

1975

"Helsefarlige stoffer dannet ved bearbejdelse av plast":

K. Wulfert. - Oslo.
Yrkeshygienisk Institutt.

Seminar I. Norsk Kjemisk Selskap.
"Termisk nedbryting av polymere materialer".

og

Svenska Kemistsamfundet.
" Nordiska Polymerdager i Gøteborg - 22.nov.1975."

"Helsefarlige stoffer dannet ved bearbeiding av plast".

K. Wülfert.

Norge har i årene etter siste krig bygget opp en ganske betydelig plastindustri. - Yrkeshygienisk institutt/Arbeidsforskningsinstituttene - Oslo, som begynte sin virksomhet 1. september 1947 og som på dette tidspunkt var direkte tilknyttet Direktoratet for Statens arbeidstilsyn, fikk en enestående anledning til å kunne følge med i opp-og utbygging av denne nye industrigren. Som rådgivende organ både for Statens arbeidstilsyn og det norske arbeidsliv i alle spørsmål vedrørende "kjemisk betingete skader" har Yrkeshygienisk institutt helt siden 1947 vært i stadig kontakt med den norske plastindustri. Instituttet rår i dag over et stort og allsidig erfaringsmaterieell når det gjelder "Skademuligheter ved bearbeiding av plast". Takket være disse erfaringer har vi i dag et noenlunde betryggende overblikk over arbeidssituasjonen ved mange av våre "plastbedrifter", men det betyr ikke at situasjonen til enhver tid og overalt er under full kontroll. Meget kan sikkert gjøres bedre. Dette gjelder bl. a. det teknisk - preventive sikringsarbeide, som bør begynne allerede under planleggingens 1. fase, på tegnebordet, og under tilbørlig hensyntagen til de ansattes personlige erfaringer - og ikke etterat bygningen står ferdig (i betong). Grundig og vedvarende opplæring, informasjon og materialkunnskap på samtlige produksjonstrinn er et ufravikelig krav. Uvitenhet og angst vil utløse varig usikkerhetsfølelse. Ingen trives på en arbeidsplass hvor angsten dominerer.

Ofte men ikke alltid vil de store bedrifter sikringsteknisk ligge bedre an enn mellomstore og små-bedrifter. Sikkerheten som alle har krav på, koster. Atskillige bedrifter har ved sin start ikke innkalkulert de absolutt nødvendige investeringer til arbeidsplass-sikring og vedlikehold av slike opplegg - samt til vern av det "ytte miljø".

Ellers må det konstateres at "plasten" har stått sin prøve under og etter siste krig. Plasten er kommet for å bli. Vi må ta hensyn til de faremulighetene som fremstilling og bruk av disse stoffer kan ha, men ikke nødvendigvis må medføre, og møte dem med de nødvendige sikringstiltak. Hvis dette slår ut i økning av produksjonskostnader og prisen på ferdigvarene, får man se dette som en alvorlig oppfordring til å finne frem til tekniske forandringer m. m. som kan motvirke resp. kompensere en slik prisøkning og som samtidig nedsetter eksposisjonsrisikoen.

Oversikten over de faremomenter som kan være til stede ved "be-
arbeiding av plast" bygger fortrinnsvis på instituttets 28-årige
erfaringmateriale. Oversikten gjør ikke krav på å være komplett.

Tabell I (skjematisk)

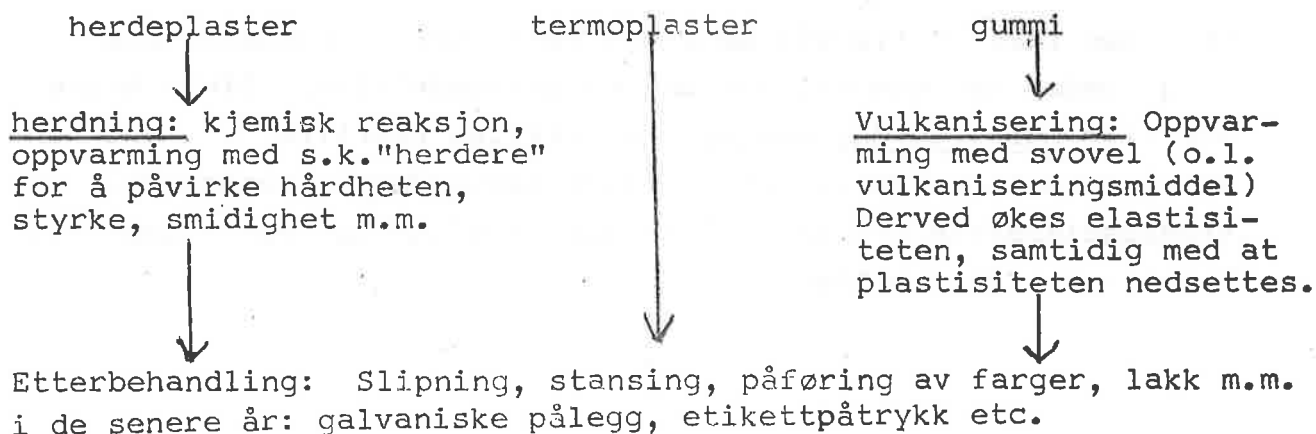
Produksjon av plast- og gummiprodukter.

- 1) trinn foregår i den "kjemiske industri".
- 1) trinn: Fremstilling av de forskjellige polymere og fyllmidler, myknere, herdere, vulkaniseringsmidler, acceleratorer, stabilisatorer, aktivatorer, antioksydanser, fargestoffer m.m.
- 2) trinn foregår i : Plast- og gummiindustrien.

Råstoffer

Blanding: polymerstoffene blandes med fyllmidler, myknere osv.

Forming: f. eks. kalandring, formpressing, ekstrudering, laminering osv.



3. trinn: Konsumenten - forbrukeren. Hos kunden f. eks. i håndverksbedrifter, mekaniske verksteder osv. foregår langt mere spesial-bearbeiding enn man er klar over !

Med "bearbeiding av plast" siktes ikke bare til fremstillingen av et polymerisat f. eks. PVC fra vinylklorid (1. trinn) men også til alle arbeidsprosesser som skjer hos produsenten, fortrinnsvis 2. trinn på tabell 1 samt 3. trinn. Man må ha sett den skjodesløshet med hvilken det f. eks. i enkelte verksteder o.l. bearbeides plastmateriale under betydelig støvutvikling uten å ta hensyn til enkelte "fyllstoffers" farlige natur!

Også rengjøring av maskiner ved hjelp av flyktige og sterkt berusende løsemidler samt utvikling av irriterende og berusende "damper" ved bruk av plast-limer, både i selve plastbedriftene og i helt andre yrkesgrupper (rørleggere, golvleggere m.m.) bør nevnes i denne forbindelse. Dertil kommer utviklingen av en til sine tider ytterst irriterende "os" eller "eim" under varm - bearbeidelse av plast i kalender, ekstrudere o.l. Her foregår i hvert fall delvis ved siden av en svak "fordampning" av oppvarmet gods, også en viss varme-spaltning ("pyrolyse"), som ved større temperaturer kan medføre yrkeshygienisk lite ønskelige situasjoner. Anlegg som på grunn av teknisk feil "går varme" vil alltid både yrkeshygienisk og brannteknisk representere et direkte faremoment. (Med hensyn til "varmespalting" henvises ellers til "Varmespalting av plaststoffer" - Kort oversikt som følger vedlagt).

De klager man hyppigst støter på i forbindelse med "plast-bearbeidelse" gjelder hodepine, kvalme, uvelbefinnende m.m. Slike klager betegnes ofte som "subjektive besvær" men de er reelle og objektive nok for dem som er plaget av disse symptomer! Dertil kommer en rekke s.k. objektive besvær" Irritasjon i luftveiene og øynene, hudplager i form av irritasjoner: kløe, eksemmer, eventuelt allergier og oversensibiliseringer. Det siste som følge av eksposisjoner til forskjellige stoffer i yrkeshygienisk utilbørlige konsentrasjoner. (Det finnes også medfødt oversensibilitet mot enkelte stoffer). Formaldehyd, isocyanat, epoksy-plaster m. m. er kjent for sin hudirriterende/ eller sensibiliserende virkning.

Både faste stoffer og gasser resp. "damper" vil kunne fremkalle de her nevnte symptomer. Faste stoffer vil, spesielt som fint støv gi anledning til hudkontakt (inkludert hår og hodebunn). Støvet og dampene kan innåndes. Avhengig av partikkelstørrelsen vil slikt støv enten nå helt ned til lungenes fineste forgreninger eller bli hengende i nese-svelgrommet. I første tilfelle, hvor partiklene er mindre enn $5/1000 \text{ mm} = 5 \text{ mg}$, vil støvet kunne bli tatt opp av lungene og transporteres videre i organismen. I det andre tilfelle (partikler $> 5 \text{ mg}$) vil støvet på grunn av en "hoste-harkerefleks" ofte bli svelget ned. Hvor vidt dette støvopptak kan føre til "påvirkninger" avhenger av støvets kjemiske sammensetting (se senere under fyllmidler m.m.)

Gasser og "damper" vil nå helt ned i lungene, hvor de kan skade lungevevet. Samtidig vil de som oftest bli absorbert og nå over blodbanen de forskjellige organer, (lever, nyrer, bloddannende system, hjernen m.m.). Avhengig av de opptatte substansers mengde og deres spesielle egenskaper vil det kunne komme til "påvirkninger" - "forgiftninger" - "organskader" dvs. "helseskader". Helsen defineres etter WOH som en tilstand av fysisk, psykisk og sosialt velbefinnende". Denne definisjon er samtidig en målsetting og skal tjene som inspirasjon i kampen for bedre arbeidsplasser. - "Alt er gift og intet er uten gift. Det er mengden som gjør at en substans er giftig". Definisjonen skriver seg fra Paracelsus av Hohenheim (1493 - 1541). Originalteksten sier: "Dosis sola facit venenum. "Mengden alene avgjør "gift"-(virkningen)". I dag bør det kanskje av hensyn til latenstiden hos kreft skrives " mengden og tiden". Ellers står denne giftdefinisjon også i dag ved makt.

Fullstendig utpolymerisert plast ansees i alminnelighet for å være non-toxisk. Takket være sin makromolekulære struktur tas disse polymeriserte ikke opp gjennom huden, slimhinner o.l.. Dette gjelder vel å merke bare polymerisater uten enhver tilsetning av fyllmidler, aktivatorer, myknere osv. - Ikke utherdete plaster, monomerene, tilsattsstoffer kan representere toksiske problemer. Som eksempler på "toksiske" monomere og halvpolymerisater samt komponenter i flerkomponent-plaster nevnes:

Akryl-nitrid, styren, formaldehyd, fenol, isocyanater, vinyl-

klorid, epoksyforbindelser.

Det brukes en lang rekke såkalte "fyllmidler" hvis mengde sies å kunne gå opp til 70 %. Blant disse finnes: bariumsulfat, antimonoksyder, glimmer, kaolin, kiseltsyre=aerosol, (en amorf silisiumdioksydtype som ikke er silikosefarlig) samt asbest, glassfiber ogkvarts! Det er å håpe at asbest og kvarts ikke mere nyttes (asbestose, silikose) - men Yrkeshygienisk institutt kjenner til både tilbud og import av asbest-tilsatt plastgranulat så sent som i 1974. Påstanden om at asbestnålene på grunn av "impregneringen med asbest" ikke skulle være asbestose-fremkallende, forekommer en ikke å være betryggende underbygget. (f. eks. sliping av asbestholdig materiale.

Det er klart at mekanisk bearbeidelse av plast med fyllmidler kan føre til dannelsen av meget fint "respirabelt støv", støv som kan innåndes, fortrinnsvis i partikkelstørrelse $< 5 \text{ mg}$, som avhengig av sin sammensetting kan medføre "påvirkninger" (Grenseverdi for eksempel for antimonforbindelser er $0,5 \text{ mg/m}^3$).

Partikkelstørrelsen hos slike fyllmidler ligger i område: $0,01-0,1 \mu\text{g}$ og representerer derfor et helseproblem både ved plastproduksjon (avveiling, tilblending) og senere mekanisk bearbeidelse.

Som varmestabilisator og katalysatorer nyttes bly-, sink, kadmium og bariumsalter f. eks. fettsyre salter, blystearater, blyfosfit, blysilikat, mellom 0,5 % - 5 % av ferdigvare). Disse substanser som til dels er meget giftige, må håndteres med stor varsomhet under tilsetningen. De vil være å finne i det støv som dannes ved mekanisk bearbeidelse av plast. Det samme gjelder for blyholdige fargestoffer. Kadmiumsulfid - selenid hevdes ikke å kunne opptas av organismen og er derfor i motsetning til de andre kadmiumforbindelser ikke å oppfatte som gift. Hvor vidt denne påstand om "uløselighet" medfører riktighet, er det vanskelig å vite, spesielt når man vet at grenseverdien for kadmium i 1974 er blitt foreslått redusert til $0,05 \text{ mg/m}^3$ luft! Organismens evne til å "løse" stoffer, bygger ikke bare på virkningen av 0,1 N - HCl og/eller alkaliske tarmsafter, men også på dannelsen av løselige "Chelater", med endog ytterst lite løselige salter som utgangspunkt! - Kadmium og dens forbindelser har i de senere år stått i brennpunkt av den yrkeshygieniske interesse. (Tung-

metallenes toksikologi"). Samtlige bariumforbindelser unntatt rent BaSO_4 er å oppfatte som "gifter".

Kromater og kromoksyd (Cr_2O_3) brukes som pigment, bl.a. blykromat m.m. Kromatstøv må ikke innåndes! Samtlige kromater er å vurdere som "gift" og skal merkes tilsvarende. Innånding av kromatstøv kan føre til lungekreft.

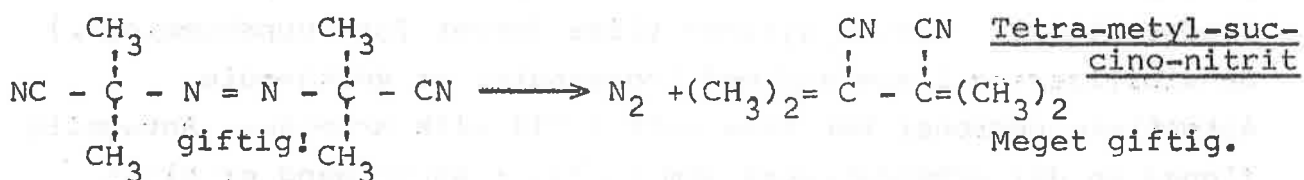
Fettsyre tinn - og koboltsalter nyttes i ganske små mengder som katalysatorer. Organiske tinnforbindelser kan anvendes som "varme-stabilisatorer" i PVC-produksjon og vil eventuelt bli brukt i stedet for de giftige saltene. De forskjellige organo-tinnforbindelsers giftighet varierer meget sterkt, avhengig av disse substansers oppbygning.

I en særklasse står de organiske peroksydherdere (f. eks. for "polyester - styren - plast". Epoksyharpikser). De aller fleste er kjennetegnet ved sin meget sterke etsvirkning på huden. Deres virkning på de fine slimhinnene er skremmende. Ytterst små mengder vil ved kortvarig kontakt med øye medføre øyenskader, endog blindhet! - I kontakt med brennbar (i avfallsbøttene) substans vil de kunne utløse voldsomme industribranner. I ferdig-therdete plastartikler finnes ingen organisk peroksyd lenger. Like etter utherdning kan det være mindre mengder peroksyd igjen og slike produkter må håndteres med forsiktighet.

En vesentlig rolle ved produksjonen av plast spiller de såkalte "myknere". Til disse hører blant annet organiske fosfater, klorerte parafiner (ikke å forveksle med PCB = polyklorert-bifenyl), estere av sebacinsyre, adipinsyre m.m. I "Chemie und Toxikologie der Kunststoffe" (René Lefaux) defineres disse myknere som "tunge løsemidler" med lavt damptrykk" (og med høyt kokepunkt). Mykneren kan gå opp til 60 vekt% av den ferdige plastvare. Den kan blant annet ved kontakt med næringsmidler delvis utløses av plastvarene, og må derfor tilfredsstillende bestemte krav fra myndighetenes side (Næringsmiddeltoksikologi). Fosfatesterne ("aryl-fosfater") vites å være giftige (hemmer kolinesterase, nervegift). Farligst er trikresylfosfat (ble brukt i PVC under krigen.) Substansen er blitt herostratisk berømt i forbindelse med en trikresylfosfatforgiftning i Marokko for en del år siden. Substansen ble solgt som olivenolje! Resultat: hundrevis av døde, tusenvis av livsvarig lammede personer. Takket være

myknere's lave damptrykk, er faren for innånding av "dampene" fra myknere meget liten. Det må ellers regnes med en viss hudirritasjon ved kontakt med myknere. Ved oppvarming av myknere vil det komme til en viss "damputvikling". Dampene kondenseres snart f. eks. i avtrekkshettene over maskinene, og legger seg på innsiden av hettene som en seig, tyktflytende film. I en norsk bedrift fikk arbeiderne slik myknerkondensat over nakken hver gang de under arbeidet måtte bøye seg helt frem og innover maskinen, slik at hode - nakkepartiet kom under avtrekkshetten. Bortsett fra en lettere hudirritasjon ble det ikke konstatert noen skadevirkninger. Vedkommende hadde påtalt situasjonen på grunn av det personlige ubehag som fulgte med tilsøling av hud, hår og arbeidsklær. Ellers var dette et av de ikke helt få tilfelle som gir uttrykk for en beklemmende mangel på omtanke man fremdeles kan møte, når det gjelder effektiv løsning av et ventilatorisk problem på en arbeidsplass.

Ved oppskumming av plastprodukter har det blant annet blitt brukt visse organiske forbindelser som ved oppvarming avspalter nitrogen og/eller karbonmonoksyd (CO). Her skal nevnes Azoisobutyl-nitril (Porofor N) som Yrkeshygienisk institutt kom bort i for en del år siden. Ved 80°-85°C spaltes denne meget giftige substans under utvikling av nitrogen, samtidig dannes tetra-metyl-succino-nitril, et fint hvitt pulver^{*)} som blir liggende i de millioner av porer til den oppskummete masse. Etter lengre lagringstid forsvinner stoffet ved sublimasjon:



Flere sydamer som klippet opp feilsydde boblejakker o.l. fikk innånde det meget fine tetra-metyl-succino-nitril-støvet som fantes i det porøse materialet. De ble alvorlig syke (blant annet epilepsi-liknende kramper). Ett eller to år senere hendte akkurat det samme i Finland. I begge tilfelle var det samme leverandør av skumplast-materialet. Det var kundene (på 3. trinn av tabell 1) som fikk stifte bekjentskap med plastindustriens skyggesider.

*) Også meget giftig

Avsluttende skal det gis en kort oversikt over de praktiske erfaringer Yrkeshygienisk Institutt har gjort på norske arbeidsplasser.

1.) En omfattende utredning vedrørende arbeidsforholdene ved bygging av plastbåter (glassfiberforsterket polyester-styrenplast) viste til dels meget store styrenkonsentrasjoner i arbeidslokalene og hos de ansatte. Produksjonen av slike båter kan bringes under betryggende kontroll ved tekniske tiltak. "Sikkerhet på arbeidsplassen" varierer betydelig fra bedrift til bedrift. Produksjon uten tilfredstillende sikkerhetstiltak representerer et utvilsom helserisiko. I så måte er "virksomheter" i gamle låver, båthus etc. nokså "betenkelig". Som fritidshobby er denne båtbygging en "hodepinegivende tidsfor driv"- for å si det forsiktig!

2.) Mekanisk bearbeidelse av fenol-plaster, formaldehyd-urca-plaster o.l. utvikler betydelige mengder støv, impregnert med fenol og formaldehyd. Det er iaktatt kraftige eksemmer p.gr. av støvkontakt med svett hud. Livsvarige oversensibiliseringer mot formaldehyd er iaktatt flere ganger i tilknytting til slikt arbeide.

3.) Arbeide med polyurethaner (isocyanater) kan medføre arbeidsplassproblemer som i en del tilfelle synes vanskelig å løse tilfredstillende. (Dette gjelder visse former for "oppskumming".) Sensibilisering i samband med isocyanater er velkjendte. Astmatiske personer bør ikke settes til slik arbeide. Antagelig finnes en del arbeidstagere som en eller annen gang er blitt eksponert for utillatelige isocyanat-konsentrasjoner, uten å være klare over at de er blitt varig oversensibilisert. Dette gjelder bl.a. personer som ikke har deltatt i angjeldende arbeidsprosess men var opptatt med annet arbeide (f.e. modell-snekkeriet) på samme gulv. Man kan neppe se bort fra at en omfattende undersøkelse vil avsløre en større %-sats av oversensibiliserte personer. Spørsmålet vedr. en hurtig og spesifikk påvisning av de forskjellige isocyanater og eventuelle mellomprodukter, spesielt i lave konsentrasjoner (Grenseverdi: 0.02 ppm, s.k. "tak-verdi") er hittil ikke tilfredstillende

løst og vil kreve en god del utredningsarbeide. Først når denne oppgave er løst vil man kunne ta stilling til de fremsatte klager i relasjon til arbeidsluftens innhold av "isocyanater"- og derved til "brukbarheten" av de nuværende grenseverdier.

4.) Epoksy-plaster vil bare kunne nyttes etter nærmere definerte sikringstiltak som kan redusere disse plasttypers angrep på huden i betydelig grad. Dette gjelder også for limingen med "epoksy" (f.e. Araldit).- Samtidig må det henvises til at det nu finnes epoksyprodukter som synes å være helt frie for hudpåvirkning. (Påføring av smeltet epoksy-lakk med varm-sprøytingpistol og etterherding i varme.

5.) Teflonplaster vil i alle situasjoner hvor det er fare for varmespalting representere et risikomoment ("Plastfrossa", sveising i nærheten av gjenger som er dekket med teflon tape.) Røking bør ikke forekomme i samband med arbeider med "Teflon", heller ikke under bruk av "Teflon-spray-bokser". Ellers henvises til varmespaltingen, omtalt i vedlagte stensil "Varmespalting av plast".

Det utstrakte bruk av løsemidler i samband med plastarbeide forutsetter at arbeidstagerne beskyttes effektivt mot løsemiddeldampene. Disse er dels brennbare, dels ikke-brennbare. Alle er i større konsentrasjoner rusgivende. Alkoholtoleransen nedsettes. Det meget lett-flyktige og sterkt berusende diklormetan har vært nyttet ved oppskummingsarbeid. Diklormetan spaltes i kroppen til karbonmonoksyd som binnes til hemoglobin. Halogenholdige løsemidler og "propellents" spaltes i "varmen". Det danner saltsyre (grenseverdi: 5 ppm), fosgen (grenseverdi: 0.05 ppm) samt flusssyre, muligens fluorofosgen hos fluor-hydrokarboner (Freon, Arkton, Eskimo m.v.). Samme spalting skjer under innvirkning av ultraviolet lys (Hg-lamper, Argon-lys).

Blant de gasser som kan dannes under bearbeiding av plast skal nevnes oson (O_3), en utpreget lungegift. (Grenseverdi: $0.1\text{ppm}=0.2\text{mg}$).

Plastfolier utsettes for et elektrisk felt under høyspenning. Derved forandres foliens overflater slik at det blir mulig å påtrykke etiketter, tekster m.m.. Under innvirkning av høyspenningen dannes oson av luftens oksygen. Disse anlegg må skjermes slik at oson ikke kommer ut i arbeidsatmosfæren. (Innkapsling, avsug).

Plastarbeide vil kunne holdes under betryggende kontroll. Dette forutsetter løpende kontroll, løpende informasjon og en fast vilje til å holde seg ajour med utviklingen til enhver tid.

Det kan tenkes situasjoner hvor de nødvendige sikringsinvesteringer vil kunne gjøre hele produksjonen ulønnsom. I en slik situasjon må man enten legge om hele produksjonen av angjeldende produkt - eller gi avkall på angjeldende vare.

Det er i de siste par år blitt beskrevet et flertall av krefttilfelle (lever, angiosarkom) som må settes i forbindelse med PVC-fremstillingen. Produksjonen av PVC som begynte i 1928 i U.S.A og som nu foregår over hele verden, ble ansett for å være forholdsvis ufarlig. Som følge av disse iakttagelser ble det også i Norge som produserer PVC p.o. truffet en rekke tekniske og administrative foranstaltninger for å bringe forholdene under betryggende kontroll. Fremtiden må vise om disse tiltak er tilstrekkelige.

Det skremmende i denne forbindelse er at det neppe ville ha vært mulig å oppdage årsakssammenheng på et tidligere tidspunkt i denne sak. Enda en gang får vi bevitne at vår viten og vår insikt vedr. skademuligheter ved produksjon og konsum av en rekke industriprodukter er utilstrekkelig sett i relasjon til de sosiale ansvar som påviler oss alle. Og dette er neppe siste gang heller !

Måtte vi alle være klar over det store samfundsmessige ansvar som påhviler oss og alle dem som forsyner industri og samfundet med nye kjemiske produkter. Alt for lenge har hundretalls av kjemikalier blitt tatt i bruk uten forutgående grundig undersøkelse med henblikk på de farer disse stoffer kan medføre både under produksjon, ved bruk og - som søppel.

Man kan være fristet til å slutte på latin med det berømte "Senatus consultum ultimum":

"Videant Consules, ne quid res publica detrimentia capiat" hvilket, nokså fritt, kan oversettes med :

"Måtte myndighetene påse at samfundet og dets borgere ikke påføres ytterligere skade".

H. W. Møller

Oslo 21.XI. 1975.

