komen.

Morfologische longafwijkingen werden in 3 onderzoeken niet geconstateerd vergeleken met een controlegroep. Jones ziet bij 12 van de 18 werknemers wel versterkte streep-tekening ('linear striations'), maar kan de betekenis hiervan niet interpreteren (74). Wat de longfunctie betreft werd in geen van de onderzoeken een verschil aangetroffen met een controlepopulatie. Bij luchtwegklachten ontstaat een diffuus beeld uit de verschillende onderzoeken, doordat soms wel (72) en soms geen relatie (37, 146) met de blootstelling geconstateerd wordt terwijl andere onderzoeken daarover twijfel laten bestaan (34, 74). De studies vonden alle plaats bij blootstellingsniveaus die lager dan $10 \text{ mg olienevel/m}^3$ lagen, met uitzondering van de studie van Drasche e.a. waar de blootstelling $40\text{-}150 \text{ mg/m}^3$ was (34). De deeltjesgrootteverdeling (die bepalend is voor de mate waarin de nevel door kan dringen in de alveoli) wordt meestal niet vermeld.

Samenvattend kan gesteld worden dat bij blootstelling, die onder de huidige MAC-waarde (voor olienevel) van 5 mg/m³ ligt, tot nog toe geen morfologische longafwijkingen en een verminderde longfunctie geconstateerd werden. Alvorens te kunnen concluderen of er een kans bestaat op longaandoeningen, moet men zich echter realiseren dat er slechts weinig epidemiologisch onderzoek op dit gebied is verricht en dat de onderzoeken ook lang niet altijd zó opgezet zijn dat daarin afwijkingen in longfunctie van geringe omvang opgespoord hadden kunnen worden.

In één onderzoek werd een relatie met luchtwegklachten gevonden bij een blootstelling van 1-7,3 mg/m³. Het is echter niet duidelijk of hier sprake is van een direct toxische reactie of dat er ook sprake kan zijn van klachten ten gevolge van hyperreactiviteit van de luchtwegen dan wel van het optreden van allergische verschijnselen.

3.5 Oorzaak specifieke mortaliteit

In tabel 3.7 worden 6 publicaties besproken over onderzoek waarin werd nagegaan of aan olie blootgestelde werknemers een verhoogde mortaliteit hebben, al dan niet specifiek voor bepaalde doodsoorzaken. De mortaliteit van de blootgestelde populatie wordt soms vergeleken met die van een referentiepopulatie van niet-blootgestelde werknemers en soms met de mortaliteit van de totale bevolking. Sommige van de studies vonden primair plaats vanuit de gedachte dat blootstelling aan olienevel mogelijk een verhoogde sterfte aan respiratoire aandoeningen (al dan niet carcinomen) te zien zou geven (53, 70). In de andere publicaties is niet zo duidelijk aangegeven wat het uitgangspunt is geweest en wordt ve het overall mortaliteitscijfer, de mortaliteit voor een aantal specifieke doodsoorzaken vergeleken met die van een referentiepopulatie.

Tabel 3.2. Mortaliteitsstudies

auteurs + jaartal + land (ref.nr.)	obsv. populatie at peri- risk ods	mini- male exposi- tijdur	toetsingscriteria	referentie- populatie	stat. maat ¹⁾	alle doods- oorzaken	alg. carcinom ID ²⁾ 140-203	resp. aend. ID ³⁾ 140-165	expositie opmerkingen
						R.R. ⁴⁾ n	R.R. ⁴⁾ n	R.R. ⁴⁾ n	
Goldstein o.a. (1970) (53)	1947 460 drukkers t/m in dubbel- drukkertij	-	fulltime regular employees who rarely leave their employer except for death or retirement	2.797 460 settlers	SMR	-	-	1.18 11	5-71 mg/m ³ , - massa med. 5y 15% respir- tole doeltjes
Ely o.a. (1970) (37)	1942 metaalbewer- t/m in 3 bedrubsbedrijven	>5j.	-	-	net-blootger- stelden in 3 bedrijven (3112 doed)	343 1.02	20.18 1.10	1.10 10	med. 1.5 mg/m ³ pielt 110 mg/m ³
Perstamack & Borchard (1972) (107)	1938 778 drukkers t/m in dubbel- drukkertij	-	fulltime employees or pensioners	5.841 1207 settlers 2.189 PR	CMF <40 ⁵⁾ 1.04 3407	48 1.04	14 1.00	6 1.00	>5 mg/m ³ maar <5 mg/m ³ respiretole doeltjes
Deonofie (1976) (30)	1938 5189 metaal- bewerkers in 66n bedrijf	>1j.	werkzaam tussen 1938-1967	US white male pop.	SMR	0.91 959 0.95	150 0.99	46 0.99	correctie dan naar geen voor leef- tijd, exp. duur en la- tencitijd
Deonofie (1978) (31)	1938 2489 metaal- bewerkers in 66n bedrijf	>5j.	vertsaam tussen 1938-1967	44.831 US white male pop.	SMR	0.80 ⁶⁾ 634 1.05	139 1.12	38 1.12	correctie dan naar geen voor laten- beeld van vroegere blootstelling sign. ver- schil
Stechen o.a. (1981) (70)	1938 792 metaal- bewerkers in 66n bedrijf	>5j.	vertsaam tussen 1938-1967 de stert blootgesteld	20.187 US white male pop.	SMR	0.70 ⁶⁾ 295 0.97	62 0.98	16 0.98	correctie dan naar geen voor laten- beeld van vroegere blootstelling sign. ver- schil
				11.040 Zwedse bevolking (varsch.)	SMR	0.92 126 0.65	22 0.78	6 0.78	bij laten- >5 mg/m ³ min. 2 20 j. olie drukkars: ook geen sign. ver- schil 2,6 mg/m ³

1 Leestijd bij aanvang van dienstverband.
 2 PER = Pearson Years at Risk.
 3 RR = Relatief Risico
 4 ICD = International Classification of Diseases.
 5 SMR = Standardized Mortality Ratio
 6 PR = Proportionele Mortality Ratio
 CMF = Comparative Mortality Figure
 * SMR = significant afwijking van 1.

De studie-opzet van de mortaliteitsstudies is zeer vergelijkbaar met die in tabel 3.3, in die zin dat ook hier sprake is van retrospectief longitudinaal onderzoek bij een populatie blootgestelde werknemers. Hier gaat het echter om de mortaliteit ten gevolge van diverse doodsoorzaken (in tabel 3.3 ging het om de morbiditeit van scrotumcarcinoom en carcinoom van de dijbeenheid). Dat de mortaliteit van huidcarcinomen in deze studies geen nadruk krijgt, kan waarschijnlijk toegeschreven worden aan de relatief lage letaliteit en het lage mortaliteitscijfer voor huidcarcinomen.

Dergelijk onderzoek vond niet alleen bij metaalbewerkers plaats maar ook bij drukkers die aan minerale oliën zijn blootgesteld. In de onderzoeken met betrekking tot metaalbewerkers wordt meestal niet duidelijk vermeld om welke blootstelling het gaat. Gezien de datering van de observatieperiode kan men echter aannemen dat het voornamelijk gaat om blootstelling aan zuivere oliën.

De observatieperiode was 10-30 jaar en lag tussen 1938 en 1970. Slechts in één studie (71) liep de observatieperiode tot 1976 door.

Alle publicaties, weergegeven in tabel 3.7, geven informatie over de hoogte van de blootstelling in mg/m^3 . De waarde die daaraan gehecht moet worden in relatie met de mortaliteit is echter zeer gering. Daarvoor is immers de blootstelling van belang die 10-20 jaar voor de sterfte optrad. Järholm e.a. hebben een poging gedaan de hoogte van de blootstelling in de relevante periode te reconstrueren door middel van metingen zonder afzuiging (70). Zo komen zij tot de conclusie dat er in die tijd concentraties van meer dan $5 \text{ mg}/\text{m}^3$ olienevel voorkwamen.

Het algemene beeld dat uit tabel 3.7 naar voren komt is dat er onder beroepen met blootstelling aan zuivere oliën of waterhoudende metaalbewerkingsvloeistoffen geen sprake is van een

verhoogd overall-mortaliteitscijfer, of een oversterfte aan carcinomen en respiratoire aandoeningen. Alleen in de studie van Pasternack en Ehrlich (107) blijkt dat drukkers die pas na hun veertigste jaar in dienst treden vooral na een expositieduur van 10-20 jaar een forse oversterfte (gestandaardiseerd voor leeftijd) hebben in vergelijking met zettters. De studies van Decoufle (30, 31) en Järholm e.a. (70) laten vaak een al dan niet significante ondersterfte van metaalbewerkers zien. Dit wordt mogelijk verklaard door het optreden van het zogenaamde Healthy Worker Effect. De referentiepopulatie in deze studies bestaat uit de algemene bevolking, die in het algemeen een slechtere gezondheidstoestand heeft dan de werknemerspopulatie. Dit komt doordat werknemers een gezonde selectie zijn uit de totale bevolking en doordat het arbeidzaam leven vaak ook de levensomstandigheden in positieve zin beïnvloedt (147).

Een eventuele oorzaak-specifieke oversterfte bij metaalbewerkers kan dan ook beter opgespoord worden door vergelijking met oorzaak-specifieke sterftecijfers van een populatie werknemers, die niet is blootgesteld, zoals in 53, 37 en 107. De resultaten van deze onderzoeken laten weliswaar niet meer de eerder gevonden ondersterfte zien maar ook wordt geen significant verhoogd risico ten opzichte van niet-blootgestelden gevonden.

De conclusie uit de hiervoor beschreven mortaliteitsstudies kan slechts luiden dat noch een overall oversterfte, noch een oversterfte aan specifieke doodsoorzaken werd gevonden. Het kan echter niet uitgesloten worden dat er wel degelijk enige oversterfte bestaat die in dit type onderzoek niet naar voren komt. De overall sterfte en de totale kankersterfte wordt immers door vele andere factoren dan alleen blootstelling aan olie veroorzaakt. Blootstelling aan olie zal mogelijk enkele doodsoorzaken vaker doen voorkomen maar de oversterfte daaraan moet wel zeer excessief zijn wil dit terug te vinden zijn in de overall

doodsoorzaken en kankersterftcijfers. Om kleine verschillen in oversterfte aan te tonen in dergelijke studies moet een groot aantal persoonjaren geobserveerd worden, hetgeen in de praktijk vaak op moeilijkheden stuit.

Daarbij komt, dat een vergelijking van mortaliteitscijfers van werknemers en de algemene populatie onderhevig is aan vertekening door het Healthy Worker Effect. De leeftijdsspecifieke sterfte onder werknemers zal daardoor eerder lager zijn.

3.6 Andere potentiële gezondheidsrisico's

In hoofdstuk 2 is een aantal verbindingen genoemd die mogelijk gevormd worden in de vloeistof tijdens opslag en gebruik. Dit zijn onder andere nitrosaminen, formaldehyd, chloordibenzodioxinen, chloordibenzofuranen, polycyclische aromatische koolwaterstoffen, acroleïne en fosgeen. De gezondheidsrisico's van nitrosaminen en polycyclische aromatische koolwaterstoffen moeten vooral gezocht worden in de carcinogeniteit van deze stoffen. Hierop is in paragraaf 3.2 ingegaan.

Indien chloordibenzodioxinen en chloordibenzofuranen ook werkelijk gevormd worden kunnen zij chlooracne veroorzaken (3). Dit is in paragraaf 3.3 aan de orde geweest.

Naar de gezondheidseffecten van formaldehyd is zeer veel onderzoek verricht. Voor een uitgebreid literatuuroverzicht wordt verwezen naar NIOSH (106). Formaldehyd werkt irriterend op de ogen, de luchtwegen en de huid. In paragraaf 3.3 is de irriterende en mogelijk sensibiliserende werking op de huid aan de orde gekomen, in verband met formaldehyd-afsplitsende biociden.

In de 'Documentation of the Threshold Limit Values' voor formaldehyd (1) wordt verondersteld dat oogirritatie op kan treden

bij concentratie van 1-2 ppm. Tevens wordt echter vermeld dat er in het algemeen geen klachten vóórkomen bij concentraties van 2-3 ppm. Rond 1980 verschenen publicaties van dierexperimenteel onderzoek waarin gevonden werd dat formaldehyd neusholtetumoren bij ratten veroorzaakte (136). Dit werd tot nog toe echter niet bevestigd in epidemiologisch onderzoek.

Het is niet bekend of metaalbewerkers die met vloeistoffen werken, waarin formaldehyd ontstaat ook blootgesteld zijn aan gasvormig formaldehyd, het is echter onwaarschijnlijk dat daarbij de huidige MAC-waarde van 3 ppm wordt overschreden. Daarom kan hier geen uitspraak gedaan worden over de kans dat er een gezondheidsrisico bestaat door blootstelling aan formaldehyd. Dit geldt evenzeer voor fosgeen (MAC-waarde: 0,1 ppm = 0,4 mg/m³) en acroleïne (MAC-waarde 0,1 ppm = 0,25 mg/m³). Beide stoffen hebben een irriterende werking op de ogen en de keel bij lage concentraties. Het gevaar van fosgeenblootstelling ligt er vooral in dat het weliswaar in concentraties van 3-4 ppm irriterend werkt op de ogen en keel, maar dat dit desondanks geen voldoende sterk waarschuwingssignaal vormt voor overmatige blootstelling, terwijl blootstelling aan 50 ppm dodelijk kan zijn (1, 127).

Acroleïne daarentegen werkt zo sterk irriterend op de ogen, keel en longen dat blootstelling aan een concentratie van 1-5 ppm gedurende enkele minuten ondraaglijk is (1). Daardoor is het onwaarschijnlijk dat er langdurige blootstelling plaatsvindt aan concentraties boven de MAC-waarde van 0,1 ppm.

3.7 Conclusies

In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van gezondheidseffecten op korte, middellange en lange termijn van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen naar blootstellingswijze en type olie.

Acute effecten:

De acute toxiciteit van metaalbewerkingsvloeistoffen is waarschijnlijk van ondergeschikt belang. Huidcontact en inhalatie zullen hoogstens in uitzonderingssituaties acute gezondheidseffecten hebben, terwijl acute vergiftiging door ingestie alleen zal optreden bij inname van grote hoeveelheden metaalbewerkingsvloeistof, hetgeen in de praktijk niet vaak zal voorkomen. Wanneer in de vloeistofnevel prikkelende stoffen zoals acroleïne voorkomen, kan prikkeling van de ogen optreden.

Korte en middellange termijneffecten:

Huidcontact: In paragraaf 3.3 werd aangegeven dat contacteczeem (vooral ortho-ergisch en in mindere mate ook allergisch) waarschijnlijk het meest vóórkomende gezondheidseffect op korte en middellange termijn is van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen. Dit wordt vooral veroorzaakt door de waterhoudende vloeistoffen, die vele verschillende componenten kunnen bevatten met irriterende en/of sensibiliserende eigenschappen.

In tabel 3.5 is een overzicht gegeven van de belangrijkste huid-aandoeningen (op middellange termijn) per hoofdgroep van verbindingen. Vooral onder de biociden en corrosieremmers komen veel irriterende en sensibiliserende verbindingen voor. Tijdens gebruik kunnen de irriterende eigenschappen van de vloeistoffen toenemen.

Bij zuivere oliën is de kans op contacteczeem minder groot dan bij waterhoudende vloeistoffen, omdat daaraan veel minder verbindingen worden toegevoegd. De kans op contacteczeem bij blootstelling aan zuivere oliën en waterhoudende vloeistoffen wordt tevens beïnvloed door de conditie van de huid, persoonskenmerken en de omstandigheden waaronder gewerkt wordt. Gecombineerde blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen en oplosmiddelen kunnen de kans op contacteczeem vergroten.

Andere potentiële korte en middellange termijneffecten van huidcontact zijn olie-acne en pigmentveranderingen. Deze worden voornamelijk veroorzaakt door blootstelling aan zuivere oliën, maar komen waarschijnlijk relatief weinig voor.

Inhalatie: Uit tot op heden gepubliceerd onderzoek zijn geen aanwijzingen verkregen dat beroepsmatige blootstelling aan nevel van metaalbewerkingsvloeistoffen (zuivere oliën of waterhoudende vloeistoffen) heeft geleid tot longfunctieveranderingen, morfologische longafwijkingen of verzuim tengevolge van longaandoeningen. Over het optreden van luchtwegklachten zijn de resultaten van onderzoek niet éénduidig.

Lange-termijneffecten:

Hoe groot de kans is op carcinoom als lange-termijneffect van huidcontact, inhalatie en ingestie, is moeilijk te taxeren. In ongebruikte metaalbewerkingsvloeistoffen bevinden zich tegenwoordig vermoedelijk slechts bij uitzondering carcinogenen. Tijdens opslag en gebruik kunnen zich echter wel carcinogenen vormen: in zuivere oliën kunnen polycyclische aromatische koolwaterstoffen ontstaan en in waterhoudende vloeistoffen waarin nitrieten en secundaire of tertiaire aminen aanwezig zijn kunnen nitrosaminen (waaronder NDELA) gevormd worden. Uit dierproeven blijkt dat nitrosaminen zowel via huidcontact als via inhalatie en ingestie een carcinogene werking kunnen uitoefenen vooral op de lever en neusholte.

Een relatie tussen blootstelling aan de metaalbewerkingsvloeistoffen die de laatste tientallen jaren in gebruik zijn en het optreden van carcinomen wordt echter niet duidelijk aangetoond in epidemiologisch onderzoek. Er zijn aanwijzingen dat er bij de beroepsgroep metaalbewerkers als geheel een verhoogde frequentie van neusholte- en blaascarcinoom voorkomt, maar het is niet duidelijk of dit samenhangt met de blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen of aan andere agentia. Het is denkbaar,

dat de moderne waterhoudende vloeistoffen nog te kort in gebruik zijn om de lange-termijneffecten daarvan te kunnen beoordelen. Het vóórkomen van carcinogenen in metaalbewerkingsvloeistoffen moet desalniettemin waar mogelijk worden voorkómen of teruggedrongen.

Literatuur bij hoofdstuk 3

- 1) ACGIH. (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) Documentation of the threshold limit values. Cincinnati, 1980.
- 2) ADAMS, R.M. Allergic contact dermatitis due to o-phenylphenol. Cont.Derm. 7 (1981) 332.
- 3) ADAMS, R.M. Occupational skin disease. Grune & Stratton, New York, 1983.
- 4) ALOMAR, A., L. CONDE-SALAZAR & C. ROMAGUERA. Occupational dermatosis from cutting oils. Contact Dermatitis 12 (1985) 129-38.
- 5) ALOMAR, A. Contact dermatitis from benzisothiazolone in cutting oils. Contact Dermatitis 7 (1981) 155-6.
- 6) ANDERSON, F.E. Cement and oil dermatitis. The part played by chrome sensitivity. Brit.J.Dermatol. 72 (1960) 108-17.
- 7) ANDERSEN, K.E. & N.K. VEIEN. Biocide patch tests. Contact Dermatitis 12 (1985) 99-103.
- 8) ANGELINI, G. & C.L. MENEHINI. Dermatitis in engineers due to synthetic coolants. Contact Dermatitis 3 (1977) 219-20.
- 9) ARBEIDSINSPECTIE. Nationale MAC-lijst 1982/1983. Arbeidsinspectie, (P-bladen no 145) Voorburg z.j.
- 10) ARNDT, K.A. Cutting fluids and the skin. Cutis 5 (1969) 143-6.
- 11) AVELLAN, L., U. BREINE, B. JACOBSSON & B. JOHANSON. Carcinoma of scrotum induced by mineral oil. Scand.J.Plant.Reconstr.Surg. 1 (1967) 135-40.
- 12) BINGHAM, E. & A.W. HORTON. Environmental carcinogenesis: experimental observations related to occupational cancer. Adv. Biol. Skin 7 (1966) 183-93.
- 13) BINGHAM, E., A.W. HORTON & R. TYE. The carcinogenic potency of certain oils. Arch. Environ. Health 10 (1965) 449-51.
- 14) BINGHAM, E., R.P. TROSSET & D. WARSHAWSKY. Carcinogenic potential of petroleum hydrocarbons: A critical review of the literature. J. Environ. Pathol. Toxicol. 3 (1979) 483-563.

- 15) BORELLI, S. & H. DUNGEMANN. Aktuelle Kontaktekzem-Ursachen in der Metallindustrie. Berufsdermatosen 12 (1964) Febr. 1-36.
- 16) BRUYNZEEL, D.P. Methodiek en interpretatie van epicutane tests. Symposium 'Contact dermatosen' 11 jan. 1985, Erasmus Universiteit Rotterdam.
- 17) CALNAN, C.D. Chromate dermatitis from soluble oil. Contact Dermatitis 4 (1978) 378.
- 18) CAMARASA, J.M.G. & A. ALOMAR. Ethylenediamine sensitivity in metallurgic industries. Contact Dermatitis 4 (1978) 178.
- 19) CARTEAUD, A. Cancer du scrotum dû au goudron ou à ses dérivés. La Presse Medicale 72 (1964) 3355-60.
- 20) CAVIGNEAUX, A. Action cancérogène des huiles minérales utilisées en métallurgie. Cah.Notes doc. (1973) 315-19 (3ième trim.) Note no. 854-72-73.
- 21) COENRAADS, P.J., S.C. FOO, W.O. PHOON & K.C. LUN. Dermatitis in small-scale metal industries. Contact Dermatitis 12 (1985) 155-60.
- 22) COOK, J.W., W. CARRUTHERS & D.L. WOODHOUSE. Carcinogenicity of mineral oil fractions. Br.med.Bull. 14 (1958) 132-5.
- 22a) CRONIN, E. Contact dermatitis. Churchill Livingstone Yew York 1980.
- 23) CROW, K.D., R.D.G. PEACHEY & J.E. ADAMS. Coolant oil dermatitis due to ethylenediamine. Contact Dermatitis 4 (1978) 359-61.
- 24) CROW, K.D. The engineering and chemical aspects of soluble coolant oils. Brit.J.Derm. 105 (1981) suppl. 21 p. 11-18.
- 25) CRUICKSHANK, C.N.D. & J.R. SQUIRE. Skin cancer in the engineering industry from the use of mineral oil. Brit.J.Industr.Med. 7 (1950) 1-11.
- 26) CRUICKSHANK, C.N.D. & A. GOUREVITCH. Skin cancer of the hand and forearm. Brit.J.Industr.Med. 9 (1952) 74-9.
- 27) DAHLQUIST, I. Contact allergy to the cutting oil preservatives Bioban CS-1246 and P-1487. Contact Dermatitis 10 (1984) 46.

- 28) DARGENT, M., M. MARCEAU, P. JOSEPH & M. FAUCON. Etude expérimentale sur les effets tumorigènes des lubrifiants utilisés dans le décolletage des métaux. Rev. lyon. Méd. 30 mai (1967) 409-19.
- 29) DEAN, A.L. Epithelioma of scrotum. J.Urol. 61 (1948) 508-18.
- 30) DECOUFLE, P. Cancer mortality among workers exposed to cutting-oil mist. NY Acad.Sci. 271 (1976) 94-101.
- 31) DECOUFLE, P. Further analysis of cancer mortality patterns among workers exposed to cutting oil mists. J.nat.Cancer Inst. 61 (1978) 1025-30.
- 32) DECOUFLE, P., T.L. THOMAS & L.W. PICKLE. Comparison of the proportionate mortality ratio and standardized mortality ratio risk measures. Am.J.Epidem. 111 (1980) 263-9.
- 33) DESOILLE, H., M. PHILBERT, G. RIPAUT, A. CAVIGNEAUX & H. ROSSIGNOLI. Action cancérogène des huiles minérales utilisées en métallurgie. Arch.Mal.Prof. 34 (1973) 669-80.
- 34) DRASCHE, H., L. FINZEL, H. MARTSCHEI & R. MEYER. Olnebelexponierte Personen. Arbeitssch. (1975) 377-82.
- 35) DRUCKREY, H., R. PREUSSMANN, S. IVANKOVIC & D. SCHMÄHL. Organotrope Karzinogene Wirkungen bei 65 verschiedenen N-nitroso-Verbindungen an BD-Ratten. Z.Krebsforsch 69 (1967) 103-201.
- 36) EINARSSON, O., B. KYLIN, G. LINDSTEDT & J.E. WAHLBERG. Chromium, cobalt and nickel in used cutting fluids. Contact Dermatitis 1 (1975) 182-3.
- 37) ELY, T.S., S.F. PEDLEY, F.T. HEARNE & W.T. STILLE. A study of mortality, symptoms, and respiratory function in humans occupationally exposed to oil mist. J.occup.Med. 12 (1970) 253-61.
- 38) FIEDLER, H.P. Formaldehyd-Formaldehyd-Abspalter. Dermatosen 31 (1983) 187-9.
- 39) FINNIE, J.S. Oil folliculitis: a study of 200 men employed in an engineering factory. Br.J.Industr.Med. 17 (1960) 130-46.

- 40) FISCHER, T. & I. RYSTEDT. False-positive, follicular and irritant patch test reactions to metal salts. Contact Dermatitis 12 (1985) 93-8.
- 41) FISHER, A.A. Allergic contact dermatitis of the hands due to industrial oils and fluids. Cutis 23 (1979) 131/134/138/141/219/238/242.
- 42) FOE, R.B. & R.S. BIGHAM. Lipid pneumonia following occupational exposure to oil spray. J.Amer.Med.Assoc. 155 (1954) 33-4.
- 43) FOKKENS, W. J.W. HOUWEN, H.G.P. HUENDER, J. KARPIAC-VAN DRIEL, T.H. LIEM, F. DE WAARD. Scrotumcarcinoom door minerale oliën. T.soc.Gen. 50 (1972) 343.
- 44) FOUSSEREAU, J., I. BRÄNDLE & A. BOUJNAH-KHOUDJA. Allergisches Kontaktekzem durch Isothiazolin-3-on-Derivate. Dermatosen 32 (1984) 208-11.
- 45) FREEMAN, S. Allergic contact dermatitis due to 1,2-benzisothiazolin-3-one in gum arabic. Contact Dermatitis 11 (1984) 146-9.
- 46) FREGERT, S. Colophony in cutting oil and in soap water used as cutting fluid. Contact Dermatitis 5 (1979) 52.
- 47) FREGERT, S. & E. SKOG. Allergic contact dermatitis from mercapto benzothiazole in cutting oil. Acta.derm.venerol. 42 (1963) 235-8.
- 48) GELLIN, G.A. Cutting fluids and skin disorders. Lubrication Engineering. aug. (1969) 310-2.
- 49) GELLIN, G.A. Is a dermatitis-free cutting oil possible? J.Occup.Med. 11 (1969) 128-31.
- 50) GELLIN, G.A., P.A. POSSICK, I.H. DAVIS. Occupational depigmentation due to 4-tertiarybutylcatechol (TBC). J.Occup.Med. 12 (1970) 386-9.
- 51) GERETZKI, P. Pyodermien in der metallverarbeitenden Industrie. Dermatosen 30 (1982) 116-7.
- 52) GILMAN, J.P.W. & S.D. VESSELINOVITCH. Cutting oils and squamouscell carcinoma. Pt II. An experimental study of the carcinogenicity of two types of cutting oils. Brit.J.Industr.Med. 12 (1955) 244-8.

- 52a) GILMAN, J.P.W. & S.D. VESSELINOVITCH. An evaluation of the relative carcinogenicity of two types of cutting oil. Arch.industr.Hlth. 14 (1959) 341-5.
- 53) GOLDSTEIN, D.H., J.N. BENOIT & H.A. TYROLER. An epidemiologic study of an oil mist exposure. Arch.Environ.Health 21 (1970) 600-3.
- 54) GRUBE, M.R. Gelbfärbung der Haut durch Ferroblanköl in der Metallindustrie. Z.Gesamte Hyg. 25 (1979) 206-8.
- 55) HALDER, C.A., T.M. WARNE, R.Q. LITTLE & P.J. GARVIN. Carcinogenicity of petroleum lubricating oil distillates: Effects of solvent refining, hydroprocessing, and blending. Amer.J. Industr. Med. 5 (1984) 265-74.
- 56) HARTUNG, M. & B. SPIEGELHALDER. Zur externen und internen Belastung mit Nitrosaminen bei Hartmetallschleifern. Arb.Med.Soz.Med.Präv.Med. 11 (1982) 273-5.
- 57) HENDRICKS, N.V., G.H. COLLINGS, A.E. DOOLEY, J.T. GARRETT & J.B. RATHER. A review of exposures to oil mist. Arch.Environ.Health 4 (1962) 139-45.
- 58) HENRY, S.A. Occupational cutaneous cancer attributable to certain chemicals in industry. Brit.Med.Bull. 4 (1947) 389-401.
- 59) HERNBERG, S., P. WESTERHOLM, K.SCHULTZ-LARSEN, R. DEGERTH, E. KUOSMA, A. ENGLUND, U.ENGZELL, H.S. HANSEN, P. MUTANEN. Nasal and sinonasal cancer. Scand.J.Work Environ.Health 9 (1983) 315-26.
- 60) HILFRICH, J., I. SCHMELTZ, D. HOFFMANN. Effects of N-nitrosodiethanolamine and 1,1-diethanolhydrazine in Syrian golden hamsters. Cancer Lett. 4 (1977) 55-60.
- 61) HILL, E.C. Microbial aspects of health hazards from water-based metal working fluids. Tribology Intern. 16 (1983) june 136-40.
- 62) HODGSON, G. Cutaneous hazards of lubricants. Occup.Hlth.Rev. 22 (1971) 16-25; ook in Industr.Med.Surg. 39 (1970) no. 2 p. 41.
- 63) HOEKSTRA, W.G. & P.H. PHILLIPS. Effects of topically applied mineral oil fractions on the skin of guinea pigs. J.invest.Dermatol. 40 (1963) nr. 2 p. 79-88.

- 64) HOFFMANN, D., A. RIVENSON, J.D. ADAMS, A. JUCHATZ, N.VINCH-KOSKI & S.S. HECHT. Effects of route of administration and dose on the carcinogenicity of N-nitrosodiethanolamine in the Syrian golden hamster. *Cancer Res.* 43 (1983) 2521-4.
- 65) HOLDOM, R.S. Microbial spoilage of engineering materials. Pt.3: Are infected oil emulsions a health hazard to workers and to the public. *Tribol.intern. dec.* (1976) 271-9.
- 66) HOLZ, H., R. MAPPES & G. WEIDMANN. Chromatallergie bei Bohrölekm. *Berufsderm.* 9 (1961) 113-22.
- 67) HUGUENIN, R., J. FAUVET, M.MAZABRAUD. Rôle éventuel des nébulisations d'huiles industrielles dans la pathogénie des cancers broncho-pulmonaires. *Arch.Mal.Prof.* 11 (1950) 48-51.
- 68) IPPEN, H. Allergische Hautschäden bei der Metallbearbeitung. *Dermatosen* 27 (1979) 71-4.
- 69) JAMES, O., R.W. MAYES, C.J. STEVENSON. Occupational vitiligo induced by p-tert-butylphenol, a systemic disease? *Lancet* 2 (1977) 1217-9.
- 70) JÄRVHOLM, B., L. LILLIENBERG, G. SÄLLSTEN, G. THIRINGER & O. AXELSON. Cancer morbidity among men exposed to oil mist in the metal industry. *J.Occup.Med.* 23 (1981) 333-7.
- 71) JÄRVHOLM, B. Mineral oils: Studies on health effects in the engineering industry. Un.of Göteborg. Göteborg 1981.
- 72) JÄRVHOLM, B., B. BAKE, B. LAVENIUS, G. THIRINGER & R. VOKMANN. Respiratory symptoms and lung function in oil mist-exposed workers. *J.Occup.Med.* 24 (1982) 473-9.
- 73) JEPSEN, J.R., S. STOYANOV, M. UNGER, J. CLAUSEN & H.E. CHRISTENSEN. Cutting fluids and their effects on the skin of mice. *Acta.Pathol.Microbiol.Scand.Section A* 85 (1977) 731-8.
- 74) JONES, G.J. An investigation into the effects of exposure to an oil mist on workers in a mill for the cold reduction of steel strip. *Ann.Occup.Hyg.* 3 (1961) 264-71.
- 75) KAHN, G. Depigmentation caused by phenolic detergent germicides. *Arch.Dermatol.* 102 (1970) 177-87.

- 76) KANE, M.L., E.N. LADOV, C.E. HOLDSWORTH & N.K. WEAVER. Toxicological characteristics of refinery streams used to manufacture lubricating oils. *Am.J.Industr.Med.* 5 (1984) 183-200.
- 77) KECZKES, K. & P.M. BROWN. Hexahydro 1,3,5 tris (2-hydroxyethyl) triazine, a new bacteriocidal agent as a cause of allergic contact dermatitis. *Contact Dermatitis* 2 (1976) 92-8.
- 78) KETEL, W.G. VAN & L.S. KISCH. The problem of the sensitizing capacity of some Grotans used as bacteriocides in cooling oils. *Derm.Beruf Umwelt* 31 (1983) 118-21.
- 79) KEY, M.M., E.J. RITTER & K.A. ARNDT. Cutting and grinding fluids and their effects on the skin. *Am.Industr.Hyg.Assoc. J.* 27 (1966) 423-7.
- 80) KICKHAM, C.J.E. & M. DUFRESNE. An assessment of carcinoma of the scrotum. *J.Urol.* 98 (1967) 108-13.
- 81) KIPLING, M.D. Oil and carcinoma of the scrotum. *Trans.soc.occup.Med.* 19 (1969) 36-40.
- 82) KIPLING, M.D. Oil and cancer. *Ann.R.Coll.Surg.Engl.* 55 (1974) 71-9.
- 83) KIPLING, M.D. Oil cancer in the Savoy Alps and the Birmingham region: A comparison. *Trans.soc.occup.Med.* 21 (1971) 73-8.
- 84) KISCH, L.S., W.G. VAN KETEL, D.P. BRUYNZEEL. Het gebruik van biociden in koelvloeistoffen. *Afd.Arbeidsderm.VU A'dam* 1985.
- 85) KLAUDER, J.V. Actual causes of certain occupational dermatoses. *Arch.Derm.* 85 (1962) 441-54.
- 86) KLAUDER, J.V. & F.A. BRILL. Correlation of boiling ranges of some petroleum solvents with irritant action on skin. *Arch.Derm.* 56 (1947) 197-212.
- 87) LADA-JAGAS, R. Wirkung mineralischer Kühllösungen auf die Haut. *Berufsderm.* 24 (1976) 141.
- 88) LANGE, H. & E. PRANGE. Erfahrungen mit einem neuartigen Konservierungsmittel für Bohrölemulsionen. *Berufsderm.* 10 (1962) 269-75.

- 89) LAUGHLEN, G.F. Studies on pneumonia following naso-pharyngeal injections of oil. *Amer.J.Pathol.* 1 (1925) 407-14.
- 90) LEE, W.R., M.R. ALDERSON & J.E. DOWNES. Scrotal cancer in the north-west of England 1962-68. *Brit.J.Industr.Med.* 29 (1972) 188-95.
- 91) LEJHANCOVÁ, G. & B. POLÁK. Hautschädigungen durch Mineralöle in der metallverarbeitenden Industrie. *Berufsderm.* 15 (1967) 213-21.
- 92) LEITCH, A. Paraffin cancer and its experimental production. *Br. Med.J.* ii (1922) 1104-9.
- 93) LIJINSKI, W., M.D. REUBER, W.B. MANNING. Potent carcinogenicity of nitrosodiethanolamine in rats. *Nature* 288 (1980) 589-90.
- 94) LIJINSKY, W., A.M. LOSIKOFF, E.B. SANSONE. Penetration of rat skin by N-nitrosodiethanolamine and N-nitrosomorpholine. *J.nat.Cancer Inst.* 66 (1981) 125-7.
- 95) LIJINSKY, W. & M.D. REUBER. Dose-response study with N-nitrosodiethanolamine in F 344 rats. *Fd.Chem.Toxicol.* 22 (1984) 23-6.
- 96) LUSHBAUGH, C.C., J.W. GREEN & C.E. REDEMANN. Effects of prolonged inhalation of oil fogs on experimental animals. *Arch.Industr.Hyg.occup.Med.* 1 (1950) 237-47.
- 97) MAGNUSSON, B. Identification of contact sensitizers by animal assay. *Contact Dermatitis* 6 (1980) 46-50.
- 98) MALTEN, K.E., E. SEUTTER, I. HARA e.a. Occupational vitiligo due to paratertiary butylphenol and homologues. *Trans St.John's Hosp.Derm.Soc.* 57 (1971) 115-31 (in: Adams, 1983).
- 99) MALTEN, K.E. Acne arbeids-dermatologisch bekeken. *T.soc.Gen.* 58 (1980) 742-8.
- 100) MALTEN, K.E. Arbeidsdermatosen. *T.soc.Gen.* 58 (1980) 749-58.
- 101) MARZULLI, F.N., D.M. ANJO, H.I. MAIBACH. In vivo skin penetration studies of 2,4-toluenediamine, 2,4-diaminoanisole, 2-nitro-p-phenylenediamine, p-dioxane and N-nitrosodiethanolamine in cosmetics. *Fd.Cosmet.Toxicol.* 19 (1981) 743-7.

- 102) MASTROMATTEO, E. Cutting oils and squamous cell carcinoma. Part I: Incidence in a plant with a report of six cases. Brit.J.Industr.Med. 12 (1955) 240-3.
- 103) MENEGHINI, C.L. & G. ANGELINI. Primary and secondary sites of occupational contact dermatitis. Dermatosen 32 (1984) 205-7.
- 104) MIERZECKI, H. Chemische Sensibilisierungen in der Erdölindustrie. Berufsdermatosen 13 (1965) 350-9.
- 105) MILNE, J.E.H. Carcinoma of the scrotum. Med.J.Austr. 2 (1970) 13-6 4th July.
- 106) NIOSH. (National Institute of Occupational Safety and Health). Criteria for a recommended standard-occupational exposure to formaldehyde. DHEW (NISH) Pub.No 77-126 (1976)
- 107) PASTERNAK, B. & L. EHRLICH. Occupational exposure to an oil mist atmosphere. Arch.Environm.Health 25 (1972) 286-94.
- 108) PEDERSEN, N.B. Occupational allergy from 1,2-benzisothiazolin-3-one and other preservatives in plastic emulsions. Contact Dermatitis 2 (1976) 340-2.
- 109) POUR, P. & L. WALLCAVE. The carcinogenicity of N-nitrosodiethanolamine, an environmental pollutant in Syrian hamsters. Cancer Lett. 14 (1981) 23-7.
- 110) PREUSSMANN, R., M. HABS, H. HABS, D. SCHMAHL. Carcinogenicity of N-nitrosodiethanolamine in rats at five different dose levels. Cancer Res. 42 (1982) 5167-71.
- 111) PROUDFIT, J.P., H.S. VAN ORDSTRAND & C.W. MILLER. Chronic lipid pneumonia following occupational exposure. Arch.Industr.Hyg. 1 (1950) 105-11.
- 112) PRUYN, F.H.A.M. & K. REYNIERSE. Scrotumcarcinoom door minerale oliën. T.soc.Gen. 50 (1972) 182-7.
- 113) RAMOS, H. & J.B. LUCAS. Occupational health case report no 5: cutting oil mists. J.Occup.Med. 16 (1974) 273-5.
- 114) RIETSCHEL, E. Erfahrungen aus der werksärztlichen Praxis über Hautschäden bei Nassschleifern. Berufsderm. 2 (1964) 284-91.

- 115) RIVOIRE, J., A. POMMIER & J. ROBILLARD. A propos des cancers cutanés chez les ouvriers décolleteurs. Bull.soc.dermatol.et syphil. 72 (1965) 322-4.
- 116) ROBERTS, D.L., A.G. MESSENGER & R. SUMMERLY. Occupational dermatitis due to 1,2-benzisothiazolin-3-one in the pottery industry. Contact Dermatitis 7 (1981) 145-7.
- 117) ROBERTSON, M.H. & F.J. STORRS. Allergic contact dermatitis in two machinists. Arch.Dermatol. 118 (1982) 997-1002.
- 118) ROSSMOORE, H.W. Agents antibactériens pour fluide d'usinage aqueux. Cah.Notes doc. 108 (1982) 397-408. Note no. 1390-108-92
- 119) ROTHMAN, K.J. Induction and latent periods. Am.J.Epidem. 114 (1981) 253-9.
- 120) ROUSH, G.C., J.W. MEIGS, J. KELLY, J.T. FLANNERY, H. BURDO. Sinonasal cancer and occupation: A case-control study. Am.J.Epidem. 111 (1980) 183-93.
- 121) ROUSH, G.C., J. KELLY, J.W. MEIGS, J.T. FLANNERY. Scrotal carcinoma in connecticut metalworkers. Am.J.Epidem. 116 (1982) 76-85.
- 122) RUDZKI, E., Z. GRZYWA & A. GAJEWSKI. Attempt of preparing an industrial oils test series. Berufsderm. 25 (1977) 10-2.
- 123) RYCROFT, R. Is Grotan BK a contact sensitizer? Brit.J.Derm. 99 (1978) 346-7.
- 124) RYCROFT, R.J.G. Bacteria and soluble oil dermatitis. Contact Dermatitis 6 (1980) 7-9.
- 125) RYSTEDT, I. Work-related hand eczema in atopics. Contact Dermatitis 12 (1985) 164-71.
- 126) SAMITZ M.H. & S.A. KATZ. Skin hazards from nickel and chromium salts in association with cutting oil operations. Contact Dermatitis 1 (1975) 158-60.
- 127) SAX, N.I. Dangerous properties of industrial materials. Van Nostrand Reinhold New York 1975.
- 128) SCHNEIDER, W., M. HUBER, J.J. KWOCZEK, W. MUTSCHLER & W. POPP. Über ein neuartiges Desinfectionsmittel für Mineralöl-emulsionen (Bohröle, Schleiföle). Berufsderm. 9 (1961) 57-64 nr. 2.

- 129) SCHNEIDER, W., M. HUBER, J.J. KWOCZEK, W. POPP, R. SCHMITZ & H. TRONNIER. Weitere Untersuchungen zur Frage der Hautverträglichkeit hochverdünnter Kühlmittel. *Berufsderm.* 13 (1965) 65-128.
- 130) SCHWARZ, L. Dermatitis from cutting oils. *Public Health Rep.* 56 (1941) 1947-53.
- 131) SEIDENSTÜCKER. Biologische Wirkung von Ölaerosolen. *BAU Dortmund, Forschungsbericht nr. 330*, 1983.
- 132) SHOSHKES, M., W.G. BANFIELD & S.J. ROSENBAUM. Distribution, effect and fate of oil aerosol particles retained in the lungs of mice. *Industr.Hyg.occup.Med.* 1 (1950) 20-35.
- 133) SLOVAK, A.J.M. Contact dermatitis due to benzisothiazolone in a works analytical team. *Contact Dermatitis* 6 (1980) 187-90.
- 134) SMITH, T.H.F. Toxicological and microbiological aspects of cutting fluid preservatives. *Industr.Med.* 39 (1970) 29-37 no. 2.
- 135) SMITH, W.E. & D.A. SUNDERLAND. Responses of mice to carcinogenic derivatives of petroleum. *Cancer Res.* 11 (1951) 281.
- 136) SWENBERG, J.A., W.D. KERNS, R.I. MITCHELL, E.J. GRALLA, K.L. PAVKOV. Induction of squamous cell carcinomas of the rat nasal cavity by inhalation exposure to formaldehyde vapor. *Cancer Res.* 40 (1980) 3398-3402
- 137) THONY, C., J. THONY, M. LAFONTAINE, J.C. LIMASSET, M. BOU-LANGER & C. GOSGNACH. Concentrations en hydrocarbures polycycliques aromatiques cancérogènes de quelques huiles minérales. Etude du risque correspondant. *Arch.Mal.prof.* 36 (1975) 37-52.
- 138) TOLA, S., M. TENHO, M.L. KORKALA, E. JÄRVINEN. Cancer of the urinary bladder in Finland. *Int.Arch.Occup.Environm. Health.* 46 (1980) 43-51.
- 139) TOURENC, R. Le cancer du scrotum chez les décolleteurs. *Presse médicale* 72 (1964) 2009-12.
- 140) TWORT, C.C. & J.M. TWORT. The carcinogenic potency of mineral oils. *J.Industr.Hyg.Toxicol.* 13 (1931) 204-26.

- 141) TYE, R., M.J. BURTON, E. BINGHAM, Z. Bell & A.W. HORTON. Carcinogens in a cracked petroleum residuum. Arch.Environ. Health 13 (1966) 202-7.
- 142) VINEIS, P. Cutting oils and bladder cancer. Scand.J.Work Environ.Health 9 (1983) 449-50.
- 143) WADE, L. Observations on skin cancer among refinery workers. Arch.Environ.Health 6 (1963) 730-5.
- 144) WAGNER, W.M.D., P.G. WRIGHT & H.E. STOKINGER. Inhalation toxicology of oil mists. I Chronic effects of white mineral oil. Am.Industr.Hyg.Assoc.J. 25 (1964) 158-68.
- 145) WAHLBERG, J.E. Occupational and non-occupational scrotal cancer in Sweden, 1958-1970. Acta Dermatovener (Stockholm) 54 (1974) 471-4.
- 146) WELTER, E.S. Manufacturing exposure to coolant-lubricants: A preliminary report. J.Occup.Med. 20 (1978) 535-8.
- 147) WEN, C.P., S.P. TSAI & R.L. GIBSON. Anatomy of the healthy worker effect: A critical review. J.Occup.Med. 25 (1983) 283-9.
- 148) WHO. Selected Petroleum Products. Environm. Health Criteria 20. WHO, Genève, 1982.
- 149) WOODHOUSE, D.L. The non-carcinogenicity of certain synthetic lubricating oil. J.Inst.Petr.Technical. 20 (1934) 1057-63.
- 150) KIPLING, M.D. Oil and the skin. Ann.Rep.Chief Insp.Fact. 1967. London, HMSO 1968, p. 105-120.
- 151) WEISSMANN, H. Lipoid pneumonia. Am.Rev.Tuberc. 64 (1951) 572-6.

4. FAKTOREN DIE HET GEZONDHEIDSRISICO BEINVLOEDEN

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden enige factoren beschreven, die het gezondheidsrisico van het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen beïnvloeden. Daarbij kan men onderscheid maken tussen

- factoren die van invloed zijn op de aard, intensiteit en wijze van blootstelling en
- factoren die van invloed zijn op het optreden van gezondheidsrisico's bij een bepaalde blootstelling.

De beschouwing draagt een algemeen karakter omdat de wetenschappelijke literatuur onvoldoende aanknopingspunten biedt om de invloedsfactoren te kwantificeren. Factoren die de blootstelling beïnvloeden komen aan de orde in paragraaf 4.2.

Het staat voorop dat er slechts van blootstelling sprake is, wanneer contact optreedt met de vloeistoffen. De mate van contact is afhankelijk van factoren die in paragraaf 4.2.1 zijn beschreven. Een zekere mate van contact zal veelal onvermijdelijk zijn. De invloed van het type vloeistof en de aard van de bewerking, waarbij de vloeistof wordt gebruikt komt aan de orde in paragraaf 4.2.2. De wijze waarop de vloeistof onderhouden wordt, beïnvloedt de blootstelling aan componenten die tijdens het gebruik gevormd worden. Hieraan wordt in paragraaf 4.2.3 aandacht besteed.

Paragraaf 4.3 beschrijft factoren die van invloed zijn op de kans dat er gezondheidseffecten optreden bij een bepaalde blootstelling.

In paragraaf 4.4 wordt een kader geschetst waarbinnen aanbevelingen voor preventieve maatregelen gedaan kunnen worden.

4.2 Factoren die de blootstelling beïnvloeden

4.2.1 Contact met vloeistoffen

Contact met metaalbewerkingsvloeistoffen treedt op door spatten, aanraken van natte oppervlakken, vloeistofnevel e.d. De werkplekinrichting en het machine-ontwerp zijn van belang voor de mate waarin een dergelijk contact optreedt. Bij geautomatiseerde processen behoeft slechts minimaal contact met de vloeistoffen op te treden; contact is echter ook dan niet geheel te vermijden. Fregert (1980)* wijst erop dat bij allerlei werkzaamheden nog steeds contact met de vloeistoffen op kan treden: bij levering en opslag van concentraten, bij het vullen van het vloeistofstelsel, bij controle van de vloeistof, bij reparatie en reiniging van de machine enz. De intensiteit van de blootstelling zal bij automatische processen uiteraard wel sterk gereduceerd zijn.

Ook de taakhoud en werkorganisatie bepalen voor een deel de noodzaak tot contact: veel bewerkingen vereisen dat de werknemer het werkstuk regelmatig uitneemt en inzet, meet en dergelijke. Bij andere bewerkingen (zoals walsen) treedt daarentegen vrijwel geen huidcontact op.

Of er naast de bewerking van metalen voorwerpen ook nog andere werkzaamheden zijn waarbij een werknemer in contact komt met metaalbewerkingsvloeistoffen (zoals opslag en transport van de vloeistoffen, onderhoud van machines en vloeistoffen, afvalverwerking) is weer afhankelijk van de werkorganisatie.

* Fregert, S. Possibilities of skin contact in automatic processes. Contact Dermatitis 6 (1980) 23.

4.2.2 Type vloeistof en aard van de bewerking

Het type vloeistof (en merk) bepaalt aan welke componenten de werknemer is blootgesteld. De aard van de bewerking is echter de achterliggende factor die enerzijds samenhangt met het type vloeistof dat wordt gebruikt en anderzijds met de wijze van blootstelling (huidcontact, inhalatie, ingestie).

Om een indruk te krijgen van de blootstelling en het gezondheidsrisico per bewerking moet de volgende informatie uit de voorgaande hoofdstukken met elkaar in verband gebracht worden:

1. Het type vloeistof dat bij een bewerking wordt gebruikt;

Uit paragraaf 1.6 blijkt dat het niet mogelijk is in zijn algemeenheid aan te geven welke vloeistof bij een type bewerking (bijvoorbeeld zagen, slijpen e.d.) wordt gebruikt. Dit is onder meer afhankelijk van de aard van het te bewerken materiaal, de bewerking en de vereiste kwaliteit van het werkstuk.

2. De mate van verneveling per bewerking;

Er zijn geen gegevens beschikbaar die het mogelijk maken een aantal bewerkingen te rangschikken naar de mate waarin verneveling plaatsvindt. Bovendien, zo is in paragraaf 1.7 vermeld, is de mate van verneveling sterk afhankelijk van de vorm van het werkstuk, de aard van het gereedschap en dergelijke.

3. Componenten die vóórkomen in het type vloeistof dat bij de bewerking wordt gebruikt;

In bijlage 3 is een overzicht gegeven van componenten die mogelijk vóórkomen in zuivere oliën en in waterhoudende vloeistoffen. De schaal waarop deze verbindingen worden toegepast is echter niet bekend. Ook kan niet worden ingestaan voor de volledigheid van de lijst,

omdat de samenstelling meestal door de producenten geheim wordt gehouden.

4. Componenten die tijdens het gebruik gevormd worden of toegevoegd worden aan de vloeistoffen;

In hoofdstuk 2 is een aantal van deze componenten beschreven. Het vóórkomen van nitrosaminen in vloeistoffen in Nederland is enkele jaren geleden aangetoond. Van andere reactieproducten van componenten staat niet vast óf en in welke concentratie zij vóórkomen in of toegevoegd worden aan gebruikte vloeistoffen.

5. Gezondheidsrisico's per type vloeistof en naar blootstellingsweg;

Bestaande literatuur is geëvalueerd in hoofdstuk 3. Echter van lang niet alle componenten is een toxicologische evaluatie mogelijk door gebrek aan onderzoeksgegevens. Het epidemiologische onderzoek bevat veelal slechts zeer beperkte gegevens over de aard van de blootstelling. Door een afweging te maken van resultaten van deze onderzoeken is het vaak wel mogelijk om aan te geven in hoeverre redelijkerwijze een gezondheidseffect op kan treden, maar het is niet mogelijk een schatting te geven van de kans dat dit optreedt.

Uit het voorgaande moge blijken dat er op vele punten onvoldoende kennis is om een indeling te maken van aard en omvang van de gezondheidsrisico's per bewerking. Om hiervan echter toch een globale indruk te geven worden hieronder de belangrijkste gezondheidsrisico's aangegeven van een viertal situaties.

- a. bewerkingen met zuivere oliën en weinig verneveling;
- b. bewerkingen met zuivere oliën en veel verneveling;
- c. bewerkingen met waterhoudende vloeistoffen en weinig verneveling;
- d. bewerkingen met waterhoudende vloeistoffen en veel verneveling.

Daarbij worden enkele voorbeelden gegeven van bewerkingen, waarbij deze situatie zich voor kan doen:

ad a. Bewerkingen met zuivere olie en weinig verneveling, zoals tandwielsteken. Huidcontact is de belangrijkste blootstellingsweg bij dergelijke bewerkingen. Huidcontact met ongebruikte oliën levert slechts in beperkte mate een risico op voor de gezondheid. De olie-component kan bij gevoelige personen olie-acne veroorzaken.

Daarnaast kunnen als corrosieremmers voor hogedrukadditieven verbindingen in de olie voorkomen die een sensibiliserende werking hebben (bijvoorbeeld mercaptobenzothiazool).

Tijdens het gebruik komen er verbindingen in de vloeistof terecht die mogelijk gezondheidsrisico's meebrengen:

- door thermische ontleding van koolwaterstoffen kunnen PAK's (polycyclische aromatische koolwaterstoffen) ontstaan die als potente carcinogenen beschouwd worden. In hoeverre dit plaatsvindt in de zuivere oliën die tegenwoordig in gebruik zijn is niet bekend;
- wanneer de vloeistof ranzig wordt, wanneer er metaalslijpsel in terechtkomt of door afsplitsing van zoutzuur uit hogedrukadditieven kan de olie een irriterende werking op de huid uitoefenen;
- het is niet vastgesteld maar wel denkbaar dat er in de vloeistoffen gechloreerde koolwaterstoffen (dioxinen en dergelijke) ontstaan die chlooracne kunnen veroorzaken.

ad b. bewerkingen met zuivere olie en veel verneveling, zoals bewerkingen met draaiautomaten. Bij deze bewerkingen treedt niet alleen blootstelling op tengevolge van huidcontact (met dezelfde gezondheidsrisico's als onder a.) maar moet ook rekening gehouden worden met de risico's

van blootstelling aan olienevel. Blootstelling aan olienevel vindt plaats door inhalatie, door rechtstreeks contact met slijmvliezen van ogen, neus en dergelijke en door huidcontact met en secundaire ingestie van neergeslagen olienevel.

In een enkele studie is gebleken dat inhalatie van olienevel op zichzelf longklachten en een geringe vermindering van longfunctie kan geven. Aangezien de samenstelling van die nevel onbekend is (deze hoeft niet gelijk te zijn aan die van de vloeistof zelf), is het niet mogelijk een uitspraak te doen over de kans op gezondheidseffecten van inhalatie van de afzonderlijke componenten. Indien ook PAK's voorkomen in olienevel moet men rekening houden met een kans op tumorinductie. Dit is tot op heden echter nog niet aangetoond in epidemiologisch onderzoek. Aanwezigheid van fosgeen (theoretisch mogelijk, maar niet onderzocht) in de olienevel geeft kans op een acute intoxicatie.

Rechtstreeks contact van olienevel met de slijmvliezen van ogen, neus- en mondholte kan irritatie veroorzaken, vooral wanneer ook acroleïne voorkomt in de nevel (kan gevormd worden tijdens gebruik, maar is nooit analytisch aangetoond).

De toxiciteit van de vloeistoffen bij ingestie is zo sterk afhankelijk van de afzonderlijke componenten, dat hierover geen algemene uitspraak mogelijk is. Bij secundaire ingestie van (neergeslagen) olie(nevel) worden zeer geringe hoeveelheden ingenomen, hetgeen de kans op acute intoxicatie klein maakt, maar hetgeen wel een risico op lange-termijn kan vormen wanneer PAK's aanwezig zijn in de vloeistoffen.

- ad c. Bewerkingen met waterhoudende vloeistoffen en weinig verneveling zoals draaien en frezen met langzaam lopende machines.

Bij deze bewerkingen heeft vrijwel alleen huidcontact plaats. Reeds in ongebruikte vorm kunnen in de waterhoudende vloeistoffen vele componenten voorkomen die een irriterende en/of sensibiliserende werking op de huid hebben (zoals kaliumbichromaat, fenolen en formaldehyd donoren). Tijdens het gebruik kunnen veranderingen optreden in de vloeistoffen die de irriterende en/of sensibiliserende werking vergroten. Daarnaast kan blootstelling optreden aan carcinogene nitrosaminen die, bij gelijktijdige aanwezigheid van secundaire of tertiaire aminen en nitriet, gevormd kunnen worden in de vloeistof (ook in ongebruikte vloeistoffen). Nitrosaminen kunnen door de huid heendringen en een carcinogene werking uitoefenen op de levercellen en op de slijmvliescellen van de neusholte.

ad d. Bewerkingen met waterhoudende vloeistoffen en veel verneveling zoals slijpen. Ook hier geldt dat er behalve huidcontact met de vloeistof zelf, ook contact optreedt met vloeistofnevel. Het is niet duidelijk aangetoond dat inhalatie van de fijnverdeelde vloeistofnevel luchtwegklachten of longfunctie-afwijkingen veroorzaakt. Aangezien ook hier de samenstelling van de vloeistofnevel niet bekend is, is het moeilijk aan te geven welke specifieke gezondheidsrisico's er bestaan door inhalatie van componenten van de vloeistofnevel.

Mogelijk bevinden zich daarin stoffen (acroleïne of fosgeen) die bij direct contact een prikkelende werking uitoefenen op ogen en slijmvliezen van de luchtwegen. Het is vooral van belang te weten in hoeverre zich ook nitrosaminen bevinden in de vloeistofnevel. Een extra toevoerweg van de carcinogene nitrosaminen per inhalatie (naast huidcontact en secundaire ingestie) betekent een vergroting van de nitrosamine belasting.

4.2.3 Onderhoud van de vloeistoffen

Tijdens de bewerking treedt een aantal veranderingen op in de vloeistof namelijk (zie hoofdstuk 2)

- microbiële verontreiniging;
- contaminatie dóór en tijdens gebruik;
- chemische reacties bij relatief lage temperaturen;
- thermische ontleding.

Blootstelling aan een aantal van de gevormde verbindingen brengt gezondheidsrisico's met zich mee die eerder beschreven zijn (hoofdstuk 3 en paragraaf 4.2.2).

Onderhoud van metaalbewerkingsvloeistoffen vindt in de praktijk vooral plaats vanuit een functioneel oogpunt: wanneer zich te veel micro-organismen of metaalvormige en andere verontreinigingen in de vloeistof bevinden vermindert de werkzaamheid van de vloeistof. Om dit tegen te gaan wordt de vloeistof van tijd tot tijd gecontroleerd (bijvoorbeeld pH-waarde, kiemgetal, elektrische geleidbaarheid en dergelijke) en indien nodig ververs. Bovendien wordt er regelmatig nieuwe vloeistof bijgevoerd omdat er tijdens het gebruik verliezen optreden (hoofdstuk 2).

De wijze waarop de vloeistof wordt onderhouden is van invloed op de aard en intensiteit van de blootstelling en beïnvloedt daardoor ook de kans op gezondheidseffecten.

De mogelijkheden om de vloeistoffen op goede wijze te onderhouden zijn echter afhankelijk van werkplekinrichting, taakhoud van de werknemer, werkplekorganisatie en voorlichting en instructie van de werknemers, bijvoorbeeld:

- werkplekinrichting: een centraal vloeistofomloopsysteem biedt mogelijkheden om het onderhoud van de vloeistof centraal te regelen hetgeen de kwaliteit van het onderhoud ten goede komt.

Aanwezigheid van een filterinstallatie en een olieafscheider voorkomt verontreiniging van de vloeistof.

Het ontwerp van het vloeistofstelsel kan onder andere een rol spelen bij het onderdrukken van microbiële groei: het vermijden van dode hoeken in het stelsel voorkomt stilstand van de vloeistof.

- taakhoud en werkorganisatie: het zal voor de kwaliteit van het onderhoud van belang zijn of het tot de taak van een metaalbewerker hoort om zelf de vloeistof van de machine te onderhouden of dat het vloeistofonderhoud van meer machines aan een andere werknemer is toebedeeld. Is de werknemer zelf verantwoordelijk voor het onderhoud dan zal het uitmaken of de werknemer een 'eigen' machine heeft of dat hij rouleert over verschillende machines, of er voldoende tijd en gelegenheid is voor een goed onderhoud, of de benodigde hulpmiddelen in de nabijheid van de werkplek aanwezig zijn e.d.
- (veiligheids)beleid van het bedrijf: de voorwaarden voor een goed onderhoud van de vloeistof worden geschapen door het bedrijfsbeleid in deze; het toezicht op de wijze van onderhoud, instructie en voorlichting van werknemers en dergelijke.

Tenslotte zijn ook de werkplekinrichting, taakhoud en werkorganisatie factoren die door het bedrijfsbeleid worden bepaald.

4.3 Factoren die het optreden van gezondheidseffecten bij een bepaalde blootstelling beïnvloeden

Bij een vergelijkbare blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen is de kans op gezondheidseffecten niet altijd even groot: ook de arbeidsomstandigheden en de gevoeligheid van individuele werknemers kan hierop van invloed zijn.

Vooral bij het vóórkomen van contacteczeem speelt het klimaat op de werkplek (temperatuur en vochtigheid) een rol. Een zeer droge omgevingslucht bevordert het uitdrogen van de huid en daarmee de kans op irritatie van de huid. Hoge temperaturen leiden eerder tot transpiratie, hetgeen eveneens de kans op contacteczeem vergroot. De gevoeligheid van individuen voor de verschillende aandoeningen kan sterk verschillen. In de loop van hoofdstuk 3 zijn deze factoren aan de orde gekomen. Personen met een droge, dunne en/of licht gekleurde huid hebben een verhoogde kans op ortho-ergisch contacteczeem en zijn gevoeliger voor contact met waterhoudende vloeistoffen terwijl personen met een sterk behaarde, vette of donkere huid juist meer kans hebben op olie-acne bij contact met zuivere oliën.

Personen met een manifest eczeem of met een verleden waarin dit veelvuldig voorkwam hebben een verhoogde kans om bij contact met metaalbewerkingsvloeistoffen huidaandoeningen te krijgen.

Personen die, op welke wijze dan ook gesensibiliseerd zijn voor verbindingen die in metaalbewerkingsvloeistoffen voorkomen of verbindingen die daaraan chemisch verwant zijn, hebben een verhoogde kans op allergisch contacteczeem. Verder is het mogelijk dat een atopische constitutie een predisponerende factor is voor ortho-ergisch contacteczeem.

4.4 Een kader voor preventieve maatregelen

In de vorige paragrafen zijn factoren genoemd, die het gezondheidsrisico beïnvloeden. Op elk van deze factoren kunnen maatregelen gericht worden ter preventie van gezondheidsschade. De maatregelen dienen aan te geven

- welke componenten vanwege hun gezondheidsrisico bij de productie of bij gebruik vermeden dienen te worden;
- hoe contact met de vloeistof vermeden kan worden;

- op welke wijze de vloeistof onderhouden dient te worden;
- hoe gezondheidseffecten bij blootstelling vermeden kunnen worden.

In dit hoofdstuk komt steeds weer naar voren dat structurele maatregelen ter beperking van de blootstelling veelal ingrijpen op de werkplekinrichting, werkorganisatie en taakhoud. Een verdere beperking van blootstelling kan met behulp van persoonlijke beschermingsmiddelen bereikt worden.

Bij het signaleren en voorkómen van gezondheidseffecten bij een bepaalde blootstelling kan de bedrijfsgezondheidszorg een rol spelen.

Om concrete aanbevelingen voor preventieve maatregelen te kunnen doen is een literatuurstudie alléén onvoldoende en dient eerst aanvullende informatie uit de praktijk te worden verkregen.

Bij de uiteindelijke opstelling van aanbevelingen is het echter nuttig inzicht te hebben in richtlijnen en aanbevelingen die gegeven worden door instanties in het buitenland, producenten van metaalbewerkingsvloeistoffen etc. In het volgende hoofdstuk wordt hieraan aandacht besteed.

5. INVENTARISATIE VAN WETTELIJKE REGELS EN RICHTLIJNEN

In dit hoofdstuk wordt aangegeven welke wettelijke regelingen er ten aanzien van het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen gelden in Nederland en in het buitenland. Daarnaast is een inventarisatie gemaakt van richtlijnen (zonder verplichtend karakter) die door verschillende (al dan niet overheids)instanties zijn opgesteld. Ter inventarisatie van richtlijnen en wettelijke regels in het buitenland zijn de Arbeidsinspecties van Denemarken, Canada, West-Duitsland, Engeland, Finland, Frankrijk, Verenigde Staten en Zweden aangeschreven met het verzoek informatie te verstrekken over de aldaar bestaande richtlijnen met betrekking tot:

- maximaal toelaatbare concentraties van componenten in ongebruikte en gebruikte vloeistoffen (bijvoorbeeld maximum concentraties, combinatie nitriet en aminen, NDELA);
- onderhoud van vloeistoffen (controle en bijstelling met betrekking tot pH-waarde, kiemgetal, verversingsfrequentie);
- persoonlijke hygiëne en persoonlijke beschermingsmiddelen;
- blootstellingsnormen (MAC-waarde voor olienevel en dergelijke);
- handelen in noodsituaties (bijvoorbeeld bij accidentele ingestie);
- vroege opsporing van gezondheidseffecten (periodiek onderzoek, biologische monitoring etc.).

Uit alle landen, behalve Finland werden reacties verkregen. In hoeverre de verkregen informatie van een land geheel volledig is kon in het bestek van deze studie niet nagegaan worden. Het was opvallend dat informatie over het wettelijke kader met betrekking tot arbeidsomstandigheden in het algemeen, in een aantal gevallen geheel ontbrak.

Per land wordt beschreven welke wettelijke regelingen er bestaan (samengevat in tabel 5.1) en welke richtlijnen er bestaan. Aan het einde van dit hoofdstuk wordt per land een overzicht gegeven van de beschikbare publicaties. Sommige publicaties met richtlijnen voor het omgaan met metaalbewerkingsvloeistoffen en met informatie over potentiële gezondheidseffecten hebben duidelijk een doelgroep (werknemers, bedrijf, bedrijfsarts), andere hebben een algemener karakter.

Aangezien vele van de genoemde richtlijnen onderlinge overlap vertonen zijn de richtlijnen niet voor elke publicatie afzonderlijk vermeld, maar wordt aan het eind van het hoofdstuk een opsomming gegeven van alle genoemde richtlijnen.

De aanbevelingen met betrekking tot vermindering van de blootstelling aan schadelijke componenten van metaalbewerkingsvloeistoffen, zijn als volgt gerangschikt: gebruik van vloeistoffen met geringe gezondheidsrisico's, maatregelen ter beperking van het contact en een juiste wijze van onderhoud. Daaropvolgend worden maatregelen genoemd ter preventie of vermindering van gezondheidseffecten bij een bepaalde blootstelling. Aanbevelingen met betrekking tot onderhoud die een erg technisch karakter hebben zijn hier buiten beschouwing gelaten.

Canada

Volgens mededelingen van het Canadian Centre for Occupational Health and Safety gelden er momenteel geen wettelijke verplichtingen of richtlijnen in Canada:

"There are currently no specific standards such as exposure limits or work practices for working with cutting fluids in Canada. As the question of long term health effects becomes clearer standards may be developed".

(schriftelijke mededeling d.d. 13.02.85)

Uit een publicatie van de Environmental Protection Agency (29) blijkt echter dat de Product Safety Branch of the Consumer Standards Directorate in Canada beperkingen heeft gesteld aan de

hoeveelheid nitriet die aanwezig mag zijn in combinatie met ethanol aminen in metaalbewerkingsvloeistoffen (1).

Denemarken

Richtlijnen met betrekking tot metaalbewerkingsvloeistoffen in Denemarken vallen onder de 'Order on Substances and Materials' uitgegeven door het Ministerie van Arbeid (3). Dit is een uitwerking van een aantal artikelen van de 'Working Environment Act'. Het uitgangspunt van deze wet is dat het werken met materialen en stoffen geen risico voor de veiligheid en gezondheid mag vormen. Volgens de 'Order on Substances and Materials' is een bedrijf verplicht een nieuw product en de samenstelling daarvan aan te geven op productinformatieformulieren. Deze informatie wordt verwerkt in een productregistratie. Het is niet duidelijk of er sancties staan op nalatigheid in deze en of aangifte dan ook in de praktijk plaatsvindt. In principe zou de verplichting er echter toe moeten leiden dat de samenstelling van metaalbewerkingsvloeistoffen middels deze productregistratie bekend is bij het Ministerie van Arbeid.

De MAC-waarde voor olienevel is 3 mg/m³ (2).

Daarnaast heeft de Deense Arbeidsinspectie richtlijnen uitgegeven voor de omgang met metaalbewerkingsvloeistoffen (1a). Deze richtlijnen hebben een aanbevelend karakter.

West-Duitsland

Momenteel wordt in Duitsland gewerkt aan een toxicologische evaluatie van snijvloeistoffen en aan het stellen van blootstellingsnormen door de 'Kommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft'.

Ten behoeve van de toxicologisch-arbeidsgeneeskundige verantwoording van MAC-waarden is een zo volledig mogelijke lijst

samengesteld van alle verbindingen die vóór kunnen komen in metaalbewerkingsvloeistoffen (6). Deze zal voortdurend bijgewerkt worden en moet als uitgangspunt dienen voor de evaluatie. Zolang men niet gereed is met de evaluatie bestaan er geen richtlijnen die van overheidswege worden uitgevaardigd. De MAC-waarde voor olienevel (5 mg/m^3) is in 1966 afgeschaft. Vermeldenswaard is de discussie rond het stellen van een nieuwe MAC-waarde zoals die in de 'Kommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe' is gevoerd (5):

"De toxicologische evaluatie van koelsmeerstoffen is afhankelijk van de samenstelling van componenten en van het soort additieven, die afhankelijk van het gebruiksdoel sterk in aantal en concentratie kunnen verschillen. Vaste recepturen bestaan niet. Ook brengt de technische vooruitgang voortdurend nieuwe componenten en samenstellingen met zich mee.

De toxische werking van nevel en damp op het organisme als geheel, maar ook van de vloeistoffen zelf in de zin van toxisch-irritatieve of sensibiliserende werking op de huid, wordt hoofdzakelijk door de additieven veroorzaakt. De minerale oliecomponent is daarom niet representatief voor de werkingspotentiaal. De vroeger voor zuivere minerale olie opgestelde MAC-waarde van 5 mg/m^3 kan dan ook niet op de huidige koelsmeerstoffen toegepast worden, omdat het meestal om qua samenstelling gecompliceerde mengsels van stoffen gaat. De wisselende samenstelling, afhankelijk van het gebruiksdoel, zorgt tegelijkertijd dat een enkele MAC-waarde voor alle typen vloeistoffen niet in het vooruitzicht staat.

Aangezien er geen aangifte bestaat voor additieven (componenten?) van koelsmeerstoffen, is een systematische inventarisatie moeilijk te maken. De commissie beschikt over een lijst, die naar bestaande kennis is samengesteld (Henschler, 1983). Daarin komen verbindingen voor met een bewezen of vermoede acute of chronisch toxische werking (bijvoorbeeld chlooracetamide, N-hydroxymethylchloracetamide) of met carcinogene potentie (bijvoorbeeld reactieproducten van nitriet en alifatische aminen). Bij technisch gebruik van smeerstoffen bestaat de mogelijkheid dat er secundaire vorming van carcinogene of anderszins toxische stoffen optreedt, vooral bij verhitten. De regelmatig bijgewerkte lijst dient behulpzaam

te zijn bij een van geval tot geval op te stellen beoordeling van koelsmeerstoffen en daarop gerichte maatregelen ter bescherming van de gezondheid.

De commissie pakt tevens de toxicologische beoordeling van enkelvoudige additieven en technische mengsels aan, om praktische evaluatie eventueel in de vorm van MAC-waarden voor representatieve groepen voor te stellen".

(uit: Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe, 1984)

De evaluatie van toxiciteit en de daarop gebaseerde normstelling lijkt degelijk aangepakt te worden in Duitsland. Het verdient dan ook aanbeveling de ontwikkelingen in ons buurland te blijven volgen.

Met betrekking tot het onderhoud van vloeistoffen zijn er richtlijnen gegeven door de VDI (Verein Deutsche Ingenieure). Deze richtlijnen (met een technisch karakter) zijn echter vooral opgesteld vanuit technisch-functioneel en minder vanuit gezondheidskundig oogpunt (4).

Engeland

In Engeland bestaan geen wettelijke regels die speciaal gericht zijn op de arbeidsomstandigheden bij het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen. Wel wordt er een MAC-waarde voor olienevel gehanteerd van 5 mg/m^3 en een TGG-waarde van 10 mg/m^3 * (7).

Het Health and Safety Executive heeft richtlijnen uitgegeven met betrekking tot het voorkómen van beroepshuidaandoeningen in het algemeen (8, 9). Het Factory Inspectorate heeft een aantal jaren geleden voorlichtingsmateriaal voor werknemers uitgebracht, maar niet duidelijk is of dit nog in gebruik is (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16).

* TGG = tijdgewogen gemiddelde (over 10 minuten).

De British Society for Social Responsibility in Science heeft een voorlichtingspublicatie samengesteld gericht op werknemers. De publicatie bevat informatie over gezondheidsrisico's van het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen en aanbevelingen voor preventie (17).

Uit correspondentie met het Health and Safety Executive bleek dat een adviserende commissie van dit orgaan momenteel werkt aan een toxicologische evaluatie van snijvloeistoffen (in het bijzonder NDELA) (schriftelijke mededeling d.d. 27.09.84).

Frankrijk

Wettelijke regels met betrekking tot arbeidsomstandigheden in het algemeen zijn vastgelegd in de 'Code du Travail' (18). In arresten, behorend bij bepaalde artikelen, zijn werkzaamheden omschreven, waarop de artikelen betrekking hebben. Voor het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen gelden artikelen met betrekking tot sanitaire voorzieningen (R 232-26), speciale medische zorg (D 241-15) en veiligheid en hygiëne van machines en gereedschappen (R 233-85 t/m 106).

Volgens artikel R 232-26 wordt de aanwezigheid van douchegelegenheden voor werknemers die vuil werk verrichten, waaronder metaalbewerking, verplicht gesteld. Hieraan wordt ook een aantal eisen gesteld. Werknemers die met metaalbewerkingsvloeistoffen werken, hebben volgens artikel D 241-32 recht op extra medische zorg (bijvoorbeeld frequenter periodiek onderzoek). In de artikelen R 233-85 t/m 106, worden algemene regels gegeven voor hygiëne en veiligheid van machines en gereedschap, deze gelden onder meer voor machines voor metaalbewerking (volgens Decret 80-544). Op het niet naleven van de artikelen staan gevangenisstraffen van enkele dagen tot 1 maand.

In de lijst van MAC-waarden komen geen MAC-waarden voor olienevel voor (19).

Het Institut National de Recherche et de Sécurité geeft documentatiebladen uit over specifieke stoffen. Daarin wordt een samenvatting gegeven van de belangrijkste gezondheidsrisico's en worden aanbevelingen gegeven ter preventie van gezondheidsrisico's (20, 21, 22, 23). In dit verband zijn de publicaties over NDELA en over biociden van belang (22, 23).

Verenigde Staten

In de Verenigde Staten vallen wettelijke regelingen met betrekking tot arbeidsomstandigheden onder de Occupational Safety and Health Act. Er zijn geen wettelijke regels die op het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen in het bijzonder gericht zijn. Er zijn echter wel een aantal eisen gesteld aan de samenstelling van metaalbewerkingsvloeistoffen onder de Toxic Substances Control Act door de Environmental Protection Agency (EPA) (zie 29, 30, 31). Onder deze wet is een verbod uitgevaardigd door de EPA op het toevoegen van nitroserende agentia, zoals nitriet, aan de volgende chemische verbindingen die gebruikt worden of kunnen worden in metaalbewerkingsvloeistoffen: verbindingen die algemeen bekend zijn onder de naam

- triethanolaminezout van tricarboxylzuur (verbod geëffectueerd op 23 januari 1984) (29);
- tricarboxylzuur (verbod geëffectueerd op 23 januari 1985) (29);
- triethanolaminezout van een gesubstitueerd organisch zuur (14 juni 1984) (30);
- mengsel van mono- en diamiden van een organisch zuur (20 september 1984) (31).

De chemische formule en naam van deze verbindingen is onder geheimhouding aan de EPA verstrekt.

De fabrikant van deze verbindingen is daarom verplicht om de afnemers van het product schriftelijk van dit verbod op de hoogte te stellen en is tevens verplicht het product te voorzien van een

label waarop eveneens melding wordt gemaakt van het verbod (ten behoeve van de werknemers).

Overtreding van dit verbod door een individu of bedrijf wordt gestraft met een geldboete per overtreding (\$ 25.000). Als redenen voor het uitvaardigen van dit verbod worden genoemd: de mogelijkheid dat de producten worden toegevoegd aan metaalbewerkingsvloeistoffen die nitriet bevatten of dat tijdens gebruik van het product nitriet wordt bijgevoegd; de kans op NDELA-vorming uit de producten in combinatie met nitriet; de carcinogene potentie van NDELA; de resorptie van NDELA door de huid; de onvermijdelijkheid van blootstelling bij metaalbewerking.

De EPA is doende een algemene regel op te stellen om toevoeging van nitriet en nitroserende agentia aan aminehoudende metaalbewerkingsvloeistoffen te verbieden (29). Bovendien wordt overwogen een herformulering van bestaande vloeistoffen te vereisen bijvoorbeeld door beperking van de toegestane hoeveelheid nitriet in combinatie met alkanol amines; het instellen van een maximaal toelaatbare hoeveelheid NDELA in de vloeistoffen of het gebruik van niet-nitroseerbare aminen (29).

Behalve het geëffectueerde verbod op toevoeging van nitriet aan voorgenoemde verbindingen heeft de EPA besloten tot het uitbrengen van een 'Chemical Advisory', dat een informatief karakter draagt, om te waarschuwen voor het risico van nitrosamine vorming bij toevoeging van nitriet aan aminehoudende vloeistoffen (29).

De MAC-waarde, gesteld door de ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) is 5 mg/m^3 (25).

Het NIOSH heeft voor blootstelling aan minerale oliën richtlijnen ter preventie van gezondheidsschade samengesteld (24).

Het NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) heeft in 1976 een publicatie over nitrosaminen in snijvloeistoffen uitgegeven waarin ook aanbevelingen worden gedaan ter preventie

van contact met nitrosaminen (26). In 1971 werd een folder uitgegeven met aanbevelingen voor het werken met metaalbewerkingsvloei-stoffen die speciaal op werknemers is gericht (27).

De richtlijnen, uitgegeven door het National Safety Council omvat-ten zowel aanbevelingen voor werknemers als voor bedrijven (28).

Zweden

In Zweden zijn momenteel nieuwe richtlijnen met betrekking tot metaalbewerkingsvloei-stoffen in voorbereiding bij het National Board of Occupational Safety and Health, ter vervanging van de richtlijnen uit 1978 (32) (schriftelijke mededeling d.d. 20-12-84). De 'Work Environment Act' is het wettelijke kader met betrek-king tot arbeidsomstandigheden in Zweden. Het National Board of Occupational Health heeft de bevoegdheid tot regelgeving om deze wet ten uitvoer te brengen. In 1981 werd de verordening 'Measures to Combat Atmospheric Pollution at the Workplace' van kracht (36). Daarin wordt gesteld dat aanwezigheid van schadelijke stoffen op de werkplek zoveel mogelijk bestreden dient te worden en dat er, wanneer dit niet voldoende is, persoonlijke beschermingsmiddelen ter beschikking gesteld dienen te worden van de werknemers. Er zijn echter geen regels die specifiek betrekking hebben op het werken met metaalbewerkingsvloei-stoffen.

Sinds 1984 geldt een MAC-waarde voor olienevel van 3 mg/m^3 en een maximum toelaatbare piekwaarde van 5 mg/m^3 (33, 34).

Hiernaast zijn de activiteiten van het Work Environment Fund ver-meldenswaard, omdat zij een inventarisatie hebben gemaakt van on-derzoeksbehoeften in het kader van preventie van gezondheidseffec-ten bij blootstelling aan metaalbewerkingsvloei-stoffen (35).

Tabel 5.1. Wettelijke regels met betrekking tot het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen en MAC-waarden

Land	Aard van de wettelijke regel		gebaseerd op
Canada	samenstelling	bepierking hoeveelheid nitriet in combinatie met ethanolaminen	(1)
Denemarken	samenstelling	verplichte product informatie	(3)
	MAC-waarde minerale olienevel	3 mg/m ³	(2)
West-Duitsland	- 1)		(5,6)
Engeland	MAC-waarde olienevel	5 mg/m ³	(7)
	TGG-waarde (10 min.)	10 mg/m ³	
Frankrijk	sanitaire voorzieningen	douches verplicht aanwezig,	(18)
	bedrijfsgezondheidszorg	extra medische zorg verplicht	
	veiligheid en hygiëne van machine en gereedschap	bijv. spatbescherming en afzuiging	
	MAC-waarde olienevel	-	(19)
Verenigde Staten	samenstelling	verbod op toevoegen van nitriet in combinatie met een aantal secundaire en tertiaire aminen	(29,30,31)
	MAC-waarde olienevel	5 mg/m ³	(25)
Zweden	MAC-waarde olienevel	3 mg/m ³	(31)
	piekconcentratie	5 mg/m ³	
Nederland	MAC-waarde olienevel	5 mg/m ³	(34)

1) Nieuwe regels in voorbereiding.

Nederland

Een aantal artikelen uit het Veiligheidsbesluit voor fabrieken en

werkplaatsen 1938 heeft betrekking op het voorkómen van gezondheidsschade tengevolge van blootstelling aan schadelijke vloeistoffen, gassen of dampen. Deze worden hieronder geciteerd (38).

Art. 93. - 1. Het ontstaan en de verspreiding van schadelijke of hinderlijke dampen of gassen of van stof in een werklokaal of in een lokaal, waar werknemers in verband met de eischen van den bedrijfsarbeid moeten verblijven, moet zijn tegengegaan. Waar dit niet of niet in voldoende mate mogelijk is, moeten doeltreffende middelen zijn aangewend tot afvoer van die dampen of gassen of het stof uit het lokaal. In gevallen, waarin door den aard der werkzaamheden afvoer van die dampen of gassen of het stof niet of niet in voldoende mate mogelijk is, moet ten tijde, dat deze werkzaamheden worden verricht, het aantal werknemers, dat zich in het betreffende lokaal moet ophouden, zoo klein mogelijk zijn.

Art. 184. - 1. Indien een der hierna omschreven gevaren zich voordoet, hetzij in een geval waarop het bij of krachtens de paragraaf 11 en de artikelen 180 tot en met 183a bepaalde niet van toepassing is, hetzij in een geval waarin de naleving daarvan niet leidt tot vermindering van dat gevaar, moeten, onverminderd vorenbedoelde bepalingen voor de werknemers die aan dat gevaar blootstaan, de daarbij aangegeven persoonlijke beschermingsmiddelen, in voldoende aantal, beschikbaar zijn en moet ervoor worden gezorgd dat die werknemers die middelen gebruiken:

- a. gevaar van lichamelijke schade ten gevolge van straling: doelmatige beschermingsmiddelen voor de ogen, de huid en andere aan de straling blootgestelde lichaamsdelen;
- b. gevaar van aanraking van de huid door daarop inwerkende of daarin doordringende schadelijke stoffen: doelmatige bedekking van de huid;
- c. gevaar van inademing van giftige, bijtende, schadelijke of hinderlijke dampen, gassen of nevels of van stof: doelmatige adembeschermingsapparaten;
- d. gevaar van besmetting: doelmatige ontsmettingsmiddelen, hand- en armbedekkingen of andere doelmatige middelen ter bescherming van het lichaam;
- e. gevaar van inwerking van schadelijk geluid op het gehoororgaan: doelmatige gehoorbeschermingsmiddelen.

De MAC-waarde voor olienevel die in Nederland wordt gehanteerd is 5 mg/m³ (37). Zeer recent is een voorlichtingsblad uitgebracht door de Arbeidsinspectie over het tegengaan van beroepshuidaandoeningen (39). Richtlijnen, specifiek voor metaalbewerkingsvloei-stoffen, werden een aantal jaren geleden gegeven door het Metaal-instituut/TNO (40, 41).

Richtlijnen in de diverse landen

De richtlijnen zoals die in bovengenoemde publicaties zijn verstrekt, hebben in grote lijnen een overeenkomstige strekking. Uiteraard zijn sommige richtlijnen vollediger/uitgebreider dan andere, maar zelden zijn er tegenstrijdigheden te bespeuren. Behalve de richtlijnen uit het buitenland, zijn ook aanbevelingen in beschouwing genomen, die door grote producenten van metaalbewerkingsvloei-stoffen worden gegeven (Shell, Castrol, Mobil) en de aanbevelingen die in wetenschappelijke publicaties genoemd worden van onderzoek naar gezondheidseffecten.

Hieronder wordt een opsomming gegeven van punten waarop de aanbevelingen zich richten.

Maatregelen ter beperking van blootstelling aan schadelijke componenten

- a. gebruik van vloeistoffen met zo min mogelijk gezondheidsrisico's
- b. het vermijden of verminderen van contact
- c. onderhoud van de vloeistof.

Maatregelen ter voorkoming van gezondheidsschade bij blootstelling

- d. handelen in noodsituaties
- e. medische zorg.

Ad a. Het gebruik van vloeistoffen met zo min mogelijk gezondheidsrisico's.

- Het vermijden van aanschaf van vloeistoffen met componenten die grote kans op gezondheidsschade geven, door gezondheidkundige overwegingen te betrekken bij de keuze van een vloeistof. Het vermijden van vloeistoffen waarin nitrosaminen of waarin tegelijkertijd nitriet en secundaire of tertiaire aminen aanwezig zijn, werd regelmatig expliciet genoemd.
- Vervanging van vloeistoffen die aanleiding geven tot gezondheidsklachten bij gebruik.

Ad b. Het vermijden of verminderen van contact

- Automatisering van het proces.
- Omkasting van machines, aanwezigheid van spatbescherming en afzuiging. Een enkele maal wordt opgemerkt, dat spatbescherming en afzuiging zo geconstrueerd dienen te zijn dat zij het werk niet hinderen, bijvoorbeeld door belemmering van het zicht op de bewerking.
- Beschikbaarheid van persoonlijke beschermingsmiddelen, zoals vloeistofafstotende mouwen en schorten, ademhalingsbescherming en veiligheidsbrillen. Over het gebruik van handschoenen zijn de aanbevelingen niet eenduidig. In het algemeen wordt aanbevolen slechts handschoenen te gebruiken indien het werk het toelaat, omdat zij gemakkelijk tussen bewegende delen van de machine kunnen komen en daardoor een ongevalsrisico vormen. Een ander nadeel is, dat men bij nauwkeurig werk gehinderd wordt door de handschoenen. Vaak wordt erop gewezen dat men moet vermijden dat er vloeistof en/of metaalslijpsel in de handschoenen komt tijdens de bewerking omdat daardoor een tegengesteld effect wordt bereikt (irritatie door voortdurend contact met olie en door de schurende werking van slijpsel). Ook over het nut van

barriercreams lopen de meningen uiteen. De laatste jaren echter wint de opvatting terrein dat barriercreams vaak een slechte bescherming vormen en zelfs (door sensibiliserende stoffen in de creams) huidandoeningen kunnen bevorderen.

Eenmaal werd opgemerkt dat schorten gemaakt dienen te worden van materiaal dat gemakkelijk scheurt, om letsel te voorkomen wanneer een deel van het schort in bewegende delen van de machine terechtkomt.

- Het vermijden van gebruik van vuile handdoeken en poetslappen om de handen aan af te vegen. In samenhang daarmee wordt ook de aanwezigheid van schone handdoeken en poetslappen (bij voorkeur zelfs van wegwerpmateriaal) nabij de werkplek aanbevolen.
- Het vermijden van vuile poetslappen en vuil gereedschap in de werkkleding.
- Regelmatige reiniging van de buitenzijde van de machine, wanneer deze verontreinigd raakt door de vloeistof.
- Frequente verschoning van de werkkleding en grondige reiniging daarvan.
- Regelmatig wassen van de handen met lauw water en zachte zeep om vloeistofophoping in de poriën en ingestie van de vloeistof (roken of eten met bevulde handen) te voorkomen.
- Te allen tijde vermijden de handen te reinigen met oplosmiddelen, schuurzeep en harde borstels.
- Gebruik van verzachtende crème (bijvoorbeeld lanoline) na het wassen van de handen, indien de huid erg droog is.
- Het vermijden van wrijven in de ogen, peuteren in de neus en dergelijke.

- Het laten behandelen van kleine wondjes in de huid door de bedrijfsarts, om het optreden van contacteczeem te vermijden.
- Aanwezigheid van een schone en verzorgde wasinrichting in de nabijheid van de werkplek, met schone handdoeken en geschikte reinigingsmiddelen.
- Aanwezigheid van een schone en verzorgde douchegelegenheid.
- Beschikbaarheid van schone werkkleding en dergelijke.

Ad c. Onderhoud van de vloeistoffen.

Sommige publicaties doen gedetailleerde, technische aanbevelingen, de meeste geven echter aanbevelingen met betrekking tot de volgende algemene punten:

- Regelmatige controle tijdens het gebruik (pH-waarde, kiemgetal, elektrische geleidbaarheid, aanwezigheid van metaalslijpsel en andere verontreinigingen, concentratie van additieven en dergelijke).
- Goede instructie van werknemers die voor het onderhoud verantwoordelijk zijn.
- Instellen van een regelmatig onderhoudsschema.
- Het nauwgezet opvolgen van instructies van de producent of leverancier van de vloeistoffen.
- Verwijdering van metaalslijpsel en lekoliën met behulp van daarvoor geschikte apparatuur.
- Vermijden dat organisch afval in de vloeistof terecht komt.
- Het vermijden van dode hoeken in het vloeistofstelsel, om anaerobe bacteriegroei in stilstaande vloeistof te voorkomen.
- Grondig reinigen van het vloeistofomloopstelsel voordat dit met nieuwe vloeistof wordt gevuld. In verband hiermee wordt vaak vermeld dat de machine zo ontworpen dient te zijn dat alle delen goed bereikbaar zijn.

Ad d. Handelen in noodsituaties.

- Het handelen bij accidentele ingestie van vloeistoffen (al dan niet opwekken van braken, inschakelen van een arts).

ad e. Medische zorg.

- Bijzondere aandacht voor het opsporen van predisponerende factoren bij de aanstellingskeuring (aanwezigheid manifest eczeem, anamnese met acne vulgaris, eczeem of atopie).
- Het geven van speciale adviezen aan individuele werknemers met gezondheidsklachten.
- Bemiddeling bij noodzaak voor (tijdelijke) overplaatsing naar zogenaamd 'droog werk' aan individuen met ernstige gezondheidsklachten.
- Het verrichten van periodiek onderzoek met bijzondere aandacht voor het vóórkomen van huidandoeningen.

Een vrijwel altijd genoemde aanbeveling is de voorlichting van werknemers over gezondheidsrisico's van het werken met metaalwerkingsvloeistoffen en instructie van werknemers met betrekking tot onderhoud, persoonlijke hygiëne, gebruik van persoonlijke beschermingsmiddelen en bedrijfsgezondheidszorg.

Maatregelen die door een bedrijf genomen worden ten aanzien van de hiervoor genoemde punten, zullen ongetwijfeld een zekere bijdrage leveren aan de preventie van gezondheidsschade. Een aantal aanbevelingen draagt echter een zeer algemeen karakter; het zal dan ook in de praktijk niet altijd duidelijk zijn hoe daaraan uitvoering gegeven kan worden.

Voor het doen van meer praktisch gerichte aanbevelingen is het noodzakelijk meer inzicht te verkrijgen in mogelijkheden om middels wijzigingen in werkplekinrichting, taakinhoud en werkgorganisatie de blootstelling te beperken. Om daarnaast ook specifieke

aanbevelingen te kunnen doen gericht op bewerkingen met een relatief groot gezondheidsrisico dient meer inzicht verkregen te worden in de intensiteit en wijze van blootstelling per bewerking en in de gehalten aan schadelijke stoffen die in de huidige vloeistoffen voorkomen.

Publicaties met betrekking tot richtlijnen en wettelijke regels bij hoofdstuk 5.

Canada

- 1) Trade Communique, Cutting oils and fluids. Issue no. 2. febr. 1979. In: ref.nr. 29

Denemarken

- 1a) Arbejdstilsynet Direktoratet Meddelse om retningslinier for anvendelse af køle-smøremidler m.m. samt andre olieprodukter af mineralsk oprindelse (guidelines for working with cutting fluids and other oil products) Meddelse 2/1977
- 2) Arbejdstilsynet Direktoratet Graensevaerdier for stoffer og materialer 1984
- 3) Arbejdstilsynet Direktoratet Order on substances and materials no 540 sept. 1982

West-Duitsland

- 4) VDI (Verein Deutsche Ingenieure) Pflege von Kühlschmierstoffen VDI Richlinie 3397, juli 1981
- 5) Bundesanstalt für Arbeitsschutz Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe Dortmund 1984
- 6) Henschler, D Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxicologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten Verlag-chemie Weinheim 1983

Engeland

- 7) Health and Safety Executive Occupational exposure limits 1984 Guidance note, environmental hygiene/40
- 8) Health and Safety Executive Occupational skin diseases health and safety precautions Guidance note, environmental hygiene/26 HMSO, 1981
- 9) Health and Safety Executive Dermatitis and work: occupational dermatitis Employment medical advisory service 1983
- 10) H.M. Factory Inspectorate Effects of mineral oil on the skin - cautionary notice SHW 397, wall notice
- 11) H.M. Factory Inspectorate Effects of mineral oil on the skin - cautionary notice SHW 397, wall notice
- 12) H.M. Factory Inspectorate Dermatitis - cautionary notice SHW 367, wall notice

- 13) H.M. Factory Inspectorate Industrial dermatitis - precautionary measures Safety, Health and Welfare Booklet nr. 18
- 14) H.M. Factory Inspectorate Industrial dermatitis and the worker Form 2064, leaflet
- 15) H.M. Factory Inspectorate Effects on the skin of mineral oil SHW 295, leaflet
- 16) H.M. Factory Inspectorate Cancer of the skin caused by oil SHW 295 A illustrated, leaflet
- 17) British Society for Social Responsibility in Science Oil: a workers guide to the health hazards and how to fight them Londen 1975

Frankrijk

- 18) Code du Travail Art R 232-12/R 232-14/R 232-26/R 233-85 t/m 106 D 241-15
- 19) INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité Valeurs limites et valeurs indicatives de concentration des agents chimiques dans l'atmosphère des locaux travail Aide-memoire juridique no 7 - Documents pour le médecin du travail no 21-1984
- 20) INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité Fluides de coupe Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle no 16-1978/Documents pour le médecin du travail no 12-1978
- 21) Darrigand, M.C., M.P. Poitou, A. Coirier, M.C. Cavelier Un de infectant pour fluides d'usinage INRS, Note documentaire no 1046-86-77
- 22) Ducos, P., J.C. Limasset, C. Maire, M. Lafontaine, S. Truy, A. Hesbert, M. Lemonnier, M.C. Cavelier. N-Nitrosodiéthanolamine dans les fluides de coupe synthétiques. Evaluation du risque. Mesure envisageable INRS, Note documentaire no 1180-95-79
- 23) Rossmore, H.W. Agents antibactériens pour fluide d'usinage aqueux INRS, Note documentaire no 1390-108-82

Verenigde Staten

- 24) NIOSH/OSHA Occupational Health guidelines for chemical hazards DHHS (NIOSH) Publication no 81-123

- 25) ACGIH Documentation of the threshold limit values Cincinnati, 1980
- 26) NIOSH Current Intelligence Bulletin 15: Nitrosamines in cutting fluids Cincinnati, 1976
- 27) U.S. Department of Health, Education and Welfare/NIOSH, Working with cutting fluids HEW Publ. no (NIOSH) 74-124
- 28) National Safety Council Cutting oils, emulsions, and drawing compounds Data sheet 501, 1977 Revision A
- 29) Environmental Protection Agency. Prohibition of nitrites in metalworking fluids. Fed.Reg. 49 (1984) 2762-73
- 30) Environmental Protection Agency. Triethanolamine salt of a substituted organic acid restrictions on use in metalworking fluids. Fed.Reg. 49 (1984) 24659-69
- 31) Environmental Protection Agency. Mixed mono and diamides of an organic acid restrictions on use in metalworking fluids. Fed.Reg. 49 (1984) 36846-56

Zweden

- 32) Arbetarskyddsstyrelsen Arbete med industriella oljor p8 petroleumbas (work with petroleum base mineral oils Meddelanden 1978:38
- 33) Criteria Group for Occupational Standards (NBOSH) Scientific basis for Swedish occupational standards II Arbete och Hälsa 1982:9
- 34) National Swedish Board of Occupational Safety and Health Occupational Exposure limit values Ordinance AFS 1984:5
- 35) Swedish Work Environment Fund Metalworking fluids Stockholm 1983
- 36) National Board of Occupational Safety and Health, Measures to combat atmospheric pollution at the work place Ordinance AFS 1980:11

Nederland

- 37) Arbeidsinspectie Nationale MAC-lijst 1982/1983 Arbeidsinspectie P-bladen no 145 Voorburg 2.j.
- 38) Veiligheidsbesluit voor fabrieken of werkplaatsen 1938 Art 93, art 159, art 173A, Art 184

- 39) Arbeidsinspectie Het tegengaan van beroepshuidaandoeningen
Arbeidsinspectie P-bladen no 77 Voorburg 1983
- 40) Metaalinstituut/TNO Richtlijnen voor snijvloeistoffen op waterbasis Apeldoorn 2.j.
- 41) Metaalinstituut/TNO Richtlijnen ter onderdrukking van het ontstaan van huidafwijkingen Apeldoorn 2.j.
- 42) Tips voor gebruik van koel- en snijvloeistoffen Metaal en Kunststof 17 (1979) 58

6. CONCLUSIES

In de vorige hoofdstukken is een beeld gegeven van bestaande kennis over gezondheidsrisico's van het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen.

De hoofdstukken 1 en 2 zijn vooral gericht op het geven van inzicht in aard, omvang en intensiteit van de blootstelling aan ongebruikte en gebruikte vloeistoffen. De twee belangrijkste functies van metaalbewerkingsvloeistoffen zijn koeling en smering van werkstuk en gereedschap. In de loop der jaren is een grote diversificatie opgetreden in de samenstelling van de vloeistoffen. Grofweg kan men echter twee typen vloeistof onderscheiden: zuivere oliën en waterhoudende vloeistoffen. Vooral de waterhoudende vloeistoffen bevatten een groot aantal verschillende componenten. Tijdens het gebruik verandert de vloeistof van samenstelling door chemische reacties en/of thermische ontleding van componenten, door microbiële verontreiniging en door contaminatie met werkplaatsvuil, en dergelijke. Dit geheel leidt ertoe dat de aard van blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen zeer complex is en veelal moeilijk is te definiëren.

De blootstelling en intensiteit is voor een deel afhankelijk van het type bewerking waarvoor de vloeistof wordt gebruikt maar ook van vele andere factoren, zoals de viscositeit van de vloeistof, snijsnelheid, vorm van het werkstuk en dergelijke.

Hoofdstuk 3 gaat in op gezondheidsrisico's op korte, middellange en lange termijn, naar type vloeistof en blootstellingsweg en, waar mogelijk, ook per component. Als belangrijkste gezondheidsrisico's komen carcinomateuze aandoeningen (vooralsnog niet met zekerheid vastgesteld bij metaalbewerkers) en contacteczeem naar voren. Conclusies omtrent carcinogeniteit van metaalbewerkings-

vloeistoffen zijn vooral gebaseerd op dierexperimenteel en analytisch-chemisch onderzoek: in zuivere oliën kunnen polycyclische aromatische koolwaterstoffen ontstaan en in waterhoudende vloeistoffen waarin nitriet en secundaire of tertiaire aminen aanwezig zijn is het vóórkomen van nitrosaminen (vooral NDELA) aangetoond. De carcinogeniteit van hoogkokende ($> 350^{\circ}\text{C}$) PAK's is in dierexperimenteel onderzoek aangetoond. Eveneens werd in dierexperimenteel onderzoek aangetoond dat nitrosaminen door de huid heen kunnen dringen en daardoor via huidcontact maar ook door ingestie en inhalatie lever- en neusholtetumoren kunnen veroorzaken.

Epidemiologisch onderzoek geeft aanwijzingen dat de zuivere (ongeraffineerde) oliën die vóór de tweede wereldoorlog veel gebruikt werden, scrotumcarcinoom bij metaalbewerkers konden veroorzaken. Deze onderzoeken laten echter geen conclusies toe over de grootte van de kans op scrotumcarcinoom bij blootstelling. Dit is vooral te wijten aan een gebrek aan gegevens over de blootstelling. Aanwijzingen voor een relatie tussen blootstelling aan zuivere oliën of waterhoudende vloeistoffen en het optreden van carcinomen op andere localisaties kunnen tot nog toe echter niet uit epidemiologisch onderzoek worden verkregen.

Het optreden van contacteczeem is een frequent verschijnsel bij metaalbewerking. Meestal is het contacteczeem van ortho-ergische en soms van allergische oorsprong. Het treedt vooral op bij (huid)contact met waterhoudende vloeistoffen omdat zich daarin vaak irriterende en/of sensibiliserende verbindingen bevinden. Tijdens het gebruik neemt de kans op contacteczeem toe (bijvoorbeeld door metaalslijpsel dat in de vloeistof terecht komt, door het toevoegen van biocide, het ranzig worden van olie etc.).

Andere effecten op middellange termijn op de huid, zoals olie-acne en pigmentveranderingen komen minder frequent voor, onder andere doordat zuivere oliën (die deze aandoeningen voornamelijk veroor-

zaken) tegenwoordig op minder grote schaal worden gebruikt dan waterhoudende vloeistoffen.

De kans op longaandoeningen (longfunctie-afwijkingen en luchtwegklachten) door inhalatie van vloeistofnevel is mogelijk aanwezig, maar niet duidelijk aangetoond in epidemiologisch onderzoek.

Van effecten op korte termijn zoals prikkelingen van de ogen door contact met vloeistofnevel of acute intoxicatie door accidentele ingestie wordt in de literatuur geen melding gemaakt, maar deze kunnen in principe wel optreden in de praktijksituatie.

De in hoofdstuk 4 genoemde factoren die het gezondheidsrisico beïnvloeden, kunnen dienen als aangrijpingspunten voor preventie: het beperken van contact met de vloeistoffen, het gebruiken van vloeistoffen met zo min mogelijk gezondheidsrisico's, goed onderhoud van de vloeistoffen en het voorkómen van gezondheidsschade, wanneer desondanks toch blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen optreedt. Om het optreden van gezondheidsschade op deze wijze te voorkomen of te beperken zijn in de eerste plaats maatregelen nodig ten aanzien van werkplekinrichting, taakinhoud en werkplekorganisatie. Vervolgens kunnen ook persoonlijke beschermingsmiddelen ter beschikking van de werknemers worden gesteld. Het blijkt echter dat de beschrijving van deze invloedsfactoren slechts globaal kan zijn, omdat op vele punten specifieke informatie ontbreekt (bijvoorbeeld de invloed van het type bewerking op het gezondheidsrisico en de invloed van werkorganisatie, taakinhoud en werkplekinrichting op de blootstelling).

Wanneer men nagaat in hoeverre bestaande kennis uit de literatuur inzicht verschaft in aard en omvang van gezondheidsrisico's, onderscheiden naar type vloeistof en samenstelling, blootstellingsweg, dan kan een aantal leemtes in bestaande kennis worden gesignaleerd.

- 1) Aard en omvang van de blootstelling aan metaalbewerkingsvloeistoffen in Nederland.
 - Over het aantal blootgestelde werknemers in Nederland en de bewerkingen waarbij zij blootgesteld worden zijn slechts schattingen te maken, maar betrouwbare cijfers vooral van kleinere bedrijven (minder dan 10 werknemers) ontbreken.
 - Omdat de samenstelling van de verschillende merken veelal onbekend en zeer moeilijk te achterhalen is en omdat het marktaandeel per merk onbekend is, is niet bekend welke componenten een substantiële bijdrage kunnen leveren aan de blootstelling van werknemers in Nederland.
 - Het is niet bekend welke van de in hoofdstuk 2 genoemde componenten ook werkelijk gevormd worden tijdens gebruik van de vloeistoffen en in welke concentraties zij vóórkomen. Er is geen inzicht in de blootstelling aan nitrosaminen (zoals NDELA), PAK's, gechloreerde koolwaterstoffen, acroleïne en dergelijke. Evenmin is bekend óf en in welke concentratie deze stoffen voorkomen in vloeistofniveau.
- 2) De relatie tussen blootstelling aan de verschillende vloeistoffen (en componenten) en het optreden van gezondheidseffecten.
 - Er is onvoldoende inzicht in de mate waarin gezondheidseffecten vóórkomen in Nederland tengevolge van het werken met metaalbewerkingsvloeistoffen.
 - Beschikbare resultaten van epidemiologisch onderzoek verschaffen onvoldoende inzicht in de kans op carcinoma-teuze aandoeningen bij het werken met diverse typen metaalbewerkingsvloeistoffen.
 - Er is een gebrek aan epidemiologisch onderzoek naar de relatie tussen blootstelling aan irriterende en/of

sensibiliserende verbindingen in metaalbewerkingsvloei-
stoffen en het optreden van contacteczeem bij metaalbe-
werkers, alsmede de factoren die hierop van invloed
zijn.

- Van een groot aantal mogelijke componenten van metaalbe-
werkingsvloeistoffen is geen toxicologische evaluatie
mogelijk door gebrek aan toxiciteitsonderzoek.

3) Factoren die van invloed zijn op de blootstelling.

- Er zijn geen systematische gegevens over de intensiteit
van de blootstelling (mate van huidcontact, mate van
verneveling) naar verschillende typen bewerkingen.
- Er is geen systematische informatie over de wijze waarop
werkplekinrichting, taakinhoud en werkorganisatie de
blootstelling beïnvloeden.

BIJLAGEN

Bijlage 1. Aan snijvloeistoffen te stellen eisen

Bij snijvloeistoffen is sprake van een breed spectrum van eisen die uit de gebruiksomstandigheden voortvloeien. De volgende criteria, niet noodzakelijkerwijs in rangorde van prioriteit, spelen een rol:

- verbetering van produktiviteit van het proces
- optimalisering van gebruiksduur van het gereedschap
- optimaliseren van spaanvorm en spaanafloop
- verhinderen van lasverschijnselen tussen spaan en spaanvlak van het gereedschap in de contactzone
- minimaliseren van de benodigde snijkrachten en van het benodigde vermogen voor de bewerking
- optimaliseren van de oppervlaktekwaliteit
- optimaliseren van de spaanafvoer van het gereedschap
- minimaliseren van uitsleep aan spanen en werkstukken
- universaliteit ten aanzien van de toepasbaarheid bij een zo groot mogelijk spectrum van processen en werkstukmaterialen
- minimalisering van aantasting van afdichtingen in machines, smeeroliën op machine-onderdelen (met name de leibaansmering) en de gebruikte verven
- voorkómen van corrosie op werkstukken en machines
- minimalisering van de schuimvorming
- minimalisering van verdampingsverliezen
- weerstand tegen aantasting door een breed scala van elders in gebruik zijnde bedrijfsstoffen (oliën, hydraulische vloeistoffen, ontvettingsmiddelen, schoonmaakmiddelen, etc.)
- weerstand tegen aantasting door contaminanten als werkplaatsvuil, rookwaren, etensresten
- afwezigheid van als onaangenaam te ervaren geur (dikwijls zeer subjectief)
- afwezigheid van als onaangenaam te ervaren kleur (subjectief!) c.q. van een kleur die verward kan worden met kleuren van andere bedrijfsvloeistoffen
- minimalisering van de bedrijfskosten (aanschaf, onderhoud, vernietiging)

- afwezigheid van voor de gezondheid schadelijke componenten in de vers aangemaakte vloeistof en van in het gebruik ontstane kraak- en/of degeneratie-produkten.
- voor waterhoudende snijvloeistoffen: optimale mengbaarheid en stabiliteit, ongeacht het te gebruiken water en/of de waterhardheid

Bijlage 2. Classificatie van snijvloeistoffen voor de metaalbewerking

Bron: American Society of Testing Materials (ASTM);

Zie : Ackerman (7), literatuur bij hoofdstuk 1

I OLIEN EN VLOEISTOFFEN OP OLIEBASIS

A Minerale oliën - zonder additieven

B Vette oliën (dierlijke en/of plantaardige oliën)

- B.1 zonder additieven
- B.2 met chloorverbindingen
- B.3 met zwavelverbindingen
- B.4 combinaties van B.2 en B.3

C Minerale oliën - met additieven

- C.1 mengsels van minerale en vette oliën (A + B)
- C.2 minerale oliën met chloor en/of zwavel
- C.3 minerale oliën met gesulfoneerde vetten en/of zwavelverbindingen
- C.4 minerale oliën met gechlloreerde vetten en/of chloorverbindingen
- C.5 minerale oliën met sulfo-gechlloreerde vetten en/of sulfo-chloorverbindingen
- C.6 combinaties van C.3 en C.4
- C.7 minerale oliën en/of vette oliën met stikstof- en/of fosforverbindingen en/of addities van vaste smeermiddelen

II WATERHOUDENDE EMULSIES EN DISPERSIES

A Olie-in-water-emulsies

- A.1 emulsies van minerale oliën (groep I.A)
- A.2 emulsies van minerale en vette oliën uit groepen I.B.1 of I.C.1
- A.3 emulsies voor toepassing onder hoge drukken, mengsels van groepen I.C.2 t/m I.C.7

B Water-in-olie-emulsies

- B.1 emulsies van oliën uit groep I.A
- B.2 emulsies van minerale en vette oliën uit groepen I.B.1 of I.C.1
- B.3 emulsies voor toepassing onder hoge drukken, mengsels van groepen I.C.2 t/m I.C.7

C Kolloïdale emulsies

- C.1 normale emulsies uit groep I.A
- C.2 vette emulsies uit groepen I.B.1 en I.C.1
- C.3 emulsies voor hoge drukken, groepen I.C.2 t/m I.C.7

D Dispersies

- D.1 dispersies van vloeibare smeermiddelen uit klasse I
- D.2 dispersies van vaste smeermiddelen uit klasse IV (hieronder)

III CHEMISCHE OPLOSSINGEN (ECHTE EN KOLLOIDALE OPLOSSINGEN)

- A Van organische aard: Oplossingen van organische stoffen die heldere transparante vloeistoffen geven

- B Van anorganische aard: Echte oplossingen van grotendeels of geheel anorganische stoffen. Binnen deze groep kan een indeling naar oppervlaktetenspanning worden doorgevoerd

- C Mengsels van organische en anorganische aard

IV VASTE SMEERMIDDELEN

A Poedervormige smeermiddelen

- A.1 Kristallijn: grafiet, loodsulfaat, mica, molybdeendisulfide, talk, calciumoxyde, calciumcarbonaat, zinkoxyde, zinksulfaat, cadmiumsulfide
- A.2 Polymeren : polyethyleen, PTFE
- A.3 Amorf : zepen, wassoorten
- A.4 Mengsels : A.1 t/m A.3

B Keramische materialen

B.1 Boraten

B.2 Glassoorten

B.3 Fosfaten

C Vetten en pasta's

D Droge smeerfilms

D.1 mechanisch aangebracht

D.2 chemisch aangebracht

D.3 in de vorm van harsen

V DIVERSEN

A Gechloreerde (organische) stoffen - zonder olie

B Gesulfoneerde (organische) stoffen - zonder olie

C Combinaties van A en B

D Organische materialen, niet eerder genoemd:

D.1 Alcoholen

D.2 Glycolen

D.3 Esters

D.4 Stikstofverbindingen

**Bijlage 3. Hoofd- en subgroepen van verbindingen die vóór kunnen komen in metaal-
bewerkingsvloeistoffen naar type olie**

komponenten	komen voor in	
	zuivere oliën	waterhoudende vloeistoffen
I <u>Minerale oliën:</u>	++	+
paraffinen		
naftenen		
aromaten		
II <u>Polaire additieven:</u>	+	
palm-, soja-, raap-, spekolie		
talk		
oliezuren		
synthetische esters		
vetzuuramiden		
methylpropanesters		
III <u>Hoge druk additieven:</u>	+	(+)
chloorparaffinen		
zwavel + alkylsulfiden		
fosforverbindingen		
- zinkdialkyldithiofosfaat		
- tricresylfosfaat		
polyalkyleenglycolen		
organische vaste smeerstoffen:		
- polyethyleen		
- wassen		
- zepen		
anorganische vaste smeerstoffen:		
- grafiet		
- molybdeensulfide		
- zinksulfide		
- cadmiumchloride		
- boorzuur		
- carbonaten		
- silicaten		
- chromaten		

	zuivere oliën	waterhoudende vloeistoffen
IV <u>Corrosieremmers:</u>	-	+
bichromaten		
sulfonaten		
Na-, Ba-, Mg-zouten		
carbonsuren		
nafteenzuren		
geoxydeerde paraffinen		
natriumnitriet		
triethanolamine		
p-tert. butyl benzoëzuur		
carbonsuren		
N-alkylsarkoside		
sulfonamidocarbonzuren		
boorzuuramiden		
boorzuresters		
natriummolybdaat		
V <u>Corrosieremmers voor HD-add:</u>	+	(+)
benzotriazolen		
aminen		
basische metaalsulfonaten		
geëpoxydeerde vetzsuresters		
mercaptobenzothiazool		
VI <u>Emulgatoren:</u>	-	+
zouten van sulfonzuren		
zouten van carbonzuren		
zout van fosforzsuresters		
sarkosinen		
sarkonen vetaminen		
alkylimidazoline-zouten		

polyglycolesters van:

- alcoholen
- fenolen
- vetzuren
- vetaminen
- colophonium

VII Biociden:1

(+)

+

fenolen en cresolen:

- o-fenylfenol (2c,11f,16a,20a,2a)
- 2,3,5-trichloorfenol (2b,2d,20a)
- 2,3,4,6-tetrachloorfenol (2e)
- pentachloorfenol (2e,11g)
- 3-methyl-4-chloorfenol (11d)
- difenyl (16a)
- cyclohexylfenol (16a)
- dichlorofeen (11e,12a?)

formaldehyde-donoren:

- hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)-s-triazine (6b,7c,8a,10a,14a,15b,15f,16b)
- 1-(3-chloorallyl)-3,4,7-triaza-1-azonia-adamantaan (2f,2g,11a)
- 2,2-dibroom-3-nitrilopropionamide (2h)
- tris(hydroxymethyl)nitromethaan (5e)
- 2-broom-2-nitropropaandiol (8b)
- chloormethyl acylaminomethanol (6a,11c)
- aminoacetal (15a,15c)
- tetrahydro-3,5-dimethyl-2H-1,3,5-thiadizine-2-thion (18a)
- benzyhemiformal (11b)

derivaten v. isothiazolin-3-on
(6d):

- benzisothiazolin-3-on (4a)
- 5-chloor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (9a)
- 2-methyl-4-isothiazolin-3-on (9a)

diversen:

- dimethyldithiocarbamaat (Na-,K-) (1a,10b)
- ethyleendiamine (4a)

	zuivere oliën	waterhoudende vloeistoffen
- 6-acetoxy-2,4-dimethyl-m-dioxaan (3a)		
- 4-(2-nitrobutyl)morfoline (5a)		
- 4,4-(2-ethyl-2-nitrotrimethyleen) dimorfoline (5a)		
- methyleenbisthiocynaat (13a, 13b, 18b)		
- mercaptobenzothiazol (Na-) (11b)		
- pyridinethiol-1-oxide (Zn-, Na-) (7a, 7b)		
- 5-ethyl-1-aza-3,7 dioxabicyclo-3,3, 0-octaan (5c)		
- methyleenbis(5-methyl-oxazolidine) (N,N-) (6c)		
- laurylisoquinoline (Br) (8c)		
- N-alkyl-dimethylbenzylammoniumchloride (8d)		
- N-(2-hydroxy) propylaminomethanol (11i)		
- benzalkoniumchloride (17a)		
- N-(1-fenyl-2 nitropropyl)-piperazine (18c)		
- glutaraldehyde (19a)		
- hydroxymethylnitromethaan		
- quaternaire ammoniumverbindingen		
VIII Diversen:		
kleurstoffen		
- fenolftaleïne		
- metaalcomplexen		
- monoazokleurstoffen		
anti-schuimmiddelen		
- siliconen		
geur		
- perubalsem		
- denneappelolie		
- nitrosaminen (NDELA)		
IX Verontreinigingen na gebruik:	+	+
metaaldeeltjes		
- chroom		
- cobalt		
- nikkel		
nitrosaminen (NDELA)	-	+
bacteriën	-	+

¹ De nummers tussen haakjes verwijzen naar de nummers in bijlage 4, waar deze stoffen naar merk zijn gerangschikt.

Bijlage 4. Biociden die voor kunnen komen in metaalbewerkingsvloeistoffen

PRODUCENT	MERKNAAM	CHEMISCHE SAMENSTELLING	GEBRUIKSKONCENTR. %	GROEP
la Buckman Lab.	Busan 85	kaliom dimethyl dithiocarbamaat 50% ²	0,03-0,2 ²	
2a Dow Chemical**	Dowicide A	natrium o-fenylfenolaat 97% ^{1,2}	0,1-0,15 ²	fenol
2b **	Dowicide B	2,4,5 - trichloofenol 85% ¹		fenol
2c	Dowicide 1	O-fenylfenol 98% ²	0,1-0,15 ²	fenol
2d	Dowicide 2	2,4,5 - trichloofenol 85% ²		fenol
2e	Dowicide 6	2,3,4,6 - tetrachloofenol 82% ² pentachloofenol 18%		fenol
2f	Dowicil 75	1-(3-chloroallyl)-3,4,7-triaza-1- ² azonia-adamantaanchloride (67,5% Na-bicarbonaat stabilisator)	0,015-0,2 ²	formaldehydedonor
2g **	Dowicil 100	1-(3-chloroallyl)-3,5,7-triaza-1- ¹ azonia-adamantaan		formaldehydedonor
2h *	Dow Antimicrobial XD-serie	2,2-dibromo-3-nitriopropionamide ¹ (BENPA) in verschillende percentages opgelost in polyethyleenglycol	0,02-0,04 ² dagelijks	
2i	Tuasal 85	3,4',5'-tribroomsalicylanilide 76-88% ⁵ 3,5'-dibroomsalicylanilide 12-24%		
3a Givaudan Corp.	Givgard DXN	6-acetoxy-2,4-dimethyl-m-dioxaan 10% ²	0,05-0,02 ²	

4a	ICI Uh.St.Inc.	Proxel CR1	1,2-benzisothiazolin-3-one 30-35% ² ethyleendiamine 24%	0,001-0,06 ²	
5a	IMC Chem Group*	Bioban P-1487	4-(2-nitrobutyl) morfoline 70% ^{1,2} 4,4-(2-ethyl-2-nitrotrimethyleen) dimorfoline 20%	0,01-0,3 ²	
5b *		Bioban CS-1135	?		
5c		Bioban CS-1246	5-ethyl-1-aza-3,7-dioxabicyclo-3,3,0-octaan		
5d*		Bioban CS-1247 Bioban CS-1248	mengsel van CSL246 en CS1487		
5e *		Tris Nitro	tris(hydroxymethyl)nitromethaan ¹	0,2 water ² 0,1 als poeder	formaldehydedonor
6a	Lehn & Fink Schülke & Mayr*	Grotan HD ₂	2-chloro-N-(hydroxymethyl)acetamide 39% ² natriumtetraboraat 41% kaliumjodide 0,39%	0,1-0,15 ²	formaldehydedonor
6b *		Grotan BK	hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)- s-triazine 78% ^{1,2}	0,15 ²	
6c *		Grotan OK	N,N-methyleen-bis-(5 methyl-oxazolidine) ¹		
6d *		Grotan TK2	O-formaline en derivaten van isothiazolinon ¹		
7a	Olin Corp.*	Zinc Oxadine	zink 2-pyridinethiol-1-oxide ² (poeder 95%, waterig 48%)	0,0075 ²	

7b *	Sodium Omadine	natrium-2-pyridinethiol-1-oxide ² poeder 90% waterig 40%	0,0025-0,015 ²	formaldehydedonor
7c	Triadine 10	hexahydro-3,5-tris (2-hydroxyethyl)- ² s-triazine 63,6% natrium-2-pyridinethiol-1-oxide 6,4%	0,07 (synth.vl) ² 0,1 (oliën vl.)	formaldehydedonor
8a	Onyx-Millmaster	hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)- ² s-triazine 78% 2-broom-2-nitropropan-1,3 diol	0,15 ²	formaldehydedonor
8b	Onyxide 500	2-broom-2-nitropropan-1,3 diol		formaldehydedonor
8c	Isothan Q15	laurylisoquinoliniumbromide 20% ²		formaldehydedonor
8d	BTC 2125	N-alkyldimethylbenzyl-ammonium- chloride 25% ²		formaldehydedonor
9a	Rotim & Haas ^o	5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one 8,6% ² 2-methyl-4-isothiazolin-3-on 2,6%	0,0025-0,0125 ²	formaldehydedonor
10a	Van der Bilt* USA	hexahydro-1,3,5-triethyl-s-triazine 95% ²	0,05-1,10 ²	formaldehydedonor
10b	Vancide 51	natriumdimeethyldithiocarbamaat 27,6% ² natriumdimercaptobenzothiazool 2,4%	4% in water ² bactericide 2% in water- fungicide	formaldehydedonor
11a	Bayer-chemie	1-(3-chloroallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia- adamantaan-chloride benzylhemiformal	-	formaldehydedonor
11b *	Preventol D ₂	benzyl hemiformal ²	-	formaldehydedonor

11c *	Preventol D ₃	chloor methylacylamino methanol	-	formaldehydedonor
11d *	Preventol CMK, CMK-Na	3-methyl-4-chloorfenol (= p-chloor-m-cresol) en zijn Na-zout ¹	-	fenol
11e *	Preventol GD	(2,2'-dihydroxy-5,5'-dichloor)-difenylmethaan = dichlorofoeen	-	fenol?
11f *	Preventol O extra ON extra	2-fenylfenol of Na-zout van 2-fenylfenol ¹	-	fenol
11g *	Preventol P, PN, PNP	pentachloorfenol ¹	-	fenol
11h *	Preventol L	'fenolen' ¹	-	fenol
11i *	Preventol VP-OC- 3011	N-(2-hydroxypropyl)amino-methanol ¹	-	
12a	British Drug*	Panacide	-	
13a	Tenneco* Organics	Methylene Bis Thiocyanate	-	
13b *	Slimicide A, MC	methyleenbisthiocyanaat ¹ methyleenbisthiocyanaat ¹	-	
14a	ABM-Chemicals*	Glokill 77	-	formaldehydedonor
		hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)- s-triazine ¹		

14b *	Glokil 80	'blend of substituted nitrogen heterocyclic compounds' ¹	-	formaldehydedonor (Fiedler)
15a Bode*	Bakzid	cyclisch aminoacetal ¹	-	formaldehydedonor
15b *	Bakzid 80	combinatie van hexahydro-triazinederivaten ¹	-	formaldehydedonor
15c	Bakzid P	aminoacetaten, cyclisch en organisch aminozuur	-	formaldehydedonor
15d *	Bodoxin	?	-	formaldehydedonor
15e *	Cinon	"Monocyclisches Aminoal" ¹	-	formaldehydedonor
15f *	Di Baktolan 34	gechloreerde hydroxyfenylverbindingen ¹	-	formaldehydedonor
15g *	Di Baktolan 34 BF	combinatie van fenolen ¹	-	fenol
16a Coalite Oils*	Cotane	2-fenylfenol 70%; difenyl 7% ¹ 2-cyclohexylfenol 3%	-	fenol
16b *	HST-2 Preservative	hexahydro-1,3,5-triethyl-s-triazine ¹	-	formaldehydedonor
17a Kema Nord*	Querton KBCL 50	benzalkonium chloride ¹	-	
17b *	Querton IL49	"quaternaire ammoniumverbindingen" ¹	-	
18a Chemviron*	Chemviron D3T-H/D3T	tetrahydro-3,5-dimethyl-2H- ¹ 1,3,5-thiadiazine-2-thione	-	formaldehydedonor
18b *	Chemviron T-9	methyleenbisthiocynaat ¹	-	

18c *	Chemviron I-25	N-(1-fenyl-2-nitropropyl)- ¹	-
19a	Union Carbide*	UCARBIDE 225/250	glutaraldehyde ¹
20a	DOALL-USA*	SOC	Na-O-fenylfenolaat en Na-2,4,5-trichloor-fenolaat ¹ Na-zout van ethyleendiaminotetra-azijnzuur ¹
21a	Cetema*	Organomet	mengsel van boraten, tensiden ⁴
		Oredot	en organische koperverbindingen

* In Nederland geleverd volgens TNO, 1981

** Vroeger in Nederland geleverd volgens TNO, 1981

1 Samenstelling afkomstig van TNO, 1981


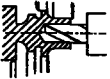




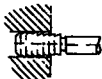

2 Samenstelling afkomstig uit Rossmore, 1982

3 Samenstelling afkomstig uit Robertson, 1982

4 Samenstelling afkomstig uit fabrikant rechtstreeks

5 Samenstelling afkomstig uit Smith, 1970.

Bijlage 5. TOEPASSINGSGBIEDEN VAN SNIJVLOEISTOFFEN Naar: BARTZ [45]

Bearbeitungs- vorgang	Weiche Stähle; Stähle mit nied- rigem C-Gehalt	Stähle mit hohem C-Gehalt Legierte Stähle	Nickelstähle; rostfreie Stähle	Titan	Aluminium- Legierungen	Kupfer- Legierungen
Drehen 	Emulsionen Lösungen, EP-Wirkstoffe Chlorierte Fettöle Geschwefelte Fettöle	Emulsionen EP-Emulsionen Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle	Emulsionen mit geschwefelten, chlorierten Fettölen EP-Öle, S-Cl EP-Öle, S	Geschwefelte Fettöle	Emulsionen Fettöle EP-Öle, Cl Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle	Emulsionen EP-Emulsionen Fettöle Chlorierte Fettöle
Automatendrehen 	Chlorierte Fettöle Geschwefelte Fettöle EP-Öle, S-Cl	Chlorierte Fettöle EP-Emulsionen EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle	EP-Emulsionen Lösungen, EP-Wirkstoffe Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl EP-Öle, S	Geschwefelte Fettöle	Lösungen, EP-Wirkstoffe Fettöle EP-Öle, Cl Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl EP-Öle, S	Fettöle Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle EP-Öle, Cl
Fräsen 	Emulsionen Lösungen, EP-Wirkstoffe Geschwefelte Fettöle	Emulsionen EP-Emulsionen EP-Lösungen Geschwefelte Fettöle	Emulsionen Geschwefelte, chlorierte Fett- öl-Emulsionen EP-Lösungen EP-Öle, S-Cl EP-Öle, S	Geschwefelte Fettöle	Emulsionen EP-Lösungen Fettöle EP-Öle, Cl EP-Öle, S-Cl	Emulsionen EP-Lösungen Fettöle EP-Öle, S-Cl
Bohren 	Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl EP-Öle, S Geschwefelte Fettöle	EP-Öle, S-Cl EP-Öle, S Geschwefelte Fettöle	Chlorierte Fettöle Geschwefelte Fettöle	Geschwefelte Fettöle	Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle	Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle
Schleifen 	Emulsionen EP-Lösungen Geschwefelte Fettöle EP-Öle, S-Cl	Emulsionen EP-Lösungen Geschwefelte Fettöle EP-Öle, S-Cl	Emulsionen EP-Lösungen EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle	Geschwefelte Fettöle	Emulsionen	Emulsionen
Gewindeschneiden 	Geschwefelte, chlorierte Fett- öl-Emulsionen Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl	Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle	EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle	Geschwefelte Fettöle	EP-Öle, Cl Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl	Fettöle Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl
Räumen 	Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle	Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle	Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle Andere	Geschwefelte Fettöle	Emulsionen EP-Öle, Cl Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Andere	Emulsionen Geschwefelte, chlorierte Fett- öl-Emulsionen Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl
Zahnradfräsen 	Geschwefelte chlorierte Fett- öl-Emulsionen Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle	EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle Chlorierte Fettöle - -	EP-Öle, S-Cl Geschwefelte Fettöle Andere	Geschwefelte Fettöle	Geschwefelte, chlorierte Fett- öl-Emulsionen EP-Öle, Cl Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Andere	Geschwefelte, chlorierte Fett- öl-Emulsionen Fettöle Chlorierte Fettöle EP-Öle, S-Cl Andere

Bijlage 6. Criteria voor de keuze van snijvloeistoffen

Factoren die bij de keuze een rol (kunnen) spelen zijn hieronder, in groepen ingedeeld, kort samengevat. Uitvoerige beschouwingen terzake komen door de gehele literatuur voor (zie o.a. Eckhardt (47), literatuur hoofdstuk 1)

1 BEWERKINGSTECHNISCHE ASPECTEN

1.1 Verspaning

Aard bewerking - Aard gereedschapsmateriaal - Aard snijmateriaal - Bewerkingscondities

1.2 Spanloze bewerkingen

zie onder 1.1

1.3 Werkstukwaliteit

Maatnauwkeurigheid - Vormnauwkeurigheid - Oppervlaktekwaliteit - Ruwheid - Aantasting (corrosie) van oppervlak - Besmetting van oppervlak door componenten uit vloeistof (bijv.: zwavel en chloor)

1.4 Gereedschapsmachine

Enkel/serie/massaproductie - Speciale/universele machine - Reiniging/onderhoud machine - Aantasting van afdichtingen - Aantasting van verfsystemen

1.5 Vloeistofomloopsystemen (circuits)

Lokale of centrale vloeistofsystemen - Aard en grootte van systemen - Gebruikte materialen in constructie van systemen

2 ECONOMISCHE ASPECTEN

2.1 Productiviteit

Prestaties/opbrengst van bewerkingsproces - Minimaliseren van uitval - Minimaliseren van stilstandtijden

2.2 Bedrijfskosten

Gereedschapskosten - Produktkosten - Kosten van vloeistoffen - kosten onderhoud van vloeistoffen - Suppletiekosten - Controlekosten - Onderhoudskosten van machines - Vervangings-

kosten bij verversing of wisseling van reservoirinhoud -
Vernietigingskosten van afgewerkte vloeistoffen

3 GEZONDHEIDSTECHNISCHE ASPECTEN

Garanties van fabrikanten - Ervaringen in gebruik - Reputatie van vloeistoffen - Nevelvorming - Milieutechnische aspecten

4 SPECTRUM VAN VLOEISTOFFEN WAARUIT KAN WORDEN GEKOZEN

4.1 Aanbevelingen van fabrikanten van machines

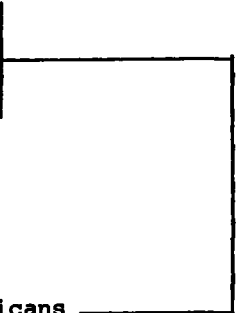
Voorschriften ten aanzien van te gebruiken vloeistoffen, bij veronachtzaming waarvan garanties vervallen - Aanbevelingen van fabrikanten - Vrije keuze

4.2 Fabrikanten/leveranciers van vloeistoffen

Breed of smal spectrum van aangeboden soorten vloeistoffen - Reputatie van fabrikant/leverancier - Bereidheid en capaciteit ten aanzien van serviceverlening door fabrikant/leverancier - Indruk c.q. ervaringen ten aanzien van aanwezige know-how - Commerciële reputatie van leverancier

Bijlage 7. Micro-organismen die veelvuldig in waterhoudende snijvloeistoffen zijn aan te treffen. Verkort naar Purkiss (29), zie literatuur hoofdstuk 2

Escherichia Coli
Klebsiella pneumonia
Paracolabactrum spp.
Proteus vulgaris
Pseudomonas aeruginosa
Pseudomonas oleovorans
Pseudomonas fluorescens
Salmonella typhosa
Staphylococcus aureus
Nocardia
Streptomyces
Vibrio cuneata
Desulphovibrio desulphuricans
Desulphotomaculum spp.
Azotobacter
Achromobacter
Flavobacterium
Actinomycetes
Botrytis
Streptococcus faecalis



zeer frequente
combinatie

Schimmels) meer voorkomend bij "synthetische" vloeistoffen
Gisten) aangemaakt met zacht water (30).

Wanneer bacteria prominent zijn, zijn er veelal weinig schimmels in de vloeistof en omgekeerd.

Bijlage 8. Kans op huidandoeningen bij blootstelling aan componenten van metaalbewerkingsvloeistoffen

	ortho- ergisch eczeem	allergisch eczeem	olie- of chloor- acne	pigmentver- anderingen
I <u>Minerale oliën:</u>	+	±	+	+
paraffinen				
naftenen				
aromaten				
II <u>Polaire additieven:</u>				
palm-, soja-, raap-, spekolie	+		+	
talk				
oliezuren				
synthetische esters				
vetzuuramiden				
methylpropanesters				
III <u>Hoge druk additieven:</u>				
chloorparaffinen	+			+
zwavel + alkylsulfiden	+			
fosforverbindingen				
- zinkdialkyldithiofosfaat				
- tricresylfosfaat	+	+		
polyalkyleenglycolen				
organische vaste smeerstoffen:				
- polyethyleen				
- wassen				
- zepen	+			
anorganische vaste smeerstoffen:				
- grafiet				
- molybdeensulfide		±		
- zinksulfide				
- cadmiumchloride				
- boorzuur				
- carbonaten				
- silicaten				
- chromaten		+		

	ortho- ergisch eczeem	allergisch eczeem	olie- of chloor- acne	pigmentver- anderingen
IV <u>Corrossieremmers:</u>				
bichromaten		+		
sulfonaten				
Na-, Ba-, Mg-zouten				
carbonzuren				
nafteenzuren				
geoxydeerde paraffinen				
natriumnitriet				
triethanolamine		+		
p-tert. butyl benzoëzuur		+		+
4-tert-butylcatechol				+
carbonzuren				
N-alkylsarkoside				
sulfonamidocarbonzuren				
boorzuuramiden				
boorzuuresters				
natriummolybdaat				
V <u>Corrosieremmers voor HD-add:</u>				
benzotriazolen				
aminen				
basische metaalsulfonaten				
geëpoxydeerde vetzuuresters				
mercaptobenzothiazool		+		
VI <u>Emulgatoren:</u>				
zouten van sulfonzuren				
zouten van carbonzuren				
zout van fosforzuuresters				
sarkosinen				
sarkosinen vetaminen				
alkylimidazoline-zouten				

	ortho- ergisch eczeem	allergisch eczeem	olie- of chloor- acne	pigmentver- anderingen
polyglycolesters van:				
- alcoholen				
- fenolen				
- vetzuren				
- vetaminen				
- colophonium		+		
VII Biociden:				
fenolen en cresolen:	+			
- o-fenylfenol		+		+
- 2,3,5-trichloorfenol				
- 2,3,4,6 tetrachloorfenol				
- pentachloorfenol				
- 3-methyl-4-chloorfenol				
- difenyl				
- cyclohexylfenol				
- dichlorofeen				
formaldehyde-donoren	+	+		
- hexahydro-1,3,5-tris(2- hydroxyethyl)-s-triazine				
- 1-(3-chloorallyl)-3,4,7- triazia-1-azonia adamantaan				
- 2,2-dibroom-3-nitrilo propionamide				
- tris(hydroxymethyl)- nitromethaan				
- 2-broom, 2-nitropropan- diol				
- chloormethyl acylamino- methanol				
- aminoacetal				
- tetrahydro-3,5-dimethyl- 2H-1, 3,5 thiadizine-2-thion				
- benzylhemiformal				
derivaten v. isothiazolin- 3-on:				
- benzisothiazolin-3-on	+	+		
- 5-chloor-2-methyl-4- isothiazolin-3-on			+	
- 2-methyl-4-isothiazolin- 3-on			+	

	ortho- ergisch eczeem	allergisch eczeem	olie- of chloor- acne	pigmentver- anderingen
- dimethyldithiocarbamaat (Na-,K-)				
- ethyleendiamine	+	+		
- 6-acetoxy-2,4-dimethyl- m-dioxaan				
- 4-(2-nitrobutyl)morfoline		+		
- 4,4-(2-ethyl-2-nitrotri- methyleen) dimorfoline				
- methyleenbisthiocynaat		+		
- mercaptobenzothiazool (Na-)			+	
- pyridinethiol-1-oxide (Zn-, Na-,)				
- 5-ethyl-1-aza-3,7 dioxabi- cyclo-3,3, 0-octaan		+		
- methyleenbis(5-methyl- oxazolidine (N,N-)				
- laurylisoquinoline (Br)				
- N-alkyldimethylbenzyl- ammoniumchloride				
- N-(2-hydroxy) propylamino- methanol				
- benzalkoniumchloride				
- N-(1-fenyl-2 nitropropyl) piperazine				
- glutaraldehyde				
- hydroxymethylnitromethaan		+		
- quaternaire ammoniumver- bindingen		+		
VIII Diversen:				
kleurstoffen				
- fenolftaleine				
- metaalcomplexen				
- monoazokleurstoffen		+		
anti-schuimmiddelen				
- siliconen				
geur				
- perubalsem		+		
- denneappelolie		+		

	ortho- ergisch eczeem	allergisch eczeem	olie- of chloor- acne	pigmentver- anderingen
IX <u>Verontreinigingen na gebruik:</u>				
metaaldeeltjes				
- chroom	+	+		
- cobalt		+		
- nikkel		+		
nitrosaminen (NDELA)				
bacteriën				

+ kans op aandoening aanwezig

± kans op aandoening twijfelachtig

Bijlage 8a. Publikaties met betrekking tot sensibilatie voor componenten van metaalbewerkingsvloeistoffen

komponenten	case- beschrijvingen	populatie- studie ¹ auteur(s) + ref.nr. ³	sensibilisatie- graad ²
I	<u>Minerale oliën:</u>	Mierzecki, 1965 (104)	?
	paraffinen	Lejhancova en	
	naftenen	Polak, 1967 (91)	?
	aromaten	Alomar e.a., 1985 (4)	2% (5/230)
II	<u>Polaire additieven:</u>		
	palm-, soja-, raap-, spekolie		
	talk		
	oliezuren		
	synthetische esters		
	vetzuuramiden		
	methylpropanesters		
III	<u>Hoge druk additieven:</u>		
	chloorparaffinen		
	zwavel + alkylsulfiden		
	fosforverbindingen		
	- zinkdialkyldithiofosfaat		
	- tricresylfosfaat	Alomar e.a., 1985 (4)	2,6% (6/230)
	polyalkyleenglycolen		
	organische vaste smeerstoffen:		
	- polyethyleen		
	- wassen		
	- zepen		
	anorganische vaste smeerstoffen:		
	- grafiet		
	- molybdeensulfide	Lada-Jagas, 1976 (87)	0,2% (2/860)
	- zinksulfide		
	- cadmiumchloride		
	- boorzuur		
	- carbonaten		
	- silicaten		
	- chromaten		

¹ Nadere gegevens over de onderzoekspopulatie in bijlage 8b.

² Percentage van de populatie dat gesensibiliseerd is.

³ Referentienummer volgens de literatuurlijst bij hoofdstuk 3.

	case- beschrijvingen	populatie- studies	sensibiliteits- graad
IV	<u>Corrosieremmers:</u>		
	bichromaten	Calnan, 1978 (17) Holz e.a., 1961 (66)	Coenraads e.a. 3% (1/34) 1985 (21) Anderson, 1960 6% (8/134) (6) Alomar e.a., 16% (37/230) 1985 (4) Lada-Jagas, 1% (10/860) 1976 (87) Rudzki e.a., 14% (17/125) 1977 (122) Fischer & 3% (25/853) Rystedt, 1985 (40) Angelini & 2% (1/52) Meneghini, 1977 (8)
	sulfonaten		
	Na-, Ba-, Mg-zouten		
	carbonzuren		
	nafteenzuren		
	geoxydeerde paraffinen		
	natriumnitriet		
	triethanolamine		Alomar e.a., 20% (47/230) 1985 (4) Angelini & 4% (3/74) Meneghini, 1977 (8)
	p-tert. butyl benzoëzuur		
	4-tert. butyl catechol		
	carbonzuren		
	N-alkylsarkoside		
	sulfonamidocarbonzuren		
	boorzuuramiden		
	boorzuresters		
	natriummolybdaat		
V	<u>Corrosieremmers voor HD-add:</u>		
	benzotriazolonen		
	aminen		
	basische metaalsulfonaten		
	geëpoxydeerde vetzuuresters		
	mercaptobenzothiazool		Rudzki e.a., - (0/125) 1977 (122) Alomar e.a., 3% (8/230) 1985 (4) Fregert & 42% (5/12) Skog, 1963 (47)

	case- beschrijving	populatie studies	sensibilisatie- graad
VI	<u>Emulgatoren:</u>		
	zouten van sulfonzuren		
	zouten van carbonzuren		
	zouten van fosforzurenresters		
	sarkosinen		
	sarkosinen vetaminen		
	alkylimidazoline-zouten		
	polyglycolesters van:		
	- alcoholen		
	- fenolen		
	- vetzuren		
	- vetaminen		
	- colophonium		
	Fregert, 1979 (46)	Alomar e.a., 1985 (4)	3% (8/230)
		Rudzki e.a., 1977 (122)	- (0/125)
		Coenraads e.a., 1985 (21)	- (0/...)
VII	<u>Biociden:</u>		
	fenolen en cresolen:		
	- o-fenylfenol		
	Adams, 1981 (2)		
	- 2,3,5-trichloorfenol		
	- 2,3,4,6-tetrachloorfenol		
	- pentachloorfenol		
	- 3-methyl-4-chloorfenol		
	- difenyl		
	- cyclohexylfenol		
	- dichlorofeen		
	formaldehyde-donoren:		
	- hexahydro-1,3,5 tris-(2- hydroxyethyl)-s-triazine		
	Dahlquist, (1984) (27)	Alomar e.a. 1985 (4)	7% (16/230)
	- 1-(3-chloorallyl)-3,4,7- triazol-1-azonia adamantaan		
		Coenraads e.a. 1985 (21)	3% (1/34)
	- 2,2-dibroom-3-nitrilo propionamide		
	- tris(hydroxymethyl)- nitromethaan		
	- 2-broom-2-nitropropaan- diol		
	- chloormethyl acylamino- methanol		
	- aminoacetal		
	- tetrahydro 3,5-dimethyl- 2H-1,3,5 thiadiazine- 2-thion		
	- benzylhemiformal		

	case- beschrijvingen	populatie- studies	sensibilisatie- graad
derivaten v. isothiazolin-3-on:			
- benzisothiazolin-3-on	Fousserau,	Andersen en	1% (14/1652)
- 5-chloor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on	e.a. (1984) (44)	Veien, 1985 (7) Alomar e.a., 1985 (4)	20% (48/230)
- 2-methyl-4-isothiazolin-3-on		Alomar, 1981 (5)	20% (4/20)
diversen:			
- dimethyldithiocarbamaat (Na-,K-)			
- ethyleendiamine	Camarasa en Alomar, 1978 (18) Crow e.a., 1978 (23)	Angelini & Meneghini, 1977 (8) Alomar e.a., 1985 (4) Coenraads e.a., - 1985 (21)	4% (2/52) 3% (8/230) (0/34)
- 6-acetoxo-2,4-dimethyl-m-dioxaan			
- 4-(2-nitrobutyl)morfoline	Dahlquist, 1984 (27)	Alomar e.a., 1985 (4)	3% (7/230)
- 4,4-(2-ethyl-2-nitrotri-methyleen) dimorfoline			
- methyleenbisthiocynaat		Andersen & Veien, 1985 (7)	<1% (5/1606)
- mercaptobenzothiazool (Na-)			
- pyridinethiol-1-oxide (Zn-, Na-)			
- 5-ethyl-1-aza-3,7 dioxabicyclo-3,3, 0-octaan	Dahlquist, 1984 (27)		
- methyleenbis(5-methyl-oxazolidine) (N,N-)			
- laurylisoquinolinum (Br)			
- N-alkyl-dimethylbenzyl-ammonium			
- N-(2-hydroxy) propylamino-methanol			
- benzalkoniumchloride			
- N-(1-fenyl-2 nitropropyl) piperazine			
- glutaraldehyde			
- hydroxymethylnitromethaan	Robertson, e.a. 1982 (117)		
- quaternaire ammoniumverbindingen			

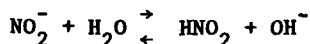
	case- beschrijvingen	populatie- studies	sensibilisatie- graad
VIII Diversen:			
kleurstoffen			
- fenolftaleine			
- metaalcomplexen			
- monoazokleurstoffen			
anti-schuimmiddelen			
- siliconen			
geur			
- perubalsem		Alomar e.a., 1985 (4)	2% (5/230)
		Rudzki e.a., 1977 (122)	1% (1/125)
- denneappelolie			
IX Verontreinigingen na gebruik:			
metaaldeeltjes			
- chroom			cobalt nikkel
- cobalt en nikkel		Coenraads e.a., 1985 (21)	12% 6% (4/34) (2/34)
		Alomar e.a., 1985 (4)	11% 4% (26/230) (9/230)
		Fischer & Ry- stedt, 1985 (40)	7% 6% (62/853) (48/853)
		Rudzki e.a., 1977 (122)	14% 1% (17/125) (1/125)
nitrosamine (NDELA)		Angelini & Me- ghini, 1977 (8)	4% (2/52)
bacteriën			

Bijlage 8b. Enkele gegevens over de onderzoekspopulatie in verschillende populatie studies uit bijlage 8a

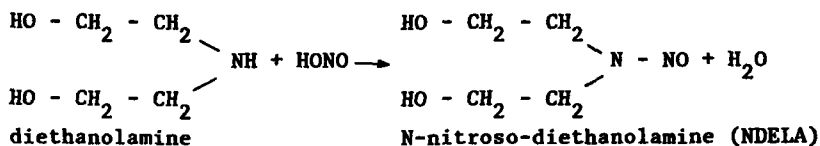
auteur, jaartal + ref.nr.	n	blootstelling aan metaalbew. vl.	eczeem
Alomar e.a., 1985 (4)	230	+	+
Anderson, 1960 (6)	134	+	+
Anderson & Veien, 1985 (7)	1652	-	+
Angelini & Meneghini, 1977 (8)	52	+	+
Coenraads e.a., 1985 (21)	34	+	+
(controle populatie)	213	-	-
Fischer & Rystedt, 1985 (40)	853	+	-
Fregert & Skog, 1963 (47)	12	+	+
Lada-Jagas, 1976 (87)	860	+	-
Rudzki e.a., 1977 (122)	125	+	+

Bijlage 9. Reactiewegen, waarlangs nitrosaminen gevormd kunnen worden, volgens Verkley (57).

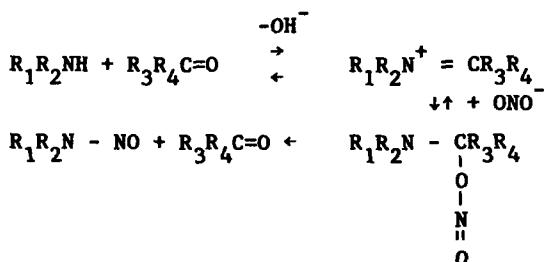
- a Salpeterigzuur (HNO_2) is een zwak zuur ($\text{pK} = 3,37$). Natriumnitriet in een waterig milieu geeft dan ook altijd aanleiding tot de vorming van salpeterigzuur:



HNO_2 en secundaire aminen kunnen N-nitrosaminen vormen volgens het volgende mechanisme (pH 3 tot 4 optimaal):

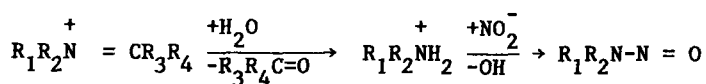
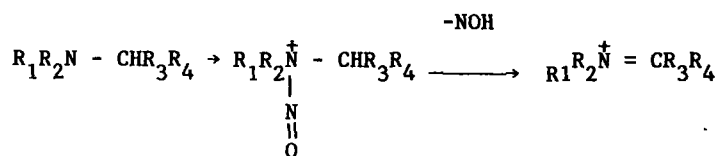


- b. De reactie kan, ironisch genoeg, worden gekatalyseerd door formaldehyd en verloopt in dat geval ook in basisch milieu:
L.K. Keefer (5) stelt het volgende mechanisme voor:



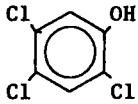
- c. Ook bacteriën kunnen de vorming van N-nitrosoverbindingen katalyseren. G.M. Hawksworth en M.J. Hill (6) deden onderzoek naar de vorming van N-nitrosoverbindingen onder invloed van de bacterie *E. coli*. Zij vonden een toename van de vorming van N-nitrosoverbindingen in aanwezigheid van *E. coli* in vergelijking met een steriele oplossing.

- d. Lange tijd werd ten onrechte gedacht dat tertiaire aminen (in tegenstelling tot secundaire) niet reageren met salpeterig zuur. Een compleet overzicht van dit misverstand werd in 1963 gegeven door G. Hein (7). Smith en Loepky (8) stellen voor de reactie van HNO_2 met tertiaire aminen, het volgende reactiemechanisme voor:

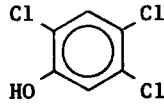


Bijlage 10. Vormingen structuurformules van 2,3,7,8 TCDD en
2,3,7,8, TCDF.

Vorming van 2,3,7,8 TCDD uit chloorfenolen bij verhitting tussen
300°C en 600°C.

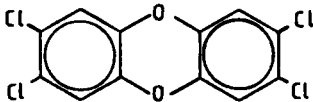


+



↓

300-600°C, bij voorkeur alkalisch milieu .

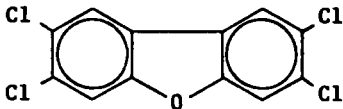


(2,3,7,8-tetrachloor-p-
dibenzodioxine)

(2,3,7,8 - TCDD)

Het hier gekozen voorbeeld leidt tot het meest giftige isomeer dat nu bekend is. Er zijn 75 polychloordibenzodioxine (PCDD) isomeren, waarvan er 5 zeer toxisch zijn. Een van de meest voorkomende symptomen bij dioxinevergiftiging is het ontstaan van chlooracne, een aandoening die ook in samenhang met snijvloeistoffen wordt genoemd (zie par.3.3).

Structuurformule van 2,3,7,8 TCDF.



2,3,7,8-tetrachloor-p-dibenzofuraan
(2,3,7,8-TCDF)