

Meting van de blootstelling aan N-nitrosamines tijdens de vulkanisering van rubber

Een campagne

Steve Vandavelde, Nico Geiregat, Lisianne Parisis en Roger Grosjean

**Laboratorium voor industriële toxicologie
FOD Werkgelegenheid, Arbeid en Sociaal Overleg
WTC III
Simon Bolivarlaan 30 Bus 6
1000 Brussel**

Augustus 2008

1. Inleiding

N-nitrosamines ontstaan door de reactie van een stikstofhoudende verbinding met salpeterigzuur of nitrieten. Wanneer de stikstofhoudende verbinding een secundair amine is ontstaan vluchtige en vrij thermostabiele nitrosamines.

N-nitrosamines zijn bekende organotrope carcinogenen bij proefdieren (organotroop = orgaanspecifiek, wat een voorkeur heeft voor bepaalde weefsels of organen). N-nitrosamines kunnen bij proefdieren kanker veroorzaken in verschillende organen zoals blijkt uit de onderstaande tabel 1

TABEL 1: Doelwitorganen van verschillende N-nitrosamines in verschillende diersoorten. (Gegevens van Magee en Barnes (1967))¹.

N-nitrosamine	Diersoort	Doelwitorgaan
N-dimethylnitrosamine	Rat Hamster	Nier Lever
N-dibutylnitrosamine	Rat Muis	Blaas Blaas
N-nitrosopiperidine	Rat Hamster	Slokdarm Long
N-nitrosomorfoline	Rat Hamster	Lever Long
N-nitrosopiperazine	Muis Rat	Long Slokdarm
N-nitrosobutylethylamine	Muis rat	Voormaag Slokdarm

Voor een indeling van de N-nitrosamines wordt verwezen naar de bijlage 1.

De belangstelling voor N-nitrosamines is groot in verband met de mogelijke aanwezigheid in voedingswaren (vleeswaren, reactieproducten van eiwitrijke voeding met nitrieten), dranken (bier: brandend actueel in de jaren 1980).

Nitrosamines komen in belangrijke concentraties voor in sigarettenrook, in lage concentraties in afval- en oppervlaktewater.

Nitrosamines kunnen vrijkomen bij een aantal industriële processen. Vulkanisering van rubber is er het bekendste van.

¹ Nitrosamines Toxicology and Microbiology Ed. M.J Hill VCH Ellis Horwood (1988)

In de jaren 90 van de vorige eeuw was er veel aandacht voor koel- en smeervloeistoffen voor de metaalbewerking waarin N-nitrosamines kunnen ontstaan. Dit zijn meestal niet-vluchtige amines. Ze kunnen wel aanwezig zijn in fijne neveldruppels en zo in de ademzone terecht komen.

Vulkanisering is het proces waarbij rubber (natuurrubber, allerlei soorten synthetische rubber) eventueel na toevoegen van andere polymeren, de gewenste fysische en chemische eigenschappen verkrijgt. Het rubber wordt gemengd met hulpstoffen die onder meer zorgen voor de gewenste driedimensionele structuur (die bijvoorbeeld de mate van soepelheid bepaalt), weerstand tegen chemicaliën, slijtage, zonlicht, warmte.

Het mengen met deze hulpstoffen gebeurt bij een verhoogde temperatuur, bijvoorbeeld door gebruik te maken van een verwarmde wals.

Na een aantal tussenstappen krijgen de voorwerpen hun uiteindelijke vorm bij hoge temperatuur: banden, slangen, riemen, dichtingen,

In bijlage II Hoofdstuk II Titel V van de Codex voor het Welzijn op het Werk staan een aantal procédés vermeld die mee het toepassingsgebied van de bepalingen inzake de blootstelling aan carcinogene agentia op het werk bepalen:

“5. Werkzaamheden waarbij nitrosamines vrijkomen:

1° vulkanisering en de erna volgende procédés van technische rubberartikelen en banden (inclusief opslag), tenzij door metingen wordt aangetoond dat de concentratie in de lucht van nitrosamines lager ligt dan $1 \mu\text{g per m}^3$.”

De campagne had tot doel de blootstelling aan nitrosamines te bepalen in een aantal bedrijven tijdens representatieve werkzaamheden.

De metingen startten in het voorjaar 2001 en eindigden in het voorjaar 2008.

Er was wel een onderbreking van ruim twee en een half jaar door het vertrek van een personeelslid naar de buitendiensten en de opleiding van een nieuwe titularis voor deze techniek.

In totaal werden in 15 bedrijven metingen verricht.

Te noteren valt dat inmiddels 3 vestigingen gesloten werden, 1 bedrijf alleen nog als opslagplaats wordt gebruikt en in twee bedrijven een drastische vermindering van de productie heeft plaats gevonden.

De bedrijven werden geselecteerd door de regionale directies van de Algemene Directie Toezicht Welzijn op het Werk van de FOD Werkgelegenheid, Arbeid en Sociaal Overleg.

Tijdens het voorafgaand bezoek werd de lijst van gebruikte grondstoffen opgevraagd en werd geïnformeerd naar reeds uitgevoerde metingen van de blootstelling. Op een paar uitzonderingen na bleek dat dergelijke metingen nog nooit werden uitgevoerd. Een vaak gehoord excuus was dat geen enkel laboratorium in België dergelijke metingen zou kunnen uitvoeren.

De afwezigheid van de beoordeling van de blootstelling door middel van metingen blijkt een constante. Dit is ook gebleken tijdens voorafgaande campagnes zoals lasrook en styreen.

Blootstellingsmetingen maken duidelijk geen deel uit van de cultuur van het welzijn op het werk in België.

Nochtans wordt in art. 20 van het Hoofdstuk I van Titel V van de Codex over het Welzijn op het Werk gesteld:

*“De werkgever voert regelmatig en steeds wanneer in de omstandigheden een wijziging optreedt die gevolgen kan hebben voor de blootstelling van de werknemers aan chemische agentia, de nodige metingen uit van de chemische agentia welke een risico kunnen opleveren voor de gezondheid van werknemers op de arbeidsplaats, in het bijzonder met de grenswaarden voor beroepsmatige blootstelling, **tenzij hij middels andere evaluatiemethoden duidelijk kan aantonen dat een optimale preventie en bescherming van de werknemers zijn gewaarborgd overeenkomstig artikel 18**”*

Het is niet duidelijk hoe in dit geval de werkgever zou kunnen aantonen dat de werknemers voldoende beschermd zijn zonder metingen.

Een verslag van de metingen in ieder bedrijf werd overgemaakt aan de regionale directie van TWW die een kopie bezorgde aan de preventieadviseur van het bedrijf.

In de TRGS 552 N-nitrosamine² staat een tabel met de mogelijke precursoren voor nitrosamines. Dit laat toe te voorspellen aan welke nitrosamines men zich kan verwachten bij de gebruikte stoffen in het aangemaakte mengsel. De tabel bevat ook suggesties voor alternatieven voor probleemstoffen.

2. Meettechniek.

De bepaling van N-nitrosamines steunt op de methode 2522 van NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health in de V.S). In deze methode worden er acht N-nitrosamines bepaald: N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-nitrosomethylethylamine (NMEA), N-nitrosodiethylamine (NDMA), N-nitrosodipropylamine (NDPA), N-nitrosodibutylamine (NDBA), N-nitrosopiperidine (NPIP), N-nitrosopyrrolidine (NPYR) en N-nitrosomorfoline (NMOR). De analyse gebeurt in deze NIOSH methode met een gaschromatograaf en een TEA-detector. (Thermal Energy Analyser). De TEA detector is een specifieke detector voor N-nitrosamines. Wegens de te hoge aankoopprijs van een dergelijke detector werd noodgedwongen een NPD detector gebruikt voor de analyses in het LIT. Een NPD detector is een specifieke detector voor stikstof en fosforverbindingen. (Een dergelijke detector wordt ook voorschreven in een aantal methoden van de Environmental Protection Agency EPA in de Verenigde Staten van Amerika voor de analyse van nitrosamines in afvalwater, een toch wel zeer complexe matrix).

De lucht wordt met een gekend debiet over een adsorptiebuisje aangezogen. In de NIOSH methode wordt gebruik gemaakt van een Thermosorb/N air sampler. Tijdens de eerste metingen werd door het LIT ook gebruik gemaakt van een dergelijke sampler. Desorptieproblemen dwongen het laboratorium echter om een alternatief te zoeken. Dit alternatief werd gevonden bij het INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité in Frankrijk), dat het LIT van informatie voorzag om zelf adsorptiebuisje te kunnen aanmaken.

Het adsorptiebuisje bestaat uit twee afzonderlijke houders die in serie zijn geplaatst. De eerst houder bevat sulfaminezuur als dragermateriaal, die er voor zorgt dat er geen reactie tot N-

² Technische Regeln für Gefahrstoffe 552 bijvoorbeeld te vinden op : http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-552.html__nnn=true

nitrosamines plaatsvindt tussen eventuele amines en stikstofoxiden die eveneens aanwezig zijn in de aangezogen lucht. Deze eerste houder houdt geen N-nitrosamines tegen.

De tweede houder bevat een mengsel van Florisil/sulfaminezuur (95/5). Het is dit mengsel dat de aangezogen N-nitrosamines zal adsorberen. Het adsorptiebuisje is vergelijkbaar met dat beschreven in Metropol Fiche 031/V1 van het INRS. Deze fiche schrijft voor om in de tweede houder alleen Florisil te gebruiken. De heer Benoît Oury van het INRS had de raad gegeven om 5 % sulfaminezuur toe te voegen aan de tweede houder.

Het aanzuigdebiet van de pomp bevindt zich tussen 1,6 en 1,8 L/min en er wordt ongeveer een volume van 250 liter lucht aangezogen.

Na de monsterneming wordt in het laboratorium de eerste houder verwijderd en zonder analyse afgevoerd. De inhoud van de tweede houder wordt gedesorbeerd met aceton.

De bekomen oplossingen worden vervolgens ingespoten in een gaschromatograaf met NPD-detector.

De identificatie van de aanwezige N-nitrosamines gebeurt op basis van retentietijden van ingespoten standaarden. Indien er twijfel bestaat over de aanwezige pieken wordt er gebruik gemaakt van een tweede kolom met verschillende polariteit. In sommige gevallen wordt er ook een controle uitgevoerd met een GC-MS (gaschromatografie met een massaspectrometer als detector). Het gebruik van de GC-MS was in de meeste gevallen echter niet mogelijk daar de detectielimieten voor N-nitrosamines niet voldoende laag zijn. De kwantificatie gebeurt met een ijklijn opgesteld aan de hand van standaarden.

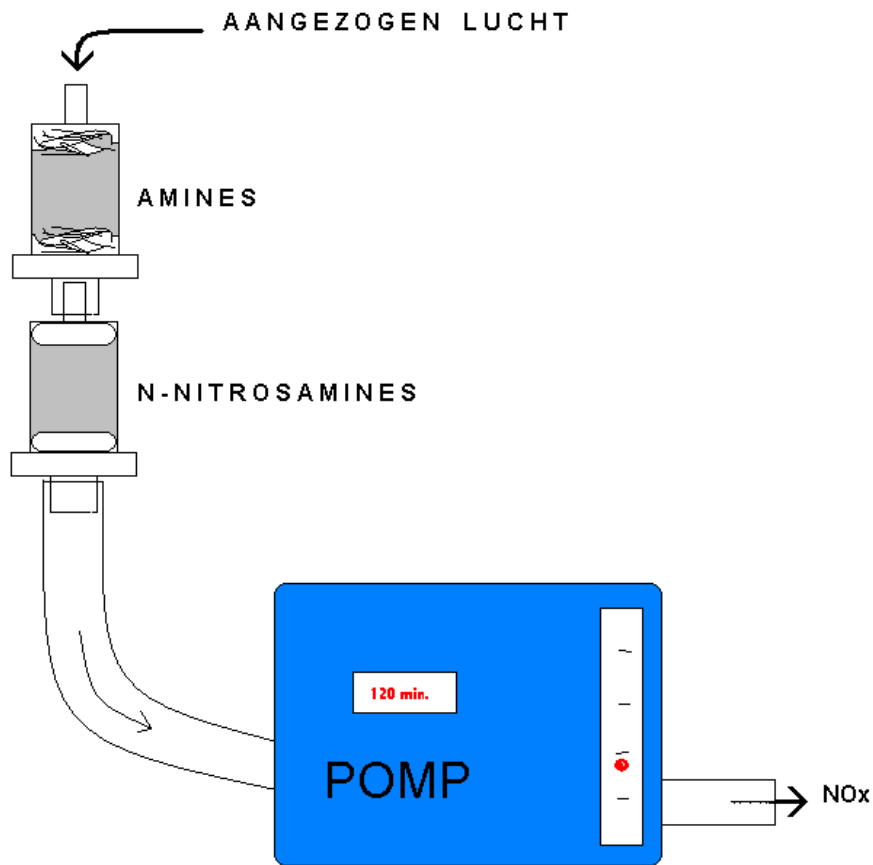
De detectielimiet (LOD) wordt volgens de NIOSH-methode bepaald als:

$$\text{LOD} = (\text{achtergrond} + 3 \cdot \sigma)$$

Waarbij de “achtergrond” het signaal is bij het inspuiten van een blanco en σ de standaardafwijking is.

Soms wordt er ook nagegaan welke de laagste standaardconcentratie is die nog wordt gedetecteerd, en die wordt dan als LOD gerapporteerd. De LOD kan variëren per analyse, dit hangt voornamelijk af van de gebruikte kolom, het GC-programma, het aangezogen volume lucht en de leeftijd van de detector. De gevoeligheid van de detector daalt in de gebruikte tijd.

Optimaal bedraagt de LOD $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bij een aangezogen volume van $0,4 \text{ m}^3$.



Figuur: monsternemingsapparatuur

3. Resultaten

De afkorting P staat voor persoonlijke monsterneming, S staat voor stationaire meting.

De afkorting van de N-nitrosamines zijn N-nitrosodimethylamine (NDM), N-nitrosomethylethylamine (NME), N-nitrosodiethylamine (NDE), N-nitrosodi-n-propylamine (NDP), N-nitrosodi-n-butylamine (NDB), N-nitrosopipiredine (Npi) en N-nitrosopyrrolidine (Npy).

Wanneer er een X staat in de kolom van een van de N-nitrosamines duidt dit aan dat het desbetreffende nitrosamine werd aangetroffen in het monster met een concentratie kleiner dan $1\mu\text{g}/\text{m}^3$. Als er een XX staat bedraagt de concentratie van het individuele nitrosamine meer dan $1\mu\text{g}/\text{m}^3$.

De aanduiding – geeft weer dat de stof niet werd gedetecteerd of dat de concentratie onder de detectielimiet ligt.

De waarde voor de som van een rij waar geen N-nitrosamines werden gekwantificeerd is de detectielimiet.

De nummering van de bedrijven is volkomen willekeurig.

Bedrijven met nummers 8 en 10 zijn hetzelfde bedrijf waar tweemaal metingen werden uitgevoerd, na het doorvoeren van een aantal aanpassingen.

Bedrijf 1 Rubberproductie allerlei Bemonsterde functie/plaats										Opm.
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	
P: continue extrusie (extrusie en vulkanisatie)	X	-	-	-	X	-	-	-	0,37	
P: in autoclaven :extrusie en stoomvulkanisatie	X	-	-	-	X	-	-	-	0,51	
P: menging en badge- off, stripkoeling	X	-	-	-	-	-	-	-	< 0,10	Gebruik van veel talk
P: bij injectie afdeling gevormde stukken	X	-	-	-	X	-	-	-	0,46	
S: menging badge-off, stripkoeling	X	-	-	-	X	-	-	X	0,37	
Bedrijf 2 Rubberen riemen en slangen Bemonsterde functie/plaats										Opm.
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	
P: slangen: wrapper	X	-	-	-	-	-	-	X	0,13	Bij vulkanisatie- ketel
P: slangen: tester	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,13	Testtafels
P: slangen: stripper	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,14	Verwijderen plastic rondom slangen
P: slangen: inpakker; packing groot magazijn	X	-	-	-	-	-	-	X	0,16	Inpakken in kartonnen dozen
P: slangen: clarkman	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,12	Open stoom + transporteren over grote afstanden in het bedrijf
P: slangen: tuber 3	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,16	
P: riemen: grinder	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,24	Slijpen van riemen in "V"
P: laboratorium: tester	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,07	Vulkanisatie van rubbers en rektesten
P: vulkaniseerder cel 2	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,8	Vulkanisatie + versnijden riemen
P: vulkaniseerder cel 5	X	-	-	-	-	-	-	X	< 0,15	Vulkanisatie

Bedrijf 3 Productie van ruitenwissers Bemonsterde functie/plaats										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	Opm.
P: extrusie lijn 1	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,54 - <1,65	
P: extrusie lijn 2	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,15 - <1,27	
P: interne menger	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,24 - <1,52	Snijdt en weegt de balen natuur- en synthetisch rubber en brengt dit in de interne menger
P: externe menger	-	-	-	-	-	-	-	XX	>2,16 - >2,44	Maakt de master batch, mengsels van synthetisch rubber. Mengt het rubber van de interne menger met de verschillende master batches.
P: weger en "poederaar"	-	-	-	-	-	-	-	XX	>0,78 - <0,94	Weegt met de hand de toe te voegen ingrediënten af.
S: montage van ruitenwissers	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,02 - <1,14	
P: compressie	-	-	-	-	-	-	-	X	>0,37 - <0,47	Compressiepers
S: menging	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,15 - <1,24	
S: compressie	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,23 - <1,37	Compressiepers
S: bureau extrusie	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,57 - <1,65	
S: bureau extrusie	-	-	-	-	-	-	-	XX	>1,07 - <1,12	
Bedrijf 4 Productie van allerlei materiaal in rubber Bemonsterde functie/plaats	(o.a. transportbanden)									
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	Opm.
P: bakker - grote pers	XX	-	-	-	-	-	-	XX	4,53	
P: bakker - grote pers	X	-	-	-	-	-	-	XX	3,63	
P: calandreur	X	-	-	-	-	-	-	XX	3,27	

Bedrijf 5 Productie van materiaal in rubber Bemonsterde functie/plaats	(o.a. massieve banden)									
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Som	Opm.
P: bakker - compressiepersen	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,66	
P: ploegbaas	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,17	
P: bakker - injectiepersen	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,23	
P: lassen van ringen	X	-	-	-	-	-	-	XX	1,98	
P: extruder – sputmachine	X	-	-	-	-	X	-	XX	3,05	
P: afwerking	X	-	-	-	-	-	-	X	1,46	
P: calandreur	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,06	
P: monteren van vormen	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,67	
S: opslag gevulkaniseerd rubber	X	-	-	-	-	-	-	X	1,60	Nieuw gedeelte
P: magazijnier nieuw gedeelte	X	-	-	-	-	-	-	X	1,34	
S: opslag gevulkaniseerd rubber	-	-	-	-	-	-	-	X	0,43	Oud gedeelte
S: opslag mengsels	X	-	-	-	-	-	-	XX	1,69	Nieuw gedeelte
P: bakker - injectielijn	-	-	-	-	-	-	-	X	0,38	
P: bakker - volrubberlijn	-	-	-	-	-	-	-	X	0,32	
P: bakker – massieve banden	X	-	-	-	-	-	-	X	0,47	
P: calandreur - mengelaar	-	-	-	-	-	-	-	X	0,33	
P: tester	X	-	-	-	-	-	-	X	0,56	
P: tester	X	-	-	-	-	-	-	X	0,12	
Bedrijf 6 Productie van autobanden Bemonsterde functie/plaats										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Som	Opm.
P: menger	X	-	-	-	-	-	-	X	>0,17 - <0,45	Aanmaak mengsels
P: lamineur	-	-	-	-	-	-	-	X	>0,11 - <0,45	Aanmaak mengsels
S: bureel- controlekamer	X	-	-	-	-	-	-	X	>0,12 - <0,35	Aanmaak mengsels
P: behandelingen	-	-	-	-	-	-	-	X	>0,09 - >0,44	Aanmaak mengsels
S: opslag banden	X	-	-	-	-	-	-	X	>0,14 - <0,37	magazijn
P: vulkanisatie van autobanden	X	-	-	-	-	-	-	X	>0,15 - <0,35	Productiehal, straatzijde
P: vulkanisatie van autobanden	X	-	-	-	-	-	-	X	>0,18 - <0,41	Productiehal, zijde magazijn

Bedrijf 6	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	Opm.
S: vulkanisatie van autobanden	X	-	-	-	-	-	-	X	>0,12 - <0,42	Productiehal, straatzijde

Bedrijf 7 Rubberproductie allerlei Bemonsterde functie/plaats	(o.a. afdichtingsringen voor auto's en wasmachines)									
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	Opm.
P: operator persen	XX	-	-	-	-	-	-	-	1,9	Productie van "zwart rubber"
P: heftruckchauffeur	XX	-	-	-	-	-	-	X	1,4	Actief in al de loodsen
P: operator persen	XX	-	-	-	X	-	-	X	1,9	Productie van "grijs" rubber
P: operator persen (*)	XX	-	-	-	-	-	-	-	1,5	Productie van "zwart rubber"
S: magazijn afgewerkte producten	XX	-	-	-	-	-	-	-	4,1	
S: persen	XX	-	-	-	-	-	-	-	1,1	Ter hoogte van dezelfde pers als de p.m. (*)
Bedrijf 8 Rubberproductie allerlei Bemonsterde functie/plaats										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	Opm.
P: persafdeling	X	-	-	-	-	-	-	X	0,52	Kant kantoorgebouwen
P: persafdeling	X	-	-	-	-	-	-	X	0,83	Middengedeelte
P: persafdeling	X	-	-	-	-	-	-	X	0,53	Kant ontbraam- en controleafdeling
P: afdeling extrusie	XX	-	-	-	-	-	-	X	3,49	Autoclaaf tijdelijk buiten gebruik-zoutbad aanwezig-ingang
P: afdeling extrusie	XX	-	-	-	-	-	-	X	12,54	Autoclaaf tijdelijk buiten gebruik-zoutbad aanwezig-ingang
S: afdeling "strain"	X	-	-	-	-	-	-	X	1,11	
S: magazijn voor fabrikant van compressoren.	XX	-	-	-	-	-	-	XX	2,83	
S: magazijn afgewerkte producten	X	-	-	-	-	-	-	X	0,44	
P: afdeling controle en ontbraming	X	-	-	-	-	-	-	XX	2,40	
P: walsafdeling	X	-	-	-	-	-	-	XX	1,61	
P: mengafdeling	X	-	-	-	-	-	-	X	0,63	Zone met autoclaven en draaibanken
P: afdeling industrie / confectie	X	-	-	-	-	-	-	X	0,91	

Bedrijf 9 Productie van rubberen ruitenwisperprofielen Bemonsterde functie/plaats										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	Opm.
P: spuitgieten toestel A3	-	-	-	-	-	-	-	X	0,72	
P: spuitgieten toestel A5	-	-	-	X	-	X	X	X	1,78	Plus een regelmatige controle van het profiel van de ruitenwissers, dit gebeurde in een ruimte afgesloten van de productiehal
P: spuitgieten toestel A8	-	-	-	-	-	X	-	X	1,01	
P: spuitgieten toestel A5	-	-	-	-	-	X	-	X	1,10	
P: spuitgieten toestel A7	-	-	X	-	-	X	-	X	1,09	
P: spuitgieten toestel B	-	-	-	-	-	X	-	X	0,90	
S: spuitgieten toestel B	-	-	-	-	-	-	-	X	0,59	
P: wals mengkamer	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	
P: extruder 4: synthetische rubber	-	-	-	-	-	-	-	X	0,26	
P: extruder 5: natuurrubber	-	-	-	-	-	-	-	X	0,26	
P: snijmachine	-	-	-	-	-	-	-	X	0,23	
P: bediener droogovens	-	-	-	-	-	X	-	X	0,48	
S: magazijn tussen opslag en droogovens	-	-	-	-	-	-	-	-	< DL	
S: uitgang extruder 4 / ingang zoutbad	-	-	-	-	-	-	-	-	< DL	
S: zoutwinning	-	-	-	-	-	-	-	X	0,27	
S: einde lijn extruder 4	-	-	-	-	-	-	-	-	< DL	
Bedrijf 10, zelfde bedrijf als 8 Productie van materiaal uit rubber Bemonsterde functie/plaats										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	Opm.
P: uitgang zoutbad "extrusie"	X	-	X	-	-	-	-	-	0,42	
P: ingang zoutbad "extrusie"	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,1	
S: in het midden tussen in-en uitgang zoutbad "extrusie"	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,1	

Bedrijf 11 Rubberproductie allerlei Bemonsterde functie/plaats										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	Opm.
P: wals	X	-	-	X	-	-	-	-	0,86	
P: afwerking , bramen	X	-	-	X	-	-	X	X	0,93	
P: persen	XX	-	-	X	-	-	-	-	3,39	
P: persen	XX	-	-	-	-	-	X	-	5,65	
P: extrusie, uitgang	X	-	-	-	-	-	-	-	0,50	
S: opslag afgewerkte producten	X	-	-	-	-	-	-	-	0,89	
P: extrusie, ingang	X	-	-	-	-	-	-	-	0,59	
Bedrijf 12 Herrubberen loopvlak banden Bemonsterde functie/plaats										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	Opm.
P: extrusie-afdeling	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
P: extrusie-afdeling	X	-	-	-	-	-	-	-	0,53	
P: persafdeling vulkanisering	-	XX	-	-	-	-	-	-	1,19	Pers 3
P: persafdeling vulkanisering	-	XX	-	-	-	-	-	-	4,77	Pers 1
S: tussenopslag slab storage	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
S: hal 5, afkoeling profielen	-	X	-	-	-	-	-	-	0,47	
S: gang hal 1	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
S: omgeving wals en tussenopslag	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
Bedrijf 13 Vulkanisering rubber, farma-producten Bemonsterde functie/plaats										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPy	NMo	Som	Opm.
P: injectiepersen	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
P: injectiepersen	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
P: drukpersen	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
P: APP-afdeling	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	
S: magazijn halffabrikaten	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	Gebouw 2
S: magazijn halffabrikaten	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	Gebouw 2

Bedrijf 14 Opslagplaats van rubberen banden Bemonsterde functie/plaats										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Som	Opm.
S: zone A	-	-	-	-	-	-	-	X	0,35	
S: zone A	X	-	-	X	-	-	-	X	0,50	
S: zone B	X	-	-	X	-	-	-	X	0,63	
S: zone B	X	-	-	X	-	-	-	X	0,63	
S: zone C	-	-	-	-	-	X	-	-	0,30	
S: zone C	X	-	X	-	-	X	X	X	0,39	
S: zone D	X	-	X	-	-	-	-	X	0,73	
Bedrijf 15 Opslagplaats van rubberproducten Bemonsterde functie/plaats	(riemen, slangen)									
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Som	Opm.
S: Achterzijde cabine	X	X	X	-	-	-	-	-	1,08	+/- midden van de opslagplaats
S: Repack	X	X	X	-	-	-	-	-	1,26	
S: FIFA 3 cutting (herpakking)	X	X	X	-	-	-	-	-	0,99	
S: FIFA 2 boxing	X	X	X	X	-	X	-	X	1,99	
S: Rek 42	X	X	X	X	-	X	-	-	1,61	
S: Rek 38	X	X	X	X	X	-	-	-	1,85	
Bedrijf 16 Rubberproductie allerlei Bemonsterde functie/plaats										
	NDM	NME	NDE	NDP	NDB	NPi	NPY	NMo	Som	Opm.
P: lijnverantwoordelijk lijn 1	XX	XX	X	-	X	X	-	X	4,41	
P: extrudermer beide lijnen	XX	XX	X	-	X	X	-	-	2,81	
P: inpakker lijn 1 – lijn 3	XX	XX	X	-	X	X	-	-	4,32	
P: afwerking “lassen”	XX	X	-	-	X	X	-	-	3,21	
P: ploegverantwoordelijke	XX	XX	-	-	X	X	-	-	3,23	
S: afgewerkte producten in productiehal	XX	X	-	-	X	X	-	-	3,31	
S: zoutbad lijn 1	XX	XX	X	-	X	X	-	-	4,07	Zoutbad bevat LiNO ₃ en KNO ₃
S: magazijn basismateriaal	XX	XX	X	-	X	X	-	-	4,79	

4. Onderzoekers

De eerste reeks analyses werden uitgevoerd door Nico Geiregat, de tweede (vanaf 2005) door Steve Vandevelde.

Tijdens de monsterneming kregen zij hulp van Claude Bourdauduc.

Eventuele bevestiging van de identiteit van de stoffen met gaschromatografie gekoppeld met massaspectrometrie werd uitgevoerd door Lisianne Parisis.

5. Vaststellingen en aanbevelingen

Producenten die deel uitmaken van grote industriële groepen hebben over het algemeen de samenstelling van de mengsels aangepast om de vorming van bepaalde nitrosamines te voorkomen. Deze producenten hebben vaak een beperkt gamma producten (bijvoorbeeld bepaalde onderdelen van auto's).

Kleinere producenten beschikken waarschijnlijk over onvoldoende onderzoeksfaciliteiten om alternatieve productiemethoden te ontwikkelen. Deze kleine producenten maken vaak zeer uiteenlopende producten (riemen, slangen, dichtingen, dopjes, voorwerpen met zeer verschillende vormen, enz.), hebben klanten met zeer uiteenlopende wensen en beschikken daardoor waarschijnlijk over relatief weinig ruimte om te experimenteren met nieuwe mengsels.

Metingen van de blootstelling aan nitrosamines blijken uiterst zeldzaam. In een uitzonderlijk geval werden metingen verricht door de leverancier van het rubber.

De afwezigheid van deze metingen roept ernstige bedenkingen op: het is reeds lang bekend dat nitrosamines potente kankerverwekkers zijn bij proefdieren en verdachte bij mensen.

Dit feit, samen met de reglementaire bepalingen die beoordelingen van de blootstelling verplicht maken, blijken onvoldoende om de bedrijven te overhalen blootstellingsmetingen uit te voeren.

Als excuus werd vaak gehoord dat geen enkel laboratorium in België, met uitzondering dat van de FOD WASO, metingen van N-nitrosamines kan uitvoeren.

Het is inderdaad zo dat de moeilijkheidsgraad van deze metingen groot is en dat het op punt stellen ervan een langdurige en arbeidsintensieve aangelegenheid is. Gelet op het toch niet te verwaarlozen aantal blootgestelde werknemers, het belang van de sector en de niet weg te cijferen risico's zou een meer pro-actieve houding van betrokken industrieën op zijn plaats zijn.

Bij afwezigheid van metingen vallen de activiteiten onder het toepassingsgebied van Hoofdstuk II van Titel V van de Codex (carcinogene agentia). Indien blijkt dat de gecumuleerde blootstelling aan nitrosamines beneden de 1 µg per m³ ligt, gelden alleen de bepalingen van Hoofdstuk I van Titel V van de Codex (chemische agentia).

Zoals te verwachten was werden de hoogste concentraties gemeten vlak bij zoutbaden.^{3 4}

³ N-nitrosamines volatils dans l'industrie du caoutchouc Evaluation de l'exposition professionnelle sur trente-six lignes de vulcanisation continue B. Oury, J.C. Protois INRS Etude de terrain ND 2059-168-97 Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail n° 168 3^e trimestre 1997

⁴ Assessment of exposure to carcinogenic N-nitrosamines in the rubber industry B. Oury, J.C. Limasset, J.C. Protois Int. Arch. Occup. Environ. Health (1997) 70 : 261-271

In opslagruimten blijken vaak relatief hoge concentraties voor te komen.

Dit gegeven wijst erop dat de problematiek actueel blijft: hoewel de industriële activiteit van het vulkaniseren blijkbaar meer en meer verhuist naar nieuwe industrielanden blijven opslagmagazijnen voor rubberartikelen bestaan. Het is de vraag of bij de productie aandacht was voor de arbeidsomstandigheden, onder meer inzake het vermijden van precursoren van kankerverwekkende nitrosamines.

In Duitsland beperken metingen van nitrosamines zich de laatste jaren hoofdzakelijk tot magazijnen voor opslag van ingevoerde goederen.⁵

Om de blootstelling aan nitrosamines te beperken kan de klassieke hiërarchie van preventieve maatregelen doorlopen worden. Concreet betekent dit:

- Het aanpassen van de formuleringen zodanig dat de precursoren van nitrosamines vermeden worden. De TRGS 552 kan hierbij een goede leidraad zijn.
- Het voorkomen van het gebruik van zoutbaden en indien dit niet mogelijk is het zo goed mogelijk isoleren van het bad van de omgeving: werken in een gesloten systeem in onderdruk.
- Afzonderen van de activiteiten waarbij nitrosamines vrijkomen ten opzichte van de rest van de werkplaatsen om het aantal blootgestelde werknemers te beperken. Menging van grondstoffen, eigenlijke vulkanisering en opslag van eindproducten.

6. Dankwoord

Dank voor de medewerking aan de preventieadviseurs, de productieverantwoordelijken van de bezochte bedrijven en vooral de werknemers die de monsternemingsapparatuur gedragen hebben. De hulp van heer Benoît Oury van INRS bij het opstarten van de methode vooral de suggesties voor het aanmaken van de adsorptiebuisjes wordt sterk geapprecieerd.

⁵ Dietmar Breuer BGIA, persoonlijke mededeling

Bijlage 1: Indeling N-nitrosamines

N-Nitrosamines	CAS-nummer	IARC	ESIS: Bijlage I van richtlijn 67/548/EEG
NDM	62-75-9	Carcinogeen 2A	R45, T+; R26, T; R-25-R48/25, N ; R51-R53, S53, S45, S61
NME	10595-95-6	Carcinogeen 2B	Niet gecatalogeerd in ESIS
NDE	55-18-5	Carcinogeen 2A	Niet ingedeeld volgens 67/548/EEG
NDP	621-64-7	Carcinogeen 2B	R45, Xn; R22, N; R51-R53, S53, S45, S61
NDB	924-16-3	Carcinogeen 2B	Niet gecatalogeerd in ESIS
NPi	100-75-4	Carcinogeen 2B	Niet ingedeeld volgens 67/548/EEG
NPY	930-55-2	Carcinogeen 2B	Niet ingedeeld volgens 67/548/EEG
NMO	59-89-2	Carcinogeen 2B	Niet gecatalogeerd in ESIS

IARC: WHO International Agency for Research on Cancer

2A: waarschijnlijk carcinogeen voor mensen

2B: mogelijk carcinogeen voor mensen

ESIS: European Chemical Substances Information System

T+: zeer giftig

T: giftig

Xn: schadelijk

N: milieugevaarlijk

R45: kan kanker veroorzaken.

R22: schadelijk bij opname door de mond.

R26: zeer vergiftig bij inademing.

R25: vergiftig bij inademing door de mond.

R48/25: vergiftig: gevaar voor ernstige schade aan de gezondheid bij langdurige blootstelling bij opname door de mond.

R51: vergiftig voor in het water levende organismen.

R53: kan in het aquatisch milieu op lange termijn schadelijke effecten veroorzaken.

S53: blootstelling vermijden: voor gebruik speciale aanwijzingen raadplegen.

S45: ingeval van ongeval of indien men zich onwel voelt, onmiddellijk een arts raadplegen (indien mogelijk hem dit etiket tonen).

S61: voorkom lozing in het milieu. Vraag om specifieke instructies/veiligheidskaart.

Bijlage 2: Technische specificaties gebruikte apparatuur.

Gaschromatograaf:

Thermo Quest Trace GC 2000 series.
NPD-detector met TID-2 zwart thermionische bron.
Autosampler AS-2000 Thermo Finnigan.

Kolommen:

Chrompack Varian WCOT fused silica CP-WAX 52 CB:

Lengte 30 m
Inwendige diameter: 0,53 mm
Filmdikte: 1 μm

Chrompack Varian WCOT fused silica CP-sil 8 CB:

Lengte: 30 m
Inwendige diameter: 0,25 mm
Filmdikte: 0,50 μm

Alltech WCOT fused silica AT-CAM (identiek aan CP-WAX 51 CB):

Lengte: 30 m
Inwendige diameter: 0,25 mm
Filmdikte: 1 μm

De parameters voor de instellingen van de GC gelden voor de analyse op de CP-WAX 52 CB, voor de andere twee kolommen werden deze parameters aangepast volgens de noden van die kolommen.

Oven: temp: 37°C houden voor 5 minuten, opwarmen volgens 35°C/min tot 100 °C, dan verder opwarmen volgens 15°C/min tot 160°C en de laatste stap opwarmen volgens 15°C/min tot 180°C en 3 minuten houden op 180°C.

Constante druk op 30 Kpa

Splitless injectie met injector op 150°C, constant septum purge en een splitless time van 0,5 minuten.