

Formaldehyde

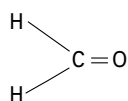
Formaldehyde is de laatste jaren sterk in de publiciteit gekomen. Enerzijds door de overlast, die in woningen, scholen e.d. ondervonden werd van dit gas, wanneer het uit met ureumformaldehyde verlijmd spaanplaat in deze ruimten vrijkwam (spaanplaatgas), anderzijds vanwege de veronderstelde kankerverwekkende eigenschappen.

HCHO

Synoniemen voor de naam formaldehyde zijn onder meer: methanal (de systematische naam), formaline (oplossing in water), formol, mierzuuraldehyde, methyleenoxide en methylaldehyde.

De stof werd in 1859 door de Rus A. M. Butlerov ontdekt bij zijn pogingen methyleenglycol [$\text{CH}_2(\text{OH})_2$] te maken. A.W. von Hofmann bereidde in 1868 als eerste formaldehyde uit methanol. In 1888 werd formaldehyde als desinfectans geïntroduceerd. Huidige wereld-jaarproductie: 5 miljoen ton.

Structuurformule:



0869-001

De stof wordt veel als een 37%-oplossing in water toegepast. Daar de stof gemakkelijk polymeriseert, bevatten technische kwaliteiten meestal methanol (10 à 15%) als inhibitor (stof die deze polymerisatie sterk vertraagt).

001-2 Formaldehyde

Chemische en fysische eigenschappen

	gas	37%-oplossing
– kleurloos met stekende en irriterende geur		
– smeltpunt (°C)	-118	-15
– kookpunt (°C, 1 bar)	-19,5	97
– vlampunt (°C)		50*
– zelfontbrandingstemperatuur (°C)	300	300
– relatieve dichtheid (water = 1)		1,1
– relatieve dampdichtheid (lucht = 1)	1,067	
– explosiegrenzen (methanolvrij) vol.% in lucht	7-73	
– goed oplosbaar in water, ethanol en ether		
– zeer reactief		
– omrekeningsfactoren (20 °C, 1 bar):	1 ppm = 1,25 mg/m ³	1 mg/m ³ = 0,80 ppm.

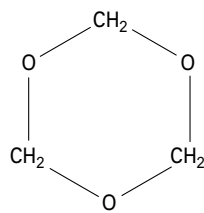
* Voor een oplossing die 15% methanol bevat.

Voorkomen en toepassingen

Formaldehyde wordt gewoonlijk uit methanol bereid; bij het Formax-procédé wordt methanol in aanwezigheid van gemodificeerde ijzeroxide/molybdeenoxide-katalysatoren geoxideerd met een overmaat aan lucht.

Formaldehyde kan ontstaan bij het roken van levensmiddelen (ham, vis), bij het roken van sigaretten en bij de onvolledige verbranding van koolwaterstoffen (uitlaatgassen van voertuigen, verbranding van aardgas).

Formaldehyde vormt gemakkelijk oligomeren, polymeren en co-polymeren, dit laatste onder meer met ureum.



Sommige van deze verbindingen kunnen gemakkelijk depolymeriseren.

Het trimeer wordt trioxaan genoemd. Deze stof smelt bij 61-62 °C en kookt bij 115 °C. Paraformaldehyde is een hogere polymeer, waarvan de samenstelling het best met de formule $\text{HO}(-\text{HCHO})_n\text{H}$ kan worden aangegeven. Het smeltpunt varieert al naar gelang de polymerisatiegraad, tussen de 120 en 170 °C. Bij kamertemperatuur verdampt het geleidelijk als het monomere formaldehyde.

Formaldehyde wordt toegepast:

- als desinfectans in schepen, opslagloodsen, ziekenhuizen en chemische toiletten;
- in de landbouw als bactericide, fungicide en nematocide (tegen aaltjes) bij bloembollen, als dompelbad en als grondontsmetter. Verder als rookmiddel tegen schimmels bij poot aardappelen;
- als reactiecomponent bij de fabricage van kunststoffen (bakeliet, ureumformaldehydelijm, UF-schuim), kunstzijde, organische producten, spiegels, explosieven e.d.;
- als conserveermiddel op universiteiten en mortuaria (sterk water);
- in de fotografie als hardingsmiddel voor gelatine en als sulfietbuffer in „lith“-ontwikkelaars;

Farmacologische en toxische eigenschappen

Formaldehyde is een biologisch sterk actieve stof, met vooral een prikkelende werking op de slijmvliezen, welke berust op de aanwezigheid van de carbonylgroep, die reageert met de aminogroepen van eiwitten uit de opperste cellaag van het slijmvlies met als gevolg afsterven en afstoten van de cellen. Daarnaast wordt formaldehyde in het lichaam gedeeltelijk tot kooldioxide (CO_2) via mierzuur (HCOOH) omgezet.

Er treedt een prikkeling van ogen en luchtwegen op bij blootstelling

001-4 Formaldehyde

aan 1 mg/m^3 of meer; er treedt een zekere mate van gewenning op. De reukdrempel ligt bij $0,05\text{-}2 \text{ mg/m}^3$. Werknemers die overgevoelig (gesensibiliseerd) zijn voor formaldehyde, lopen een verhoogd risico op aandoeningen van de huid (allergie) en luchtwegen. Wordt men – bijvoorbeeld bij ongevallen – aan hoge concentraties van formaldehyde blootgesteld, dan kan longoedeem veroorzaakt worden.

Met betrekking tot de kankerverwekkende eigenschappen kan het volgende opgemerkt worden: bij ratten en muizen werd neuscarcinoom vastgesteld indien ze langdurig aan betrekkelijk hoge concentraties formaldehyde (ratten: $7,5 \text{ mg/m}^3$, 6 uur per dag, 5 dagen per week gedurende 24 maanden, muizen: $18,8 \text{ mg/m}^3$, zelfde omstandigheden). Tot nu toe zijn er bij de mens geen aanwijzingen gevonden voor de vorming van neus- of andere tumoren ten gevolge van blootstelling aan formaldehyde.

Bij een blootstellingsniveau van $120 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ moet het carcinogene risico voor de mens verwaarloosbaar geacht worden.

Formaldehyde kan met zoutzuur reageren onder vorming van het zeer giftige bis(chloormethyl)ether (BCME).

Als MAC-C-waarde voor formaldehyde wordt in Nederland 2 ppm of 3 mg/m^3 (als HCHO) aangehouden.

Hierbij wordt onder MAC-waarde verstaan de maximaal aanvaarde concentratie van een gas, damp, nevel of van stof, is de concentratie in de lucht op de werkplek welke, voor zover de huidige kennis reikt, bij herhaalde expositie, 8 uur per dag, 5 dagen per week, ook gedurende een langere tot zelfs een arbeidsleven omvattende periode, in het algemeen de gezondheid van zowel de werknemers als ook hun nageslacht niet benadeelt.

De extra C-aanduiding geeft aan dat overschrijding van deze concentratie in alle gevallen voorkomen moet worden. Er zijn aanwijzingen dat in de nabije toekomst de MAC-waarde van formaldehyde verlaagd zal worden.

De maximaal toelaatbare concentratie van formaldehyde in de lucht in gebouwen (MIC-waarde = maximale immissie-concentratie) is aanzienlijk lager, namelijk $0,1 \text{ ppm}$ of $120 \text{ }\mu\text{g/m}^3$.

Meten van formaldehyde in de lucht

- Met behulp van proefbuisjes (b.v. Dräger), echter nogal ongevoelig.
- Formaldehyde laten absorberen in water. Na toevoegen van kwik (II) chloride, sulfiet en pararosaniline wordt een gekleurde verbinding gevormd. Extinctie meten bij 578 nm.
- Fotometrische bepaling met chromotroopzuur. Hiertoe de formaldehyde absorberen in een natriumwaterstofsulfietoplossing. Formaline reageert met chromotroopzuur onder vorming van een gekleurde verbinding waarvan de extinctie in een spectrometer bij 575 nm wordt gemeten (TNO-methode).

Literatuur

Een eerste indruk over de gevaren van formaldehyde krijgt men via de Chemiekaart C-0021 (Chemiekaarten 1980). Gegevens voor het veilig werken met chemicaliën. Uitgave van de Nederlandse Vereniging van Veiligheidskundigen, Het Veiligheidsinstituut en de Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie, Den Haag. Het Rapport inzake Formaldehyde (no. 4/81), opgesteld door de werkgroep van Deskundigen van de Nationale MAC-Commissie (Directoraat-Generaal van de Arbeid, Balen van Andelplein 2, Voorburg) bevat veel medische informatie.

Eveneens dient gewezen te worden op ECETOC Technical report no.1: Assessment of data on the effects of formaldehyde on humans en no. 2: The mutagenic and carcinogenic potential of formaldehyde (European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre, Avenue Louise 25C, B.63, B-1050 Brussel, België) en het door National Academy Press (Washington) uitgegeven boek „Formaldehyde and other Aldehydes” (ISBN 0-309-03146-X). Het advies van de door de voormalige Minister van Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Dr. L. Ginjaar ingestelde Bijzondere Adviescommissie For-

001-6 Formaldehyde

maldehyde is in de VAR-reeks verschenen onder de titel: „Formal-
dehyde en kanker bij de Mens” (ISBN 90-12-03952-5).

Drs. A. C. H. van Peski
1982-10-07