



QRA-selectiemethodiek “toxisch en/of ontvlambaar”

Welke stoffen moeten worden beschouwd in QRA's voor inrichtingen?

A. van Leeuwenhoeklaan 9
3721 MA Bilthoven
Postbus 1
3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl

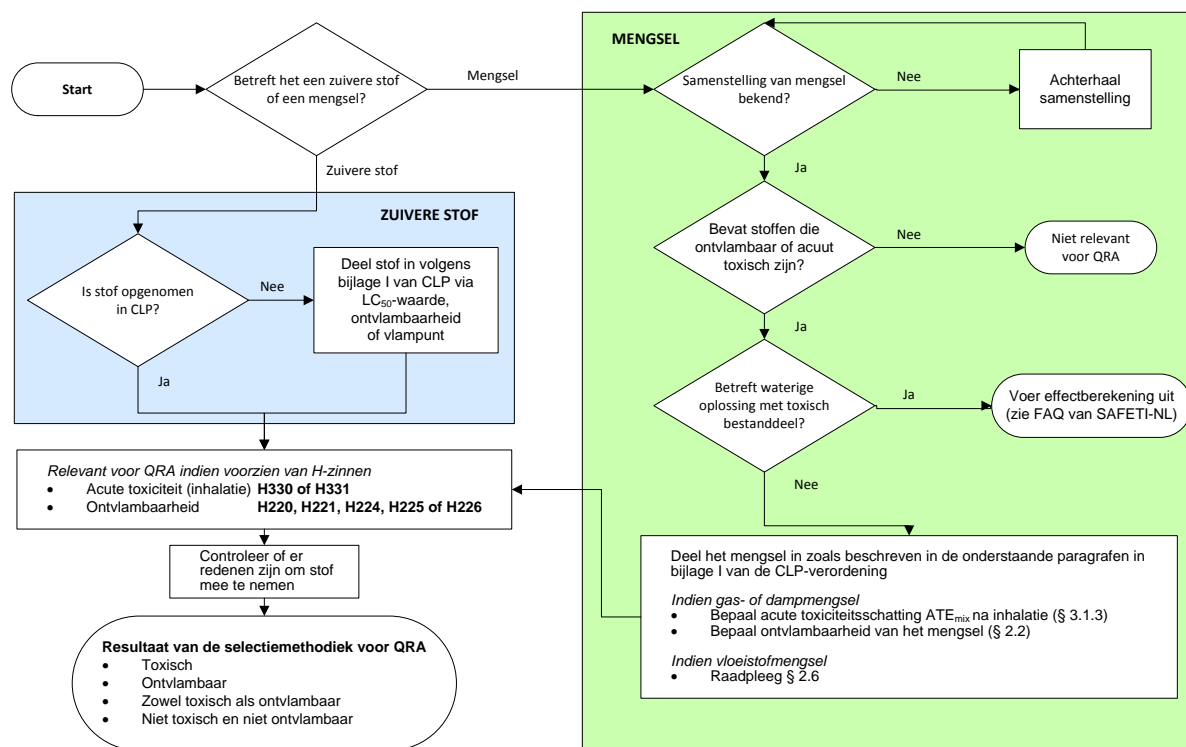
Datum 24 mei 2016
Behandeld door Centrum Veiligheid (omgevingsveiligheid@rivm.nl)

T 030 274 91 11
F 030 274 29 71
info@rivm.nl

1. Inleiding

In een kwantitatieve risicoanalyse (QRA) voor inrichtingen worden alleen stoffen beschouwd die relevant zijn voor de externe veiligheid. Het gaat bij QRA's om stoffen die ontvlambaar en/of toxisch via inhalatie zijn. Onder stoffen worden zowel zuivere stoffen als mengsels hiervan verstaan.

Deze notitie beschrijft een selectiemethodiek om te bepalen welke stoffen moeten worden beschouwd in SAFETI-NL als ontvlambaar en/of toxisch¹, en dus moeten worden meegenomen in de QRA. De selectiemethodiek is weergegeven in Figuur 1, en wordt daarna verder toegelicht.



Figuur 1: Schematische weergave van de selectiemethodiek waarmee getoetst kan worden of de stof als toxisch of ontvlambaar kan worden beschouwd.

¹ Artikel 1 van de Revi is van toepassing op toxische stoffen die nog steeds aangeduid worden met T en T+. De vertaling tussen de oude en de nieuwe classificatie wordt weergegeven in tabel 1.1 van bijlage VII van CLP. Voor acute inhalatietoxiciteit correspondeert de combinatie van T (R23) en T+ (R26) met de CLP-gevarencategorieën Acute tox. 1, 2 en 3, aangeduid met H330 en H331. Er is nog een classificatie voor acute toxiciteit bij inademing, namelijk die van gevarencategorie 4 (H332): "Schadelijk bij inademing". Deze categorie komt overeen met Xn (R20), en wordt in beginsel buiten beschouwing gelaten. Verder wordt er hier niet gekeken naar grenswaarden van hoeveelheden, zoals bij de subselectie wel het geval is, maar puur naar de stoffeigenschappen.

2. CLP (Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures)

De methodiek maakt gebruik van de classificatie volgens de Europese CLP-verordening die aansluit bij het Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)². Zuivere stoffen en mengsels die niet reeds volgens het CLP zijn geïnclassificeerd, kunnen door de QRA-opsteller zelf worden geïnclassificeerd met behulp van de in de CLP-verordening beschreven methodiek.

Bijlage VI van de CLP-verordening bevat de een lijst met de geharmoniseerde classificaties voor duizenden stoffen (<http://stoffen-info.nl/websites-onderwerpen/helpdesk-clp-eu-ghs/wetgeving/>) of voor geregistreerde stoffen in meer detail per stof via <http://apps.echa.europa.eu/registered/registered-sub.aspx>). Van diverse stoffen zijn echter de eigenschappen ontvlambaarheid en toxiciteit (nog) niet beoordeeld. Daarom is het feit dat aan een stof een bepaalde H-zin niet is toegekend, geen garantie dat de stof niet relevant is; het is altijd de verantwoordelijkheid van de QRA-opsteller om na te gaan of een stof op grond van zijn gevaarseigenschappen moet worden beschouwd.

In tabel 1 staat een overzicht van de classificaties die relevant geacht worden voor de indeling van stoffen als toxisch en/of ontvlambaar in QRA's.

Tabel 1: Stoffen met de volgende gevarencategorieën en H-zinnen worden relevant geacht voor QRA-opstellers

Classificatie	H-zin	Nadere gevarenaanduiding
Ontvlambare gassen, gevarencategorie 1	H220	Zeer licht ontvlambaar gas
Ontvlambare gassen, gevarencategorie 2	H221	Ontvlambaar gas
Ontvlambare vloeistoffen, gevarencategorie 1	H224	Zeer licht ontvlambare vloeistof en damp
Ontvlambare vloeistoffen, gevarencategorie 2	H225	Licht ontvlambare vloeistof en damp
Ontvlambare vloeistoffen, gevarencategorie 3	H226	Ontvlambare vloeistof en damp
Acute toxiciteit bij inademing, gevarencategorie 1	H330	Dodelijk bij inademing
Acute toxiciteit bij inademing, gevarencategorie 2	H330	Dodelijk bij inademing
Acute toxiciteit bij inademing, gevarencategorie 3	H331	Giftig bij inademing

In de volgende paragrafen worden acute toxiciteit bij inademing en ontvlambaarheid van gassen, dampen en vloeistoffen nader toegelicht.

3. Acute inhalatoire toxiciteit

3.1 Zuivere stoffen

De acute toxiciteitsschatting (ATE) voor de inademing van een zuivere stof is volgens de CLP-verordening ingedeeld via de hoogte van de LC₅₀-waarde. Mocht de zuivere stof niet voorkomen in de stoffenlijst van de CLP-verordening, dan zal de gebruiker deze zelf moeten indelen aan de hand van een te selecteren ATE c.q. LC₅₀ (bij een blootstelling van 4 uur = 4h)³.

Tabel 2 geeft aan bij welke LC₅₀-waarden (4h) de voor QRA's relevant geachte H-zinnen gelden voor zowel gassen als dampen⁴. Stoffen met hogere LC₅₀-waarden dan die in tabel 2 vermeld zijn, zullen naar verwachting buiten de inrichting door verdunning geen letale effecten opleveren.

² Publicatieblad van de Europese Unie, Verordening (EG) Nr. 1272/2008 (L 353) betreffende de indeling, etikettering en verpakking van stoffen en mengsels tot wijziging en intrekking van de Richtlijnen 67/548/EEG en 1999/45/EG en tot wijziging van Verordening (EG) nr. 1907/2006. In het Engels bekend als "Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures" (CLP). Hieronder vallen ook verordeningen tot wijziging (ATP, Adaption to Technical Progress).

³ LC₅₀-waarden gelden voor een zekere diersoort bij een zekere blootsteldingsduur. De CLP-verordening geeft aan dat de concentraties zijn gebaseerd op een blootstelling gedurende 4 uur in een testopstelling, van bij voorkeur ratten. Het vaststellen van 'de' LC₅₀ is geen sinecure en vereist toxicologische kennis. Richtlijnen voor de selectie van LC₅₀-waarden zijn opgenomen in de methodiek voor de afleiding van probitrelaties, te vinden op de website van het RIVM.

⁴ De CLP-verordening vermeldt dat wanneer de stof bij 20 °C en 101,3 kPa volledig gasvormig is, dit een gas genoemd wordt. Er is sprake van een damp als bij deze omstandigheden ook nog een vloeibare fase bestaat. Let hierbij op de verschillende eenheden: ppm voor gassen versus mg/m³ voor dampen. Ook voor nevels noemt de CLP-verordening LC₅₀-grenzen. Deze zijn in deze methodiek niet bruikbaar; voorbij een eventueel uit een nevel ontstane plas zal SAFETI-NL geen nevel maar damp modelleren.

Tabel 2: Voor QRA's relevant geachte indelingscriteria voor inhalatie-toxische gassen en dampen aan de hand van LC₅₀-waarden

Fase	Eenheid	H330 "Dodelijk bij inademing"	H331 "Giftig bij inademing"
Gassen	ppm	LC ₅₀ (4h) ≤ 500	500 < LC ₅₀ (4h) ≤ 2.500
Dampen	mg/m ³	LC ₅₀ (4h) ≤ 2.000	2.000 < LC ₅₀ (4h) ≤ 10.000

3.2 Mengsels

Het berekenen van de toxiciteit van mengsels in een QRA kan pas gebeuren wanneer de samenstelling hiervan bekend is. Bij mengsels van stoffen betreft de te toetsen letale-concentratiewaarde de zogenaamde ATE_{mix}. Deze is gebaseerd op de ATE c.q. de LC₅₀-waarde van de respectievelijke componenten van het mengsel. De formule voor het berekenen van de concentratie-gewogen ATE_{mix} wordt in paragraaf 3.1.3.6.1. van de CLP-verordening gegeven. Bij het toetsen of inhalatie van een mengsel tot acute toxiciteit leidt, gelden de getalswaarden van tabel 2. Als door verdunning de ATE_{mix} een hogere waarde heeft dan die vermeld in de kolom met H331 (voor gasmengsels ATE_{mix} > 2.500 ppm en voor dampmengsels > 10⁴ mg/m³), dan wordt het mengsel in principe niet als toxisch beschouwd.

3.3 Waterige oplossingen in SAFETI-NL

Het aanmaken van waterige oplossingen als een mengsel in SAFETI-NL leidt tot onbetrouwbare resultaten. Op de SAFETI-NL-webpagina bij "Vragen en antwoorden" is daarvoor een rekenmethode voorgesteld. Als de letaliteit buiten de inrichting groter dan of gelijk aan 1% is, dan moet het waterige mengsel meegenomen worden in de QRA.

4. Ontvlambaarheid

Binnen de CLP-classificatie zijn vijf H-zinnen van toepassing op ontvlambare gassen en vloeistoffen c.q. dampen (H22*, zie tabel 1). In § 2.2 en 2.6 van bijlage I van de CLP-verordening staat beschreven hoe ontvlambare gassen en vloeistoffen worden onderverdeeld in gevarencategorieën en daarbij behorende H-zinnen. Tabel 3 vat samen bij welke criteria er sprake is van een voor een QRA relevante stof bij omgevingstemperatuur en -druk.

Tabel 3: Voor QRA's relevant geachte indelingscriteria voor ontvlambaarheid

Fase	Relevantie voor QRA
Gassen/dampen	ontvlambaar bij 20 °C
Vloeistoffen	vlampunt ≤ 60 °C

Wanneer een zuivere stof (nog) niet is geclassificeerd onder CLP, kan getoetst worden of deze aan bovengenoemde ontvlambaarheidscriteria voldoet. Bij mengsels van stoffen met ontvlambare bestanddelen kan het ontvlambaarheidsinterval ook bepaald worden met SAFETI-NL⁵.

5. Zowel toxische als ontvlambare eigenschappen in mengsels

In SAFETI-NL zal een zuivere stof die zowel toxisch als ontvlambaar is, in principe worden gemodelleerd als "Both". Deze modelkeuze heeft effect op de wijze waarop ontstekingskansen worden doorgerekend⁶. Voor een mengsel van toxische en ontvlambare stoffen zal er door de QRA-opsteller bepaald moeten worden hoe deze in SAFETI-NL gemodelleerd wordt. Er wordt hier voorgesteld om de modelkeuze binnen SAFETI-NL af te laten hangen van de acute inhalatoire toxiciteit van het mengsel, dus de hoogte van ATE_{mix}.

- Als het mengsel geclassificeerd wordt onder H330 of H331 (voor gasmengsels ATE_{mix} ≤ 2.500 ppm) en bovendien ontvlambaar is, kan het als "Both" gemodelleerd worden.

⁵ Materials-tab in SAFETI-NL: Insert Mixture → New Mixture. "Composition" op basis van aantal mol van de verschillende stoffen. Via de knop "Calculate" worden de gemiddelde gegevens over ontvlambaarheidsinterval berekend. Let op: de fysisch-chemische eigenschappen van de stoffen moeten hierbij voldoende overeenkomen (bij twijfel: safeti-nl@rivm.nl).

⁶ SAFETI-NL neemt bij keuze voor "Both" voor ontvlambaarheid alleen de directe ontsteking, met kans p_{direct} , mee voor brand en/of explosie. Verder geldt $(1 - p_{direct})$ als de kans op de toxische gebeurtenis. Hierdoor zal bij een relatief hoog gehalte ontvlambaar materiaal ten opzichte van het gehalte toxisch materiaal het risico onderschat worden door SAFETI-NL, omdat de indirecte ontsteking niet wordt meegenomen.

- Als het mengsel niet onder H330 of H331 (voor gasmengsels $ATE_{mix} > 2.500$ ppm) valt, maar wel ontvlambaar is, kan het als “Flammable” gemodelleerd worden, en niet als “Toxic” of “Both”.

Dit wordt in de appendix nader verantwoord.

6. Andere redenen om stoffen mee te nemen

Het is mogelijk dat een stof die volgens deze methodiek niet als toxisch en/of ontvlambaar is ingedeeld, toch relevant is voor een QRA. Hieronder worden enkele mogelijk relevante aanknopingspunten genoemd. Let wel, het is altijd de verantwoordelijkheid van de QRA-opsteller om na te gaan of een stof op grond van haar gevaarseigenschappen in een QRA moet worden beschouwd.

- Er bestaat aanvullende gevareninformatie binnen CLP:
 - EUH018 — Kan bij gebruik een ontvlambaar/ontplofbaar damp-luchtmengsel vormen*
 - EUH029 — Vormt giftig gas in contact met water⁷.*
- Er ontstaan toxische verbrandingsproducten (bijvoorbeeld wegens de aanwezigheid van de elementen stikstof, zwavel, chloor, fluor of broom)⁸.
- De stof kan buiten de inrichting zuurstofverdringend werken.
- De stof staat onder druk en kan bij het bezwijken van de tank een drukgolf c.q. BLEVE veroorzaken die tot letale effecten buiten de inrichting leidt.

⁷ Het betreft stoffen als trichloorsilaan, calcium-, aluminium-, magnesium- en zinkfosfide, fosforpentasulfide, zwavelchloride en thionylchloride.

⁸ Zie hoofdstuk 8 van de Handleiding Risicoberekeningen Bevi module C (versie 3.3, 1 juli 2015).

Appendix: Verantwoording modelkeuze in SAFETI-NL bij mengsels

In deze appendix worden twee soorten mengsels doorgerekend die zowel toxische als ontvlambare eigenschappen hebben. De verschillende mengverhoudingen in molpercentages (vol%) zijn dusdanig gekozen dat het mengsel volgens de hoogte van de ATE_{mix} van het mengsel nog net binnen een bepaalde toxische categorie valt.

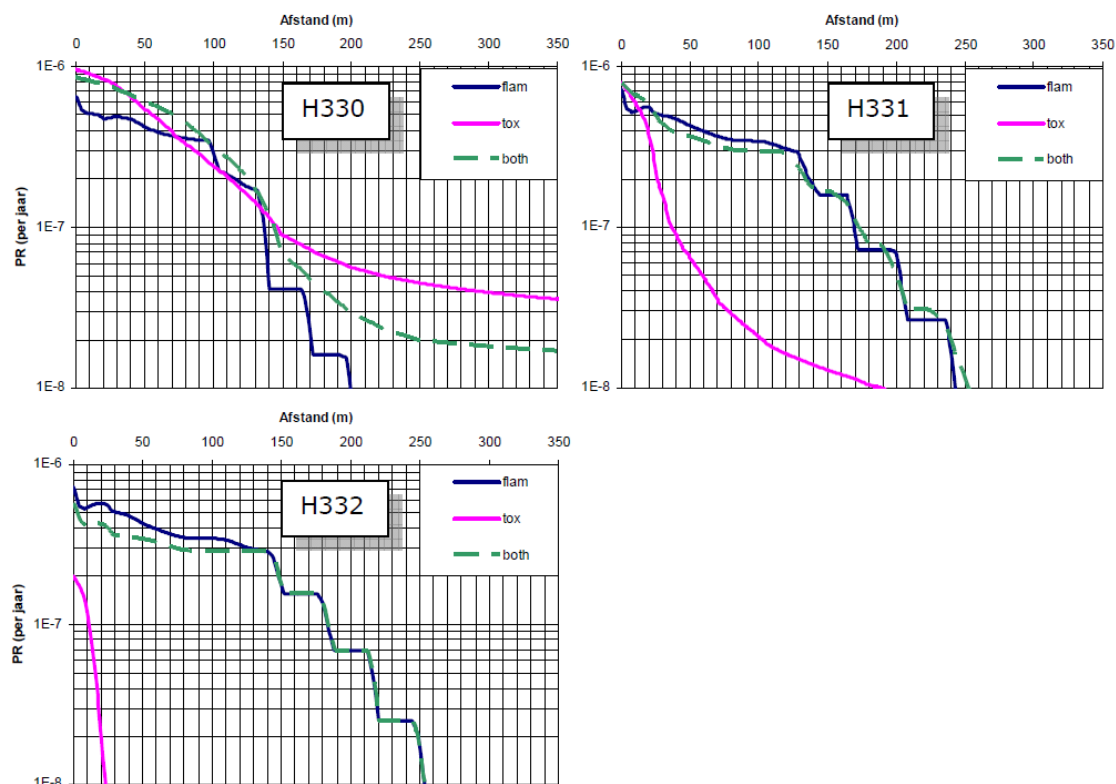
De doorgerekende standaardscenario's betreffen: "instantaan falen", "10mm lek" en "10 minuten uitstroom" van een arbitrair gekozen volume 1500 m^3 bij 20 bar. De figuren zijn "risk transects" met op de horizontale as de afstand tot de bron (in meter), en de verticale as het plaatsgebonden risico (PR) per jaar. Eerst worden twee voorbeelden doorgerekend, en vervolgens worden deze bediscussieerd.

1. Mengsels van methaan en zwavelwaterstof

We gaan in dit voorbeeld uit van een LC_{50} van 304 ppm^9 zwavelwaterstof (H_2S). Er worden m.b.v. deze waarde drie mengsels gemaakt van H_2S en methaan (CH_4) die volgens de ATE_{mix} -berekening nog net binnen de categorieën vallen:

- Mengsel H330 ($\leq 500 \text{ ppm}$): 61 vol% H_2S en 29 vol% CH_4 ,
- Mengsel H331 ($\leq 2.500 \text{ ppm}$): 12 vol% H_2S en 78 vol% CH_4 ,
- Mengsel H332 ($\leq 20.000 \text{ ppm}$): 1,5 vol% H_2S en 98,5 vol% CH_4 .

Dit geeft de volgende risk-transects voor de drie mogelijke modelkeuzes ontvlambaar (flam), toxisch (tox), ontvlambaar en toxisch (both) m.b.v. de stofeigenschappen voor ontvlambaarheid en toxiciteit volgens SAFETI-NL (figuur A1).

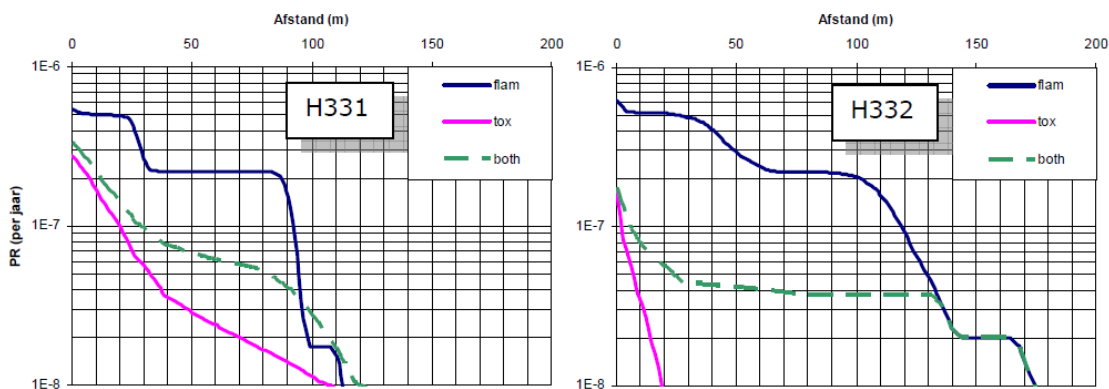


Figuur A1: Risk-transects van drie mengsels van methaan en zwavelwaterstof die nog net voldoen aan respectievelijk H330, H331 of H332, berekend met de drie mogelijke modelkeuzes in SAFETI-NL.

⁹ Volgens de vervallen Beleidsregels arbeidsomstandighedenwetgeving is de LC_{50} (1 uur, rat) 898 mg/m^3 . CLP schrijft voor dat deze waarde gedeeld door 2 gezien mag worden als geldend voor 4 uur. Vervolgens komt 449 mg/m^3 overeen met 304 ppm .

2. Mengsels van methaan en koolmonoxide

Het volgende voorbeeld betreft twee mengsels van methaan en koolmonoxide (CO). Koolmonoxide is volgens de CLP-indeling een stof met classificatie H331 en H220. Overigens wordt wegens de lage reactiviteit van CO deze niet als ontvlambaar gemodelleerd. Uitgaande van een LC_{50} van 1.807 ppm CO zou een mengsel met 72 vol% CO en 28 vol% methaan nog net H331 zijn. Een mengsel met 9 vol% CO is nog net H332 (Figuur A2).



Figuur A2: Risk-transects voor twee mengsels van methaan en koolmonoxide die nog net voldoen aan H331 of H332 berekend met de drie mogelijke modelkeuzes in SAFETI-NL.

Discussie

Als het mengsel onder de categorie H332 valt, is het voorstel dat met “Flammable” te modelleren; een zuivere stof met H332 zou immers ook niet als inhalatietoxisch beschouwd worden. De risk-transects laten voor beide mengsels zien dat “Flammable” een juiste modelkeuze is. Mengsels (en zuivere stoffen) die een nog hogere ATE_{mix} hebben dan die die H332 afbakt, zijn op het toxisch vlak niet relevant voor QRA's, en worden dan ook als “Flammable” gemodelleerd.

Vervolgens is het de vraag hoe mengsels met H330 en H331 moeten worden gemodelleerd. In principe zou “Both” de meest geschikte kandidaat zijn, omdat deze modelkeuze beide gevaarsaspecten modelleert. Bij beide mengsels is “Both” een goede tot redelijke keuze wanneer ze binnen de categorieën H330 of H331 vallen. Bij een zuivere stof die ontvlambaar is en het label H330 of H331 draagt, zou normaliter ook “Both” gekozen worden.

Samenvattend

- Als het mengsel geclassificeerd wordt onder “H330” of “H331” en bovendien ontvlambaar is, kan het als “Both” gemodelleerd worden.
- Als het mengsel niet onder “H330” of “H331” valt en wel ontvlambaar is, kan het als “Flammable” gemodelleerd worden (niet als “Toxic” of “Both”).