

HELSEFARLIGE KJEMIKALIER I INDUSTRIEN

Kjemiske påvirkninger / Kjemisk betingede skader

Chefskjemiker Karl Wulfert.

=====

1970

## HELSEFARLIGE KJEMIKALIER I INDUSTRIEN.

-----

Helsefarlige kjemikalier og kjemikaliekomposisjoner vil ved mangelfulle sikringstiltak kunne gi anledning til "kjemiske påvirkninger" / "Kjemisk betingede skader" /.

Som kjemiske påvirkninger betegnes en hvilken som helst form for "påvirkning" eller "helseskade" som vites å kunne oppstå i påviselig samband med kjemikalie-kontakt. Både enkel-substanser og stoffblandinger.

Etter denne definisjon vil slike påvirkninger spenne over hele registret fra bagatellmessige, subjektivt og objektivt ubetydelige påvirkninger (uten "Spätschaden") til tilfelle av grove skader med mere eller mindre langvarig sykeleie, eventuelt ledsaget av invalidisering - og i verste tilfelle med dødlig utgang.

Kontakten kan skje ved hudkontakt. Huden kommer i berøring med faste, flytende eller gassformede substanser av irriterende, etsende og/eller hudpenetrerende stoffer. De finere slimhinner (øye, nese, svelg, munnhulen) samt spiserøret og maveslimhinnen, er langt mindre motstandskraftige enn alminnelig hud.

Foretsningsskadenes størrelse er avhengig av angjeldende substans kjemiske natur, substansens konsentrasjon og mengde, kontaktens varighet og av temperaturen: varme oppløsninger og stoffpartikler vil kunne fremkalle både brann-og etsskader innen meget kort tid. Faste stoffer vil løse seg i den tynne vannfilm som dekker huden, under dannelse av konsentrerte oppløsninger. Varm, svett hud vil fortære bli angrepet enn tørre, kjølige hudpartier. Stoffer som er absolutt uløselig i vann og de forskjellige kroppsvæsker /svette, tårer, spytt, mavesaft, tarmsaft / må antas ikke å kunne fremkalle hudforetsinger eller forgiftninger. Det må dog påpekes at det ikke finnes en "absolutt uløselighet". Hvorvidt et "meget lite løselig" stoff vil ha etsende, hudpenetrerende, eksemfremkallende egenskaper m.m., må derfor vurderes i hvert enkelt tilfelle. (Se: Silikose).

Faste stoffer forekommer i forskjellige former, fra store klumper til stenger, "shell", "flakes" rotulae ("Plätzchen") og ned til finkrystalliserte pulvermasser og melfint støv (mikromalt produkt). Slikt støv kan holde seg i timevis i luften som "svevestøv". En substans overflate øker enormt ved finknusing e.l. For eksempel har en terning på 1 cm' kantlengde en overflate på 6 cm<sup>2</sup>. Etter å ha blitt knust til terninger på 1/100 cm (1 my) kantlengde får man 10<sup>12</sup> terninger med en samlet overflate på 6 m<sup>2</sup> !

Arbeidstagerne vil under sitt arbeide komme i berøring med svevestøvet som fester seg til hud og klær. Ved siden av den rene "bevegelseskontakt" vil svevestøvet etter hvert synke ned. Det foreligger ganske enkelt "kjemisk nedbør" hvis nedslagsfeltet er angjeldende arbeidslokale og menneskene der.

Ved enkelte hudpenetrerende stoffer (fast) kan hudkontakten være et større risikomoment enn støvinnåndingen, slik at vedkommende yrkeshygiene grenseverdi (som bygget på innåndingsforsøk) må tas med atskillig forbehold. Også hos flytende stoffer kan penetrasjonsmomentet være av alvorlig natur. Faren for penetrasjon er angitt i den Yrkeshygiene grenseverdi-liste under avsnittet "Hud".

Ved siden av de direkte etsende virkning hos syrer, alkalier - inkl. organiske aminer - fenoler m.m. i fast eller flytende form, har man hudskader fremkalt ved organiske løsemidler. Disse stoffer er kjennetegnet ved sin løseevne mot fett, oljer, voks, tjære, gummi, plast. I berøring med huden avfettes denne, samtidig fjernes også en del stoffer av antibakteriell natur. Avfettet hud er sprø og uelastisk, lett å infisere og lett å penetrere. Ved mere langvarig kontakt, f.eks. med tøy som er "fuktet" med løsemidler, ser man de såkalte "kjemiske forbrenninger", store hudskader med typiske brannblemmer og epidermis som har løst seg fra underliggende vev. Av denne grunn advares alltid mot å gå med slikt fuktet arbeidstøy. Samtidig foregår (ved ca. + 37°C) fordampning av angjeldende løsemiddel hvis damper er prinsipielt mer eller mindre narkotiske.

Kontakt med oljer kan føre til hudirritasjoner m.m. Det er bl.a. tilfelle for enkelte mineraloljeprodukter som nyttes som skjære- og kjøleolje.

Det forekommer også oljer som er en blanding av syntetiske, til dels alkaliske produkter, uten innhold av mineraloljer. "Spinnolje" på shale-oil basis har fremkalt kreft ("The mule-spinner"). Kontakten skjer enten: Hud - arbeidsstykket, hudklær tilsølt med olje, eller hud - olje aerosol, som utvikles rundt arbeidsstykket (skjæring, kjøling).

Aerosoler som inneholder irriterende, etsende eller giftige stoffer, vil ved hudkontakt gi anledning til "påvirkninger" ("syretåker" o.l.).

Også gasser kan direkte reagere med huden. Som eksempel nevnes klor, saltsyregass (hydrogenklorid), ammoniakk-gass. I disse tilfelle spiller hudens og atmosfærens fuktighet en betydelig rolle.

Forfrysningsskader er iaktatt i forbindelse med hurtig fordampende væsker eller flytende gass som f.eks. ved pumpelekksjer, som rammet pumpemannskap i form av dypt-kjølte væske - respektive væske-gasstråler (langt under  $0^{\circ}\text{C}$  ).

En annen meget hyppig kontaktform er innånding av støv, aerosoler, røyk, damper og gass. Det allerede nevnte svevestøv kan innåndes. Partikler over 5 my (1000 my = 1 mm) holdes tilbake i nese-svelgrommet, de vil som oftest bli harket opp og rent reflektorisk svelges de ned. Ved denne "sekundære" perorale tilførsel kommer det til en rekke kjemiske påvirkninger (f.eks. blypåvirkningen ved eksposisjon til blyholdig støv (mønje, blykromat m.m.). Partikler under 5 my når helt ned til alveolene hvor en del av dem blir suget opp og derved kommer inn i organismen. (Se også bly-røyk, kadmiurrøyk m.m.). Opptak gjennom lungene vil ofte gi samme "påvirkningsfenomener" som ved peroral tilførsel. Et viktig unntak danner finmalt sand (kvarts) og asbest. Begge stoffer som er kjemisk inerte og non toksiske per os, fremkaller støvlungesykdommene silikose og asbestose.

Knusing av faste stoffer - boring, sprengning, finmaling, lasse- og lossing samt sliping og polering, er noen av de viktigste "støvende" prosesser.

Nedsvelging av mat og drikke kontaminert med toksisk støv vil selvsagt føre til "påvirkninger". De anorganiske stoffers toksikologi er forholdsvis vel undersøkt, og man vil uten større vanskeligheter finne de nødvendige opplysninger i faglitteraturen.

Røkning av tobakk forurenset med støv, inneholdende f.eks. bly, kadmium, kvikksølv, enten som metall eller som salter, kan føre til kraftige "påvirkninger". Men også absolutt ugiftig støv kan bli farlig å få i tobakken på grunn av "varmespaltingen". Polytetrafluoretylen, best kjent som Teflon-plast er helt ufarlig, men i varmen dannes giftige spaltningsprodukter som fremkaller frysninger, feber og influensa-lignende tilstander (på svensk - "plast-frossa"). Det advares derfor bestemt mot å ha tobakk på seg under arbeide hvor det utvikles teflonstøv eller spån.

Kolloid metallrøyk utvikles ved smelting og støping av en rekke metaller. Slik "røyk" når ved innånding helt ned til alveolene hvor en del av røyken opptas av organismen via blodbanen. Bly-, kadmium-, manganrøyk er utpreget giftig. Sinkrøyk fremkaller sinkfeber (messingfeber), kobber sies å utløse en lettere form av metallfeber. Jernoksydrøyk ansees for å være forholdsvis ufarlig. Grenseverdi  $10 \text{ mg/m}^3$ . I alle disse tilfelle foreligger metallene som kolloide metalloksider.

Dekkede elektroder avgir store mengder røyk i lysbuen. Avhengig av dekklagets sammensetning kan slik røyk gi anledning til påvirkninger. Ved gass-sveising, skjæring, brenning på materiale som er dekket med sink (eller kadmium) eller med maling med pigmenter på basis av metallsalter (bly, kadmium, kvikksølv, kromater m.m.) utvikles helsefarlig røyk. Kvikksølv foreligger da enten som gass, "damp" eller som submikroskopiske metalldråper, og ikke som oksyd, i luften. Et problem for seg er de moderne spesialstållegeringer (mangan, wolfram, vanadin, nikkel, krom, niob, tantal) med sine spesielle dekkelektroder. Røyken byr da på flere påvirkningsmuligheter.

Det finnes dessuten en rekke organiske røyktyper, f.eks. tjære, mineraløls, halvforbrente oljer o.s.v., som kan gi påvirkninger.

Enkelte former for tåke, f.eks. saltsyretåke, svovelsyretåke, står

på grensen til aerosolene. Ved samtidig tilstedeværelse av ammoniakk får man ekte fast-partikulære tåker (ammonsalter) som etter partikkelstørrelsen nærmest er svevestøv.

Stoffer som ved alminnelig trykk og temperatur bare forekommer i gassform kalles gasser. - Væsker (og faste stoffer) vil takket være sitt temperaturavhengige damptrykk fordampe inntil luften er mettet med dampene. Lenge før man kommer opp i metningskonsentrasjonen vil en lang rekke løsemiddeldamp-luftblandinger være irriterende, bedøvende og eventuelt også eksplosive.

Gasser og damper når sammen med luft helt ned i lungene.

"Etsende" gasser vil avhengig av konsentrasjonen, kunne fremkalle alvorlige til dødlige skader i lungevevet. Eksempler: Klor, saltsyre, nitrøse gasser, ozon, fosgen m.m. Nitrøse gasser finnes alltid ved gass-sveising (i mindre mengder ved el.sveising), skjæring og brenning samt ved metallbeising med salpetersyre.

De nitrøse gasser er med full rett fryktet på arbeidsplassen. Virkningen kommer først etter flere timer i form av åndedrettsvansker som skyldes begynnende lungeødem, ikke helt sjeldent med dødlig utgang. Ozon er en direkte fare ved argon-sveising (dekk-gass-sveising). Lungevevet oksyderes og ødelegges akkurat som ved de nitrøse gasser. Fosgen dannes ved varmespalting av klorhydrokarboner (stridsgass fra 1.verdenskrig). Skadene oppstår allerede ved meget lave konsentrasjoner. Lukten kan ikke alltid nyttes som faresignal. Ammoniakk (gass) vil drive folk på flukten lenge før det er kommet til skader. Ved muligheter til flukt innskrenker påvirkningen seg til rennende nese og tåreflod.

Karbonmonoksyds store giftighet vil være alment kjent (bensin-motor-exhaust, forbrenning ved utilstrekkelig lufttilførsel).

Hydrogensulfid er meget giftig (gjærende kloakkslam, råttende fiskelaster m.m.). Luktenerven bedøves meget snart slik at man fortsetter med å oppholde seg i en farlig atmosfære istedenfor å rømme snarest mulig.

En rekke gasser virker kvelende i større konsentrasjoner - fordi luftens oksygeninnhold samtidig reduseres tilsvarende. Eksempel: Nitrogen, karbondioksyd, argon og de øvrige edelgassene, hydrogen (danner dessuten knallgass med luftens oksygen, eksplosjonsfare), metan m.fl.

De organiske løsemidler representerer idag et betydelig risikomoment. De nyttes til avfetting av metaller, til løsning av fett, olje, voks, plast, harpikser, gummi m.m. i farver, lakker og limer m.m. "Damper" fra slike løsemidler er prinsipielt bedøvende. (Narkoseteori av Meyer-Overton, 1899-1901). De aller fleste av disse løsemidler er forholdsvis lett flyktige og vil derfor ved utilstrekkelig ventilatoriske sikringstiltak kunne utvikle bedøvende (narkotiske) damp-luft-blandinger. Fenomenet er velkjent og nærmest herostratisk berømt i samband med "sniffing". Ved en rekke arbeidsplasser kan man støte på "tvungen påsniffing" (malere, tapetserere, gulvleggere). Avhengig av vedkommende substans' art, den aktuelle dampkonsentrasjon og eksposisjonstiden vil påvirkningen variere fra lett ubehag og "suset" til pre-narkotiske opphisselsestilstander, og eventuelt full narkose med dødlig utgang. Medisinsk har man hos "sniffere" kunne samle et betydelig erfaringsmateriale vedrørende visse løsemidlers virkning på organismen ved eksposisjon til store løsemiddeldamp-konsentrasjoner. Industriell påsniffing skjer nok i alminnelighet ved atskillig lavere konsentrasjoner, men det mangler dessverre ikke på grove yrkeseksposisjoner, endog med full bevisstløshet! Disse påvirkninger på visse arbeidsplasser må betegnes som helt uforsvarlige. Vedkommende er i sin mer eller mindre nedsatte bevissthetstilstand, med sine svekkede vurderingsevner, sine forsinkede reaksjonstider m.m., en fare for seg selv og andre på arbeidsplassen og i trafikken. Dertil kommer ødelagt fritid, eventuelt nedsatt almenbefinnende og andre uheldige forhold. Løsemiddeldamppåvirkningen nedsetter alkoholtoleransen. Sterkest synes denne effekt å være hos de såkalte klorhydrokarboner (Tri m.m.). Selv meget beskjedne mengder alkohol - ett glass fruktvin o.l. - kan fremkalle kraftige rustilstander. Løsemiddeldampene kan påvises i utåndingsluften i opptil flere uker etter siste eksposisjon. (Gasskromatografisk analyse). Ved siden av den narkotiske effekt er en rekke løsemidler mere eller mindre organo-toksiske (lever, nyre, benmarg). Av denne grunn er karbon-tetraklorid ( $CCl_4$ ), bensen (bensol), tetrakloreten uønsket ved norske arbeidsplasser. I et ganske spesielt tilfelle har bruk av karbon-tetraklorid blitt tillatt, samtidig med at det ble satt igang omfattende tekniske og medisinske sikringstiltak kombinert med løpende helsekontroll.

Samtlige her aktuelle løsemiddeldamp-luftblandinger er noe tyngre enn luft (= 1). Det bør derfor nyttes nedadgående sug og frisklufttilførsel ovenfra. Bare ved angjeldende væskes kokepunkt vil metningskonsentrasjonen være 100 % og slike rene damper kan være betydelig tyngre enn luft. Eksempel: 100 % trikloretylendamp (Kp. + 87°C) er 4,53 ganger tyngre enn luft av samme temperatur. Luft "mettet" ved + 20°C med trikloretylen inneholder 7,6 vol% trikloretylen og 92,4 vol% luft. Denne blanding er 1,27 ganger tyngre enn luft ved + 20°C. Litteraturens påstander om løsemiddeldamper som samler seg på golvet fordi de er 3-6 ganger tyngre enn luft, må betegnes som uriktige.

Brannteknisk skilles mellom brennbare og lite brennbare (ikke-brennbare) løsemidler. Til de siste hører et flertall av klorhydrokarboner, f.eks. kloroform, "Tri", tetrakloretylen ("Per"), Metylenklorid, Metylkloroform (1,1,1-triklorethan), handelsnavn: Chlorothene (USA), Genclene (ICI) England, m.m. som alle har sterk narkotisk virkning. I berøring med varme (inkl. glødende tobakk) spaltes nevnte klorhydrokarboner i saltsyre og mindre mengder fosgen (Rundskriv nr. 218 fra Direktoratet for Arbeidstilsynet).

Hos de brennbare løsemidler må man regne med både eksplosjonsrisiko og bedøvelsesmuligheter. Den nedre eksplosjonsgrense hos de fleste aktuelle løsemidler er ca. 1 vol% - 2 vol%. De tilsvarende yrkeshygieniske grenseverdier <sup>ligger</sup> ved 0,01 - 0,02 vol% - i enkelte tilfelle opptil 0,05 vol% -. Brannteknisk anbefales ofte å redusere dampkonsentrasjonen til ca. 1/4 av vedkommende nedre eksplosjonsgrense. Også disse verdier vil ligge langt over det yrkeshygienisk forsvarlige. Bare en ventilasjon som holder luftens konsentrasjon ved eller under den yrkeshygieniske grenseverdi, vil tilgodese både branntekniske og yrkeshygieniske sikkerhetskrav.



Eksempler på viktige brennbare løsemidler (inklusive "combustible but not inflammable"):

1. Hydrokarboner av parafinrekken: Bensiner, enkelte white-spirittyper.
2. Hydrokarboner av såkalt aromatisk type: Bensen, Toluen, Xylen(er), Etylbensen m.m. Enkelte white spirit typer består nesten bare av "høyere aromater".
3. Hydrerte aromater: Cykloheksan, Tetrahydrofuran, Tetrahydro-naftalin, Dekahydronaftalin m.m.
4. Alkoholer: Metanol, Etanol, Propanol(er), Butanol(er), Cykloheksanol.
5. Estere: Metyl-, Etyl-, Butyl-, Amylacetater. Etylenglykoll mono-og diacetat, Etylenglykolletyleteracetat (Cellosolve-acetat).
6. Ketoner: Aceton, Metyl-Etyl-Keton (Butanon), Metylisobutylketon (MIK), Cykloheksanon m.m.
7. "Etere": Etylenglykollmetyleter (Metylcellosolve)- Etylenglykolletyleter (Cellosolve). Til samme gruppe av "Etere" og "Ester-Etere" hører også "Carbitol" = Dietylenglykollmonoetyleter, og "Metylcarbitol" = Dietylenglykollmonometyleter. Også "Dioxan" (orto og para) er kjemisk sett en eter.
8. Diverse: Pyridin, Nitroetan, Nitropropan, Morfolin- "Naphtha".

Obs.: Coal Naphtha = Bensen (Benzol). Eller: Naphtha (Coal-Tar)= Hi-flash naphtha, benzol, naphtha solvent (Dangerous Properties of Industrial Materials (Irving Sax) : contains "Benzene, toluene, xylene etc."

Ordet "Naphtha" er så diffust i sin betydning at det snarest bør forsvinne som "terminus technicus".

Bruk av disse og andre løsemidler samt anvendelse av en lang rekke anorganiske og organiske stoffer i industri og håndverk, kan bare tillates når arbeidstagerne beskyttes mot de mulige skadevirkninger. De nødvendige tekniske sikringstiltak i form av avsug og frisklufttilførsel krever enorme uttelling i investering og vedlikehold. Likevel vil en rekke arbeidsplasser ikke kunne vernes tilfredsstillende. Maskebruk er en meget lite tilfredsstillende løsning - den absolutt siste nødutvei.

For å sikre arbeidsplassene kreves at støv, damper og gasser fjernes mest mulig. Arbeidsluftens forurensning må ikke overskride de anbefalte yrkeshygieniske grenseverdier. I en rekke tilfelle må støvet skilles ut, før den avsugede luft kan slippes ut "i det fri". Men fremdeles går enorme kvanta løsemiddeldamper via avtrekkskanalene ut i atmosfæren. Det er her industriens medansvar for luftforurensningen kommer inn i bildet.

Det importeres årlig løsemidler for meget store beløp. Siden forsvinner disse stoffer som "damper", og man er fristet til å variere det gamle ordtak om å kaste pengene ut av vinduet, til å si "ut av avtrekkskanalene". Løsemiddeldamper kan absorberes på aktiv-kull o.l., og siden regenereres for fornyhet anvendelse. Dette gjøres allerede enkelte steder, men må kunne gjøres i langt større omfang. Derved vil også problemet med ren oppvarmet returluft kunne løses, innen visse grenser og på en rimelig måte.

Spørsmålet vedrørende en gjennomgripende sanering av disse forhold, vil dog neppe kunne løses bare ved hjelp av en systematisk rensing av de industrielle gass- og dampemisjoner m.m. De arbeidsgrupper som i dag ikke kan beskyttes effektivt ved arbeidspunktventilasjon - så som malere, tapetserere, golvleggere - vil selvsagt ikke bli hjulpet ved rensing av "av-luften". Løsningen ligger på et annet plan: Selv om ingen kan benekte at moderne maling og limer representerer en teknisk elegant løsning med hensyn til klebekraft, hurtigpåføring og korte tørketider, må løsningen likevel betegnes som lite natur- og menneskevennlig. Hele fremstillingen av de aktuelle produkter burde ta sikte på arbeids- og applikasjonsmetoder hvor det ikke nyttes løsemidler, f.eks. ved å utvikle flytende, ugiftige halvpolymerisater (uten løsemidler) som fester og stivner på underlaget etter påføring, enten som følge av katalytisk fullpolymerisering eller som resultat av reaksjon med en annen flytende, halvpolymert komponent med eller uten varmpåvirkning. Denne siste kan kanskje fremkomme som reaksjonsvarme mellom komponentene eller ved tilsetning av "varmedonatorer". Man kan heller ikke se bort fra muligheten av nye typer halvpolymerisater m.m. som effektivt kan emulgeres i vann, muligens med tilsetning av ubetydelige mengder lite helseskadelige tilsættninger (f.eks. etanol), som siden utvikler de nødvendige kvaliteter som bindestoffer for limer og maling.

Også påføring av plaststøv-produkter med varmepistol og etterfølgende "kjemisk oppvarming", skulle kunne være mulig. Disse oppgaver må løses av polymer-spesialister, - men en teknisk løsning som bare skulle være en fortsettelse innenfor rammen av de nå nyttede tankebaner, kan ikke betegnes som akseptabel ut fra sosial-etiske synspunkter. Både på dette og andre tekniske områder, må det ved alle problemløsninger primært og prinsipielt tas hensyn til naturen og mennesket. De siste 25-30 år burde ha lært oss hva som skjer når man utelukkende tenker teknisk og konsekvent neglisjerer naturen og menneskene.

Det ville dog være helt feilaktig å kritisere norske bedrifter for den aktuelle situasjon. De må som oftest ta hjem de metoder og produkter som "det store utland" tilbyr. Det er i de store utenlandske konserners forskningslaboratorier ansvaret ligger. Det er der man må erkjenne fakta og ut fra denne erkjennelse være villig til å begynne så å si forfra og med en ny målsetting når det gjelder fremstilling av malinger, lakker, limer, hjelpestoffer m.m.

K.Wulfert