



Grunnlag for fastsettelse av grenseverdi

Grunnlagsdokument for
hydrogenbromid (HBr)

Tittel: Grunnlag for fastsettelse av grenseverdi.
Grunnlagsdokument for hydrogenbromid (HBr).

Utgitt av:
Arbeidstilsynet
Statens hus, 7468 Trondheim
Tlf: 73 19 97 00
Utgivelse: Desember 2014
Nettadresse: www.arbeidstilsynet.no

Dette dokumentet omhandler det toksikologiske grunnlaget og vurderinger, samt tekniske og økonomiske hensyn for fastsettelse av grenseverdi for hydrogenbromid (HBr).



Innhold

Innhold	3
Forord	4
Innledning	5
1. Stoffets identitet	5
2. Grenseverdier	5
2.1. Nåværende grenseverdi	5
2.2. Grenseverdi fra EU	5
2.3. Grenseverdier fra andre land og organisasjoner	6
2.4. Stoffets klassifisering	7
2.4.1. Merkeforskriften	7
2.4.2. CLP	7
3. Fysikalske og kjemiske data	7
4. Toksikologiske data og helseeffekter	8
4.1. Anbefaling fra SCOEL	8
4.2. Kommentarer fra TEAN	8
5. Bruk og eksponering	9
5.1 Forekomst og bruk	9
5.2 Opplysning fra Produktregistret	9
5.3 Eksponering og måledokumentasjon	9
5.3.1. EXPO-data	9
5.3.2. Prøvetakings- og analysemetode	9
6. Vurdering	9
7. Konklusjon med forslag til ny grenseverdi	10
8. Ny grenseverdi	10
9. Referanser	11
Vedlegg 1: Anbefalinger fra SCOEL	12



Forord

EU-rådets direktiv 98/24/EC (Vern av helse og sikkerhet til arbeidstakere mot risiko i forbindelse med kjemiske agenser på arbeidsplassen) av 7. april 1998 stiller krav om at EU-kommisjonen skal legge frem forslag til indikative grenseverdier for eksponering av visse kjemikalier som medlemslandene må innføre på nasjonalt nivå. De nasjonale verdiene kan være høyere enn de som står oppført i direktivet, dersom et medlemsland mener at det er nødvendig av tekniske og/eller økonomiske hensyn, men landene bør nærme seg den indikative verdien. Direktivet stiller krav om at indikative grenseverdier vedtas gjennom kommisjonsdirektiv. I Norge ble de indikative grenseverdiene innført som veiledende administrative normer.

Nye Arbeidsmiljøforskrifter trådte i kraft 1.1.2013. Blant disse var forskrift om tiltaksverdier og grenseverdier for fysiske og kjemiske faktorer i arbeidsmiljøet samt smitterisikogrupper for biologiske faktorer (forskrift om tiltaks- og grenseverdier). De veiledende administrative normene ble forskriftsfestet og fikk betegnelsen tiltaksverdier.

I 2015 ble begrepet «grenseverdi» for kjemikalier presisert og begrepet «tiltaksverdi» for kjemikalier ble opphevet i forskrift om tiltaks- og grenseverdier. I vedlegg 1 til forskriften ble det innført en tydeliggjøring av anmerkningene.

I hovedsak er grunnlaget for fastsetting av grenseverdi av stoffene i denne revisjonen utarbeidet i forbindelse med implementering av kommisjonsdirektiv 2000/39/EC. Direktivet ble implementert uten at grunnlaget for at Norge hadde en høyere verdi ble begrunnet. For flere av disse har EU også foreslått en korttidsverdi som Norge manglet regelverk for å kunne innføre på det tidspunktet.

Arbeidstilsynet har ansvaret for revisjonsprosessen og utarbeidelse av grunnlagsdokumenter for stoffene som blir vurdert. Det toksikologiske grunnlaget for stoffene i denne revisjonen baserer seg på kriteriedokumenter fra EUs vitenskapskomité for fastsettelse av grenseverdier, Scientific Committee for Occupational Exposure Limits (SCOEL). SCOEL utarbeider de vitenskapelige vurderingene som danner grunnlaget for anbefalinger til helsebaserte grenseverdier, og disse legges fram for kommisjonen.

Statens arbeidsmiljøinstitutt (STAMI) ved Toksikologisk ekspertgruppe for administrative normer (TEAN) bidrar med faglige vurderinger i dette arbeidet. TEAN vurderer og evaluerer de aktuelle SCOEL dokumentene, presiserer kritiske effekter og vurderer behov for korttidsverdier ut i fra den foreliggende dokumentasjonen. Videre søker og evaluerer TEAN nyere litteratur etter utgivelsen av dokumentet. TEAN bruker kriteriene gitt i SCOEL's metododokument, "Methodology for the derivation of occupational exposure limits: Key documentation (version 6)". Dette er inkludert i TEANs Metododokument del B (Prosedyre for utarbeidelse av toksikologiske vurderinger for stoffer som skal implementeres i den norske administrative norm liste etter direktiv fra EU-kommisjonen) utarbeidet for denne revisjonen.

Informasjon om bruk og eksponering i Norge innhentes fra Produktregisteret, EXPO databasen ved STAMI og eventuelle tilgjengelige måledata fra virksomheter/næringer.

Beslutningsprosessen skjer gjennom drøftingsmøter der Arbeidstilsynet, Næringslivets hovedorganisasjon/Norsk Industri og Landsorganisasjonen deltar, orienteringsmøter og høring. Konklusjonene fra høringen med forskriftsendringer og nye grenseverdier forelegges Arbeids- og sosialdepartementet som tar den endelige beslutningen.



Innledning

Dette grunnlagsdokumentet omhandler vurderingsgrunnlaget for fastsettelse av grenseverdi for hydrogenbromid. Innholdet bygger på anbefalinger for dette stoffet fra Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) i EU (vedlegg 1) og kommentarer fra TEAN.

1. Stoffets identitet

Stoffets navn, kjemiske symbol, stoffets identifikasjonsnummer i Chemical Abstract Service (CAS-nr.) og European Inventory of Existing Commercial chemical Substances (EINECS-nr. el. EC-nr.) og indekseringsnummer (Indeks-nr.) i EINECS er gitt i tabell 1.

Tabell 1. Stoffets navn og identitet.

Navn	Hydrogenbromid
Molekylformel	HBr
CAS-nr.	10035-10-6
EC-nr.	233-113-0
Indeks-nr.	035-002-00-0

2. Grenseverdier

2.1. Nåværende grenseverdi

Grenseverdi (Forskrift om Tiltaks- og grenseverdi, best. nr. 704) for hydrogenbromid i Norge er:

3 ppm, 10 mg/m³, anmerkning T (takverdi)

2.2. Grenseverdi fra EU

I direktiv 2000/39/EC foreslås:

STEL (Short Term Exposure Limit, 15 min): 2 ppm, 6,7mg/m³

Den europeiske vitenskapskomiteen, SCOEL foreslår for hydrogenbromid i sitt kriteriedokument fra 1992:

STEL (15 min): 2 ppm (6,7 mg/m³)



2.3. Grenseverdier fra andre land og organisasjoner

Nåværende grenseverdier for hydrogenbromid fra andre land og organisasjoner er gitt i tabell 2 nedenfor.

Tabell 2. Grenseverdier for hydrogenbromid fra andre land og organisasjoner.

Land/organisasjon	Kilde	Grenseverdi	Anmerkning
Sverige	Arbetsmiljöverkets föreskrifter och allmänna råd om hygieniska gränsvärden, AFS 2011:18 ¹	Nivågrenseverdi: 1 ppm, 3,5 mg/m ³ Takgrenseverdi: 2 ppm, 7 mg/m ³	
Danmark	At-vejledning, stoffer og materialer - C.0.1, 2007 ²	8-timers-verdi: 2 ppm, 6,7 mg/m ³	E (EU-grenseverdi) L (takverdi)
Finland	HTP-värden 2012 ³	Korttidsverdi (15 min): 2 ppm, 6,7 mg/m ³	
Storbritannia	EH40/2005 Workplace exposure limits ⁴	Korttidsverdi (15 min): 3 ppm, 10 mg/m ³	
Nederland	The Social and Economic Council of the Netherlands (SER), Occupational exposure limits database ⁵	Korttidsverdi (15 min): 6,7 mg/m ³	
ACGIH, USA	ACGIH Guide to occupational Exposure Values, 2012 ⁶	CEIL (C): 2 ppm, 6,8 mg/m ³	C (ceiling value): takverdi
OSHA	ACGIH Guide to occupational Exposure Values, 2012 ⁶	8-timers TWA: 3 ppm, 10 mg/m ³	
NIOSH, USA	ACGIH Guide to occupational Exposure Values, 2012 ⁶	CEIL (C): 3 ppm, 10 mg/m ³	C (ceiling value): takverdi
DFG MAK	List of MAK and BAT Values 2013 ⁷	8-timers TWA: 2 ppm, 6,7 mg/m ³	D (ingen tilgjengelige data for vurdering av embryo- eller fosterskade, eller tilgjengelige data ikke tilstrekkelig for klassifisering i en av gruppene A-C) I(1) Overskridelsesfaktor
Tyskland, Myndighetene	BauA ⁸	8-timers-verdi: 6,7 mg/m ³	

¹ http://www.av.se/dokument/afs/afs2011_18.pdf

² <http://www.at.dk/~media/3FA26655715740ED84EA28EC1191FB62.ashx>

³ Social og helse- og miljøvernministeriet, HTP-värden, Koncentrationer som befunnits skadliga, Publikationer 2012:06, Helsingfors, http://www.stm.fi/c/document_library/get_file?folderId=5197397&name=DLFE-19906.pdf

⁴ <http://www.hse.gov.uk/pubns/priced/ch40.pdf>

⁵ http://www.ser.nl/en/oel_database.aspx

⁶ Guide to occupational exposure values compiled by ACGIH, 2013.

⁷ Deutsche Forschungsgemeinschaft, List of MAK and BAT values 2013, Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area, report No. 49, 2013, Wiley-VCH, Tyskland.

⁸ http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf;jsessionid=EB7292E8B7DED5F0931D016EBF4ACF0B?_blob=publicationFile&v=7

2.4. Stoffets klassifisering

Forskrift om klassifisering, merking m.v. av farlige kjemikalier (merkeforskriften) blir erstattet av CLP (*Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures*) som er de nye reglene for klassifisering, merking og emballering av stoffer og stoffblandinger i EU. CLP vil gradvis fase ut merkeforskriften, og CLP og merkeforskriften vil gjelde parallelt fram til 1. juni 2015.

2.4.1. Merkeforskriften

Hydrogenbromid er klassifisert i henhold til merkeforskriften med risikosetninger C: R35 «Sterkt etsende»; Xi: R37 «Irriterer luftveiene».

2.4.2. CLP

Hydrogenbromid er klassifisert i henhold til reguleringen (EC) No 1272/2008 Annex VI. Hydrogenbromid er klassifisert og merket med koder i henhold til fareklasse og kategori som gitt i Tabell 3 nedenfor.

Tabell 3. Fareklasser, farekategori, faresetninger, samt merkekoder for hydrogenbromid.¹

Fareklasse og farekategori	Merkekode	Faresetning
Etsende/irriterende for huden, farekategori 1A	H314	Gir alvorlige etseskader på hud og øyne
Spesifikk målorgantoksisitet – enkelteksponering, farekategori 3	H335	Kan forårsake irritasjon i luftveiene
Gass under trykk ²	H280	Inneholder gass under trykk, kan eksplodere ved oppvarming.

¹ <http://esis.jrc.ec.europa.eu/clp/ghs/search.php>.

² Gasser under trykk er inndelt i grupper, ikke i kategorier.

3. Fysikalske og kjemiske data

Hydrogenbromid (HBr) er en fargeløs gass ved standard temperatur og trykk, og med en sterk irriterende lukt. Gassen er veldig løselig i vann og løselig i etanol (*Handbook of Chemistry and Physics*, 2013-2014). For fysikalske og kjemiske data for hydrogenbromid vises det til tabell 4 nedenfor.

Tabell 4. Fysikalske og kjemiske data for hydrogenbromid.

Kjemisk symbol	HBr
Molekylvekt (u)	80,92 ¹
Fysisk tilstand (romtemperatur)	gass ¹
Smeltepunkt (�C)	-86,80 ²
Kokepunkt (�C)	-66,38 ²
Damp tetthet (20 �C) (g/cm ³)	3,307 ²
Damptrykk (kPa v/25 �C)	2 177 ¹
Lukterskel (ppm)	2 (6,7 mg/m ³) ¹
Omregningsfaktor (20 �C, 101 kPa) ¹	3,37 mg/m ³ = 1 ppm

¹ SCOEL,

²W.M. Haynes (sjefeditor), *Handbook of Chemistry and Physics*, 94. ed., 2013-2014.



4. Toksikologiske data og helseeffekter

Vurdering av toksikologiske data og helseeffekter av hydrogenbromid er angitt i SCOEL dokumentet på engelsk i vedlegg 1, og kommentarer fra TEAN er gitt i kapittel 4.2.

4.1. Anbefaling fra SCOEL

Anbefaling fra SCOEL er vedlagt (vedlegg 1). Dokumentet påpeker at data på eksponeringer hos dyr og mennesker er svært begrenset.

4.2. Kommentarer fra TEAN

SCOEL dokumentet ble ferdigstilt i 1992. Det er søkt etter nyere dokumenter og annen vitenskapelig litteratur for stoffet i litteraturlagene PubMed (Medline) for perioden etter 1991 og til i dag. Det ble funnet få nyere relevante artikler. Noen toksikologiske data ble også funnet i ECHA sin database over registrerte stoffer i REACH-systemet. Søk i databaser som ATSDR, NEG, IRIS, EURAR ga imidlertid ingen nyere dokumenter på hydrogenbromid (HBr). Generelt er toksikologiske data på HBr mangelfulle.

Det er enighet om at irritasjon av slimhinner i øvre luftveier samt hud og øyne er en kritisk effekt av HBr. Inhalering av høye doser kan gi alvorligere effekter som akutt lungeødem og RADS. Grunnlaget for å sette en grenseverdi er imidlertid ganske svakt. SCOEL bruker en studie av 6 forsøkspersoner som var eksponert for 2 til 6 ppm HBr over noen minutter. Eksponering for 5 og 6 ppm ga irritasjon i nese hos alle personene. Basert på denne studien ble NOAEL satt til 2 ppm. Studien er ikke publisert, men resultatene er beskrevet bl.a. i Patty's Toxicology (Bingham et al., 2001) og grunnlagsdokument for HBr fra MAK-kommisjonen.

ACGIH (2004) bruker ikke data fra studien nevnt ovenfor i sitt forslag til TLV, men baserer seg på studien av Stavert et al. (1991), hvor man bl.a. sammenlikner effekter av hydrogenklorid (HCl) og hydrogenbromid (HBr), og finner store likheter hos høyt eksponerte rotter. Kunnskaper om HCl blir så brukt for å sette en TLV for HBr (2 ppm). Ut fra sine kriterier argumenterer ACGIH for kun å sette en takverdi.

Kunnskapene om effekter av langtidseksponering for HBr er svake, og i følge SCOEL ikke tilstrekkelig til å sette en 8-timers TWA. Det foreligger imidlertid en nyere subkronisk studie på rotter som inhalerte damp av fosfortribromid (PBr₃) (Mattie, 1993). Dette er et stoff som raskt reagerer med vann og danner HBr og fosforsyring (H₃PO₃). PBr₃ gir derfor høy pålitelighetskår brukt som analogt stoff for HBr i "read across" metoder i REACH-systemet. Rottene (20 pr gruppe) ble eksponert 4 timer pr dag, 5 dager pr uke over 4 uker med konsentrasjoner på 0 til 0,3 mg/l. Histologiske forandringer ble funnet i nese-epitelet hos de høyest eksponerte. NOAEL ble bestemt til 0,1 mg/l PBr₃, som tilsvarer ca. 27 ppm (90 mg/m³) HBr. Den foreslåtte korttidsverdien (fra SCOEL) vil derfor beskytte mot slike skader.

Konklusjon

Det foreligger ikke nye opplysninger som tilsier at grunnlaget for SCOEL sine risikovurderinger av hydrogenbromid vil endres.



5. Bruk og eksponering

5.1 Forekomst og bruk

Hydrogenbromid finnes kun i kjemiske prosesser og blir produsert ved en direkte reaksjon mellom brom og hydrogengass med platina som katalysator, som et biprodukt av bromering av organiske forbindelser, og fra sjøvann. Hydrogenbromid blir brukt til produksjon av uorganiske og organiske bromider som mellomprodukter for mange kjemiske synteser. Forbindelsen er tilgjengelig som en vandig løsning (syre) eller som en flytende gass.

Det blir årlig produsert 50 000 tonn av syra hydrogenbromid i EU.

5.2 Opplysning fra Produktregistret

Det er ikke funnet opplysninger om mengde og bruk av hydrogenbromid i deklareringspliktige produkter etter års-oppdatering for 2011.

5.3 Eksponering og måledokumentasjon

5.3.1. EXPO-data

Det finnes ingen rapporterte målinger av hydrogenbromid i STAMIs eksponeringsdatabase EXPO.

5.3.2. Prøvetakings- og analysemetode

I tabell 5 er anbefalt metode for prøvetaking og analyser av hydrogenbromid presentert.

Tabell 5. Anbefalte metoder for prøvetaking og analyse av hydrogenbromid.

Prøvetakingsmetode	Analysemetode	Referanse
Silicagelrør	Ionekromatografi	NIOSH metode 7903 ¹

¹NIOSH metoder: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) finnes på www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154

Alternativt kan diffusjonsprøvetakere (dosimetre) benyttes (HSE MDHS 88). HSE-metoder: Health & Safety Executive (HSE): Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance; <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/index.htm>

6. Vurdering

Det finnes svært få data på mulige negative helseeffekter på menneske som blir eksponert for hydrogenbromid. Ingen toksisitetsdata fra dyrestudier er tilgjengelig, og det finnes heller ingen gentoksiske data.

SCOEL anser de tilgjengelige toksikologiske dataene for hydrogenbromid som utilstrekkelige for å kunne foreslå en helsebasert 8-timers grenseverdi (OEL), men de vurderer den vitenskapelige dokumentasjonen i kriteriedokumentet fra SCOEL (1992) som grunnlag til å fastsette en grenseverdi for korttidseksponering for å unngå eksponering som forårsaker irritativ effekt.

ACGIH (2004) bruker studien av Stavert et al. (1991) og kunnskap fra HCl sammenliknet med HBr for å sette en takverdi for hydrogenbromid (2 ppm). Med bakgrunn i denne studien, og at

helsekonsekvensene ved å bli eksponert for hydrogenbromid er mere utfordrende enn ved å bli eksponert for saltsyre, vurderes en takverdi på 2 ppm for hydrogenbromid.

Kritisk effekt ved å bli eksponert for hydrogenbromid er irritasjon av slimhinner i øvre luftveier samt hud og øyne. Inhalering av høye doser kan gi alvorlige effekter som akutt lungeødem og RADS (Reactive Airways Dysfunction Syndrome). SCOEL referer til en upublisert studie (Bingham et al., 2001) der NOAEL er satt til 2 ppm. Korttidsverdi som foreslått av SCOEL vil derfor beskytte mot slike skader.

For hydrogenbromid har vi ingen opplysninger om eksponeringen som kan brukes til tekniske og økonomiske forhold. Forslag til korttidsverdi baserer seg derfor på en vurdering av de toksikologiske dataene. Den foreslåtte korttidsverdien for hydrogenbromid gir ingen måletekniske utfordringer, og det forventes at de negative konsekvenser av forslaget vil være begrenset. Det er heller ikke funnet deklareringspliktige produkter av hydrogenbromid i Norge.

7. Konklusjon med forslag til ny grenseverdi

På bakgrunn toksikologiske data og helseeffekter (kommentarer fra STAMI, TEAN i kapittel 4 og SCOEL kriteriedokument i vedlegg 1), og av vurderingen gitt i kapittel 6 forslås at gjeldende grenseverdi for hydrogenbromid endres, men at anmerkning T (takverdi) beholdes.

På bakgrunn av tilgjengelig dokumentasjon foreslås en korttidsverdi med anmerkning T for hydrogenbromid:

Korttidsverdi (15 min): 2 ppm (7 mg/m³)
Anmerkning: T (takverdi)

8. Ny grenseverdi

På grunnlag av drøftinger med partene og høringsuttalelser ble ny grenseverdi for hydrogenbromid fastsatt til:

Korttidsverdi (15 min): 2 ppm (7 mg/m³)
Anmerkning: T (takverdi)

9. Referanser

Bingham E., Cohrssen B., Powell CH., Patty's Toxicology 5thed, 2001, Vol 3, 803-805.

Mattie D.R., Haaland P.D., Sterner P.R., Wolfe R.E., Dodd D.E., *Risk assessment for phosphorus tribromide*, United States Air Force Research Laboratory, December 1998.

Stavert D.M., Archuleta D.C., Behr M.J., Lehnert B.E.: *Relative toxicities of hydrogen fluoride, hydrogen chloride and hydrogen bromide in nose-and pseudo-mouth-breathing rats*, Fundamental and Applied Toxicology 1991;16:636-55.

Referanser fra SCOEL kriteriedokument ligger vedlagt.

Vedlegg 1: Anbefalinger fra SCOEL



*Recommendation from Scientific Expert Group
on Occupational Exposure Limits
for Hydrogen bromide*

8 hour TWA	:	-
STEL (15 mins)	:	2 ppm (6.7 mg/m ³)
Additional classification	:	-

Substance:

Hydrogen bromide		HBr	
Synonym	:	hydrobromic acid	
EINECS N°	:	233-113-0	
EEC N°	:	035-002-00-0	Classification : C; R35 Xi; R37
CAS N°	:	10035-10-6	
MWt	:	80.92	

Conversion factor (20°C, 101kPa) : 3.37 mg/m³ = 1 ppm

Occurrence/use:

Hydrogen bromide is a colourless gas at ambient temperature and pressure, with a strong irritating odour. It has a MPt of -89°C, a BPt of -67°C and a vapour pressure of 2177 kPa at 25°C. It has a vapour density of 2.8 times that of air. The odour threshold is about 2 ppm (6.7 mg/m³).

Hydrogen bromide is found only in chemical processes. The production rate of hydrobromic acid in the EEC is in the order of 50,000 tonnes per annum. It is produced by direct reaction of bromine and hydrogen, as a by-product during bromination of organic compound, and from seawater. It is used in production of inorganic and organic bromides as intermediates for many chemical syntheses. It is commercially available as an aqueous solution or as the liquefied gas.



Health Significance:

Data on occupational exposure and animal studies of the toxicity of hydrogen bromide are extremely limited. The critical effect is local irritancy of the skin, eyes and upper respiratory tract. Irritation of the nose and throat was reported in human volunteers, exposed to hydrogen bromide for "several" minutes at 3-4 ppm (10-13 mg/m³) (CSDH, 1955). A NOAEL of 2 ppm (6.7 mg/m³) was concluded.

There are no available animal toxicity data relevant for setting exposure levels. There is also an absence of mutagenicity data.

Recommendation:

The CSDH study of hydrogen bromide exposure to human volunteers was the only available basis for proposing exposure limits. This study identified a NOAEL of 2 ppm (6.7 mg/m³), with a LOAEL for irritation of 3-4 ppm (10-13 mg/m³). On the basis of this data the SEG recommended a STEL (15 mins) of 2 ppm (6.7 mg/m³) to prevent exposure to irritant levels. The lack of longer term exposure data, in either animals or man, does not permit proposal of a 8-hour TWA.

It should be noted that the recommended limit is close to the current limit of detection.

Bibliography:

Principal reference

~~SEG/CDO/9A~~ (1991). Criteria document for professional exposure limit for hydrogen bromide. Prepared by S. Basilico and T Garlanda, Milan. (CUR 44532)

Key Study

CSDH (1955). Connecticut State Department of Health, Hartford, unpublished data (as cited in HSDB/DIMDI Data Bank on line, 1990).

