

ARBETSMILJÖ FONDENS SAMMANFATTNINGAR

1405

Pyrolysisprodukter av polyeten — exponeringsnivåer och hälsoeffekter

För innehåller i sammanfattningen svarar Ingegerd Michel, Yrkesmedicinska avdelningen, Akademiska sjukhuset, 751 85 Uppsala, tel 018-66 36 42.

Pnr 88-0551 Plast- och gummimaterial (13)

November 1990

Inledning

Termoplaster, som tex polyeten, bryts ner vid förhöjd temperatur och ger en komplex blandning av sönderdelningsprodukter. Syftet med denna studie var att kartlägga om exponeringen för pyrolysisprodukter av polyeten ger luftvägsbesvär och lungpåverkan. Anställda vid fem pappersindustrier med plastbeläggning av papper (73 män) fick besvara en speciellt utformad enkät med bla symptomfrågor samt genomgå lungfunktionsundersökning och metakolintest. Referensgrupp var anställda (185 män) på pappersbruk, där plastbeläggning inte förekom. Dagsmedelxponeringen för kolväten, formaldehyd, myrsyra, ättiksyra och pappersdamm mättes personburet och ozon och rök stationärt. Dagsmedelxponeringen för flyktiga kolväten va 2.94 (0.16–11.10) mg/m³a och för formaldehyd 0.018 (<0.005–0.036) mg/m³. Halterna av samtliga upp-

mätta ämnen var låga eller mycket låga. De är dock förhöjda jämfört med en icke-industriell miljö. Lungfunktionsundersökningen påvisade att FEV₁ (den volym som utandas under 1:a sekunden av en en forcerad utandning) var signifikant sänkt i den exponerade gruppen. Någon förhöjd frekvens bronkiell hyperreaktivitet kunde inte påvisas i metakolintestet. Slutsatsen av studien är att exponeringen för luftvägsirriterande ämnen är låg. Lungfunktionen är trots den låga exponeringen något sänkt hos den exponerade gruppen speciellt efter lång exponeringstid.

Bakgrund

En polymer (= polymer substans) utgörs av stora molekyler. Ordet polymer är sammansatt av poly, som betyder många, och mer som betyder enhet, i detta fall liktydigt

med en repeterande enhet längs en molekylkedja. Polymerer ingår i en stor mängd material tex plast.

Polymerer är reaktionströga (inerta) så länge de inte uppvärms. Vid uppvärmning kan de sönderdelas och avge flyktiga ämnen. Processtemperaturen vid beläggning av papper med polyeten är 200–340 C. De ämnen som avges vid sönderdelning av plasten i processen kan minimeras genom effektiv processventilation, men inte helt elimineras. Processbetingelser, framförallt temperatur samt tillsatser i plasten, påverkar plastens termostabilitet (stabilitet vid förhöjd temperatur) och de ämnen som avges. Kända ämnen som avges är aldehyder, ketoner och syror (kemiska ämnesgrupper).

Sönderdelning av plast vid plastbearbetning simulerades i en undersökning på laboratorium vid olika temperaturer och flyktiga sönderdelningsprodukter analyserades. Vid analysen identifierades 44 olika ämnen representerade 10 klasser av ämnen. Det var bl a myrsyra, ättiksyra, acetaldehyd, formaldehyd, propanal, akrolein, butanal, pentanal, aceton, metyletylketon, metylvinylketon, propionsyra, akrylsyra, smörsyra, enkla och omättade kolväten, metanol, etanol, koloxid, koldioxid och vatten¹.

I en fallbeskrivning av personer exponerade av pyrolysisprodukter av polyeten påvisades en sänkt forcerad vitalkapacitet (FVC) och sänkt forcerad utandningsvolym under en sekund (FEV₁) under arbetsveckan. Dessa värden var åter normala efter fem veckors semester. Metakolintest påvisade också en bronkiell hyperreaktivitet² hos de exponerade.

Syfte

Undersökningen har utförts på fem olika pappersindustrier med plastbeläggning av papper och kartong i Uppsala—Örebroregionen. Den exponerade gruppen utgörs av 73 män, som arbetar som maskinförare vid plastbeläggningsmaskiner. Referensgrup-

¹ Hoff et al, Scand J Work Environment Health (1982) suppl 2.

² Skerfving S, Åkesson B, Simonsson B G. Meat wrappers' asthma, Lancet 1 (1980) 211.

pen bestod av 185 pappersindustriarbetare på industrier inom regionen, där plastbeläggning inte förekommer.

Undersökningens syfte var att kartlägga exponeringen och undersöka om exponeringen kan orsaka symptom från ögon, hud och luftvägar samt lungpåverkan. Ett annat syfte var att utifrån resultaten föreslå indikatorsubstanser för mätningar samt att ge underlag för åtgärder.

Metoder

Exponeringen av flyktiga kolväten, formaldehyd, ättiksyra, myrsyra och pappersdamm har kartlagts genom personburna mätningar under ett skift resp under vissa arbetsmoment med förväntat hög exponering. Ozon och rök har mätts stationärt. Frekvensen av besvär har kartlagts i en självadministrerande enkät där frågor om symptom från ögon, hud och luftvägar, rökvanor, arbetsrelaterade besvär, tidigare yrken samt skattningsskalor av den psykosociala arbetsmiljön ingått. Lungfunktionen har undersökts genom spirometri dvs mätning av lungans kapacitet att ta upp luft vid in- och utandning. Mätningarna har utförts före och efter skift och efter minst 2 dagars arbetsuppehåll. En viktig parameter i denna mätning är FEV₁ dvs den volym som utandas under 1:a sekunden av en forcerad utandning. Den kan också tolkas som ett mått på en individs förmåga att utnyttja sin vitalkapacitet. Metakolintest har gjorts för att påvisa överkänslighet i luftvägarna (hyperreaktivitet). Vid den statistiska bearbetningen har t-test, chi-2-test och regressionsanalys använts.

Resultat

Exponeringsmätningar

Dagsmedelxponeringen av flyktiga kolväten var 2.94 (0.16–11.10) mg/m³ och medelvärdet av korttidsexponeringen 4.40 (0.16–19.46) mg/m³. Dagsmedelxponeringen för formaldehyd var 0.018 (<0.005–0.036) mg/m³. Totaldammhalten var i genomsnitt 0.2 mg/m³. Rök har provtagits på filter genom stationär provtagning. Trots att stora luftvolymmer har samlats har

någon rök inte kunnat påvisas. Det betyder att antalet partiklar/m³ är mindre än 5 000.

Referensgruppens exponering för kolväten är mindre än 10% av den exponerade gruppens. Formaldehydhalten var under detektionsgränsen i referensgruppen. Totaldammhalterna var lika i båda grupperna.

Enkätundersökning

Svarsfrekvensen var 96% i den exponerade gruppen och 84% i referensgruppen. Enkätfrågorna nr 32–38, 42–50 har lagts ihop till ett index där ett ja svar ger en poäng. Indexet kallas SYMP16. De två första skattningsskalorna efter sista enkätfrågan har slagits ihop till ett psykosocialt index (PSINDEX).

Lungfunktionsundersökning

Deltagandet var 90% i den exponerade gruppen och 71% i referensgruppen. Värdena i lungfunktionsundersökningen är korrigerade med hänsyn till ålder, längd samt vikt och redovisade i procent av förväntade värden vid jämförelse med Berglunds referensmaterial. FEV₁ var 97% i hela den exponerade gruppen och 103% i referensgruppen.

Metakolintext

Vid den lägsta koncentrationen metakolin (1:16) är sänkningen av FEV₁ 5% för båda grupperna, koncentrationen 1:4 ger en 6%-ig sänkning för både grupperna och koncentrationen 1:1 ger en sänkning med 8% i den exponerade och 9% i referensgruppen.

Diskussion

Halterna av samtliga uppmätta ämnen är låga eller mycket låga. De är dock förhöjda jämfört med en icke-industriell miljö⁵. Det finns dock i luften ett stort antal ämnen, som kan verka irriterande på ögon och luftvägar. Kolvätehalterna redovisas som totalkolväten och som lättflyktiga (de med mindre eller lika med sju kolatomer ($\leq C7$) samt medelflyktiga (C8–C12). Vissa kolväten förekommer alltid i inomhusmiljön. Det gäller framför allt de inom intervallet C8–C12, medan kolväten $\leq C7$ är ovanliga. I de prover som redovisas dominerar de

lättare kolväten $\leq C7$, vilket indikerar att det är pyrolyspanprodukterna av polyeten, som ger det största bidraget till den uppmätta totalkolvätehalten. Kolväten har alltid kunnat detekteras i samtliga prover.

Nivågränsvärdena för flyktiga kolväten varierar. De högsta gränsvärdena har de raka enkla kolvätena pentan, heptan, oktan och nonan med nivågränsvärdet mellan 1 100–1 800 mg/m³. Hexan har nivågränsvärdet 180 mg/m³. Cyklohexanon, toluen, xylen och aceton har lägre nivågränsvärden (100, 200, 200 resp 600 mg/m³). I jämförelse med gällande gränsvärden är de uppmätta halterna låga. Vissa av de identifierade ämnena t ex metylcyklohexan och metylcyklopentan saknar gränsvärde. Gränsvärde saknas också för många av de ämnen som här inte har uppmätts, men som identifierats i andra undersökningar.

Halterna av ättiksyra och speciellt myrsyra är mycket låga och knappt detekterbara. I många prov har halten varit under detektionsgränsen (den minsta mängd av ett ämne som kan mätas med en viss metod). Myrsyra har bara detekterats i några få prover. Nivågränsvärdet för ättiksyra är 25 mg/m³ och för myrsyra är ACGIH's (USA) gränsvärde 9 mg/m³ (svenskt nivågränsvärde saknas).

Ozon har mätts stationärt med direktvisande instrument (tabell 12). Mätningarna visade att halterna varierar mycket och att de högsta halterna förekommer nära coronor och nära pappersbanan (0.01–0.03 ppm). Även högre halter kan förekomma (0.1–1.0 ppm). I dessa punkter befinner sig normalt inga människor. Höga halter kan också förekomma nära ozongenerator (där sådan finns), om denna inte är tät och läckage uppstått. Vid sådana tillfällen kan personer tillfälligtvis exponeras för höga halter.

Under normal drift varierar halten ozon mellan 0.001–0.004 ppm mätt under 1–2 h nära beläggningsmaskinen dvs den ligger precis över instrumentets detektionsgräns och är lägre än utomshushalten, som är ca 0.02 ppm. Vid driftsavbrott och igångkörning är halterna ca 10 gånger högre, 0.01–0.05 ppm, mätt nära beläggningsmaskinen. Halten där personer vistas är vid normal drift ca 1% av nivågränsvärdet (0.1 ppm)

och kan vid driftsstörningar stiga till ca 20 % av gränsvärdet.

Vid beläggningsmaskin med ozongenerator uppmättes generellt högre halter, 0.001–0.04 ppm vid normal drift. Här bidrar sannolikt ozongeneratorerna mer än processen till den förhöjda ozonhalten.

Vid plastbeläggning av papper och kartong används många olika kvaliteter av polyeten från olika leverantörer. Tillsatserna som skiljer kvaliteterna åt är kvantitativt små, men de kan inverka på plastens termostabilitet. Slutsatser beträffande hur mycket olika kvaliteter skiljer sig åt och vilka tillsatser som ger mer pyrolysoxidprodukter är andra, kan inte dras utifrån resultaten i denna undersökning.

Endast för en fråga (nr 15) skiljer sig grupperna signifikant åt och den frågan gäller ögonhyperaktivitet. Klagomål på ögonirritation har förekommit, men på frågan om ögonirritation (nr 37), skiljer sig grupperna inte åt.

Den finns inget samband mellan indexet SYMP16 och exponeringen. Däremot finns ett samband mellan SYMP16 och psykosocialt index, atopi, ögon- och luftvägshyperaktivitet samt upplevelsen av kemiska hälsorisker på arbetsplatsen.

Vid jämförelse mellan exponerad grupp och referensgrupp har den exponerade gruppen något sänkt lungfunktion. Sänkning är statistiskt signifikant (säkerställd). Det gäller två variabler nämligen FEV₁ och FEF25. FEV₁ har även analyserats i en undergrupp bestående av dem som har en anställningstid över eller lika med 10 år. I denna grupp är FEV₁ ytterligare sänkt nämligen 92 % för hela den exponerade gruppen och 103 % i referensgruppen. Undergruppens sänkning är också signifikant. Att det finns ett samband mellan lungfunktion och anställningstid stärker hypotesen att det är exponeringen och ingen annan faktor som orsakar den sänkta lungfunktionen.

Skillnaden mellan grupperna kan inte förklaras av rökvanor eftersom grupperna har samma andel rökare (31 % i den exponerade och 29 % i referensgruppen). Det samma gäller antal rökår som är 8 resp 7 år. I gruppen med anställningstid över 10 år är 40 % rökare. Det är något mer än i hela

gruppen, men det torde inte kunna förklara hela skillnaden.

Rökare har normalt en sänkt lungfunktion. Denna sänkning är t ex i FEV₁ motsvarar ca 0.01 liter/rökår dvs ca 2 % i den exponerade gruppen³. Denna sänkning är alltså mindre än sänkningen som exponering för pyrolysoxidprodukter kan ge.

Av enskilda uppmätta ämnen är det framförallt formaldehyd som speciellt känsliga personer kan reagera för och det även i mycket låga koncentrationer jämfört med hygieniska gränsvärdet (0.6 mg/m³). Lukttröskeln är ca 0.6 mg/m³ (0.03–1.2) och ögonirritation har påvisats vid 0.01–1.4 mg/m³, irritation i näsan vid 0.06–1.4 mg/m³ och i halsen vid 0.06–2.5 mg/m³. Obehag har rapporterats vid 0.03–1.6 mg/m³⁴.

Totaldamhalten (pappersdamm) var 0.2 mg/m³ i båda grupperna. Andra undersökningar visar att exponering för halter <5 mg/m³ inte ger någon lungfunktionsinskränkning. Däremot kan en högre frekvens besvär förekomma vid dessa halter⁵. Nivågränsvärdet är för organiskt damm 5 mg/m³.

Resultatet från metakolintestet visar att det inte finns någon signifikant skillnad mellan grupperna i bronkiell hyperaktivitet. Det finns heller inget samband mellan svaren på de frågor i enkäten som handlar om luftvägsbesvär och resultatet av metakolintestet.

Maskinförarna vid plastbeläggningsmaskinerna exponeras för ett stort antal ämnen i låga koncentrationer. Dessa ämnen kan var för sig i höga halter ge luftvägsbesvär och lungpåverkan. Resultaten i denna undersökning tyder dock på att denna blandexponering för låga halter också kan ge effekter på luftvägar och lungor.

³ Hedenström H, Malmberg P, Fridriksson H. Reference values for lungfunction tests in men: regression equations with smoking variables, *Upsala J Med Sci* 91 (1986) 299–310.

⁴ Gibson J E, Formaldehyd toxicity, *Chemical industry institute of toxicology series*, Hemisphere publishing corp (1983).

⁵ Pappersdamm, *Arbete och hälsa* 1989:30, Arbetsmiljöinstitutet.

Slutsatser och förslag till åtgärder

Exponeringen för luftvägsirriterande ämnen är låg. Lungfunktionen är trots den låga exponeringen något sänkt hos den exponerade gruppen speciellt efter lång exponeringstid. Någon förhöjd frekvens av bronkiell hyperreaktivitet har inte kunnat påvisas hos den exponerade gruppen. Detta bör därför leda till åtgärder enligt följande.

Olika polyetenkvaliteter innehåller olika tillsatser, som kan påverka termostabiliteten hos plasten. Därför är byte av polyetenkvalitet en tänkbar åtgär. I detta projekt har dock inte dessa tillsatsers inverkan studerats och ingen rekommendation vid val av produkt kan göras.

En genomgång av befintlig ventilation rekommenderas. Speciellt spridningen av uppkomna pyrolysisprodukter bör studeras. Plaströken är ju synlig vilket är till god hjälp men även rök kan användas för att studera luftrörelser. Om ventilationen kan byggas om eller förbättras, påverkar det sannolikt exponeringen väsentligt. Halterna är högst vid driftsstörningar och hur ventilationen fungerar i dessa situationer bör också studeras.

Exponeringen vid driftsstörningar är dock relativt kortvarig. Det innebär att det framförallt är ventilationens effektivitet vid normal drift som har störst betydelse för exponeringen.

Även processbetingelser som temperatur och pappershastighet har betydelse för hur mycket plaströk som bildas. Lägre temperatur och hastighet ger lägre exponering. Inställningen av dessa processvariabler bör optimeras med hänsyn till produktens kvalitet och personalens exponering.

Om åtgärder vidtas för att förbättra ventilationen är det bra att göra mätningar före och efter för att få ett mått på effekten av vidtagna åtgärder. Förslag till indikatorsubstanser vid mätningar ges nedan.

En indikatorsubstans bör alltid finnas i mätbara halter, vara lätt att provta och analysera, vara specifik för exponeringen samt ha en känd effekt. De ämnen som bäst uppfyller de ovan nämnda villkoren är formaldehyd och totalkolväten inkl lättflyktiga kolväten ($C \leq 7$). Dessa ämnen kan lätt provtas samtidigt och provtagnings- och analysmetoderna är enkla och lätta att utföra. Metoderna är också känsliga dvs även mycket låga halter kan detekteras.

Rapporten

"Pyrolysisprodukter av polyetenplast — exponeringsnivåer och hälsoeffekter" (23 sid) kan beställas från yrkesmedicinska avdelningen, Akademiska sjukhuset, 751 85 Uppsala, tel 018-66 36 42. Pris 50 kr.

Arbetsmiljöfonden

Box 1122, 111 81 Stockholm
Tel 08-796 47 00 (vx)