

Tittel: Målinger av 1,3-butadien i gummi- og plastbearbeidende industri.

Forfatter(e): Margrethe Brendeford
Merete Gjølstad
Syvert Thorud

Prosjektansvarlig: Cand. real Syvert Thorud

Prosjektmedarbeidere: Margrethe Brendeford
Merete Gjølstad
Ahmed Mohamed Ali

Utgiver (seksjon): Statens arbeidsmiljøinstitutt, Yrkeshygienisk seksjon

Dato: 27.07.89 Antall sider: 25 ISSN: 0801-7794

Serie:

HD 990/89 FOU

Sammendrag:

Statens arbeidsmiljøinstitutt har gjennomført en undersøkelse for å se på eksponering for 1,3-butadien i gummi- og plastbearbeidende industri. Målinger ble utført i 3 bedrifter, en for produksjon av bildekk og to plastbearbeidende bedrifter. Luftprøver ble tatt med kullrør og Carbotrap-rør, og prøvene ble analysert ved hjelp av henholdsvis gasskromatografi og gasskromatografi-massespektrometri.

Det ble ikke påvist 1,3-butadien i noen av de 3 bedriftene. Dette indikerer at konsentrasjonen av 1,3-butadien er lavere enn 0.01 ppm (0.022 mg/m³) og viser at 1,3-butadien-eksponeringen i gummi- og plastbearbeidende industri i Norge synes å være meget beskjeden.

Stikkord: Gummiindustri
Plastbearbeidende industri
1,3-butadien-eksponering

Key words: Rubber industry
Plastics converting industry
1,3-butadiene exposure

INNHALDSFORTEGNELSE.

	side
SAMMENDRAG	2
1. INNLEDNING/BAKGRUNN	3
2. GENERELLE OPPLYSNINGER OM 1,3-BUTADIEN	3
2.1. Forekomst/bruk	3
2.2. Kjemisk reaktivitet	3
2.3. Administrativ norm	4
3. PRØVETAKINGS- OG ANALYSEMETODER FOR 1,3-BUTADIEN I LUFT. EN LITTERATUROVERSIKT	4
4. METODEUTPRØVING	6
4.1. Kullrørsmetoden	6
4.1.1. Valg av desorpsjonsmiddel	6
4.1.2. Test av oppsamlingseffektivitet	6
4.1.3. Test av lagringsstabilitet	6
4.2. Termodesorpsjonsmetoden	7
5. MÅLINGER I GUMMI- OG PLASTBEARBEIDENDE INDUSTRI	8
5.1. Innledning	8
5.2. Måleopplegg	8
5.3. Analysemetoder	9
5.3.1. Kullrør	9
5.3.2. Carbotrap-rør	9
5.4. Resultater	10
5.4.1. Bildekkproduksjon	10
5.4.2. Produksjon av telefonapparatdeler og bildetaljer.	11
5.4.3. Produksjon av ABS-plater til bilindustrien	12
6. KONKLUSJON	14
7. LITTERATURREFERANSER	15
8. VEDLEGG	17
Vedlegg 1	17
Vedlegg 2	22
Vedlegg 3	24

SAMMENDRAG.

Etter anmodning fra RUAASY (Rådgivende utvalg for arbeid med kreftfremkallende stoffer i yrkeslivet) har Statens arbeidsmiljøinstitutt undersøkt 1,3-butadien-eksponeringen i 3 norske bedrifter. Undersøkelsen er utført i en gummivarefabrikk som produserer bildekk, samt i 2 plastbearbeidende bedrifter som lager forskjellige produkter i ABS-plast. Produksjonsmetoder i de to plastbedriftene er sprøyttestøping og ekstrudering.

Målinger ble gjennomført med kullrør og Carbotrap-rør, og prøvene ble analysert ved hjelp av gasskromatografi og gasskromatografi/massespektrometri. Det har ikke vært mulig å påvise 1,3-butadien i prøvene fra noen av de 3 bedriftene. Manglende påvisning av 1,3-butadien indikerer at konsentrasjonen av 1,3-butadien er lavere enn 0.01 ppm (0.022 mg/m³) i denne type virksomhet. Undersøkelsen viser at 1,3-butadien-eksponeringen i gummi- og plastbearbeidende industri i Norge synes å være meget beskjeden.

1. INNLEDNING/BAKGRUNN.

I forbindelse med diskusjon om 1,3-butadien i RUAKSY (Rådgivende utvalg for arbeidet med kreftfremkallende stoffer i yrkeslivet) ble det uttrykt ønske om å få foretatt målinger av 1,3-butadien i arbeidsatmosfæren i 3 - 4 bedrifter. Senest i brev av 10/2-87 ble Statens arbeidsmiljøinstitutt anmodet om å ta initiativ til at slike målinger ble utført.

På bakgrunn av denne henvendelsen har Arbeidsmiljøinstituttet gjennomført utprøving av aktuelle prøvetakings- og analysemetoder for 1,3-butadien og deretter foretatt målinger i 3 bedrifter.

2. GENERELLE OPPLYSNINGER OM 1,3-BUTADIEN.

2.1. FOREKOMST/BRUK.

1,3-butadien produseres innenfor petrokjemisk industri ofte som et produkt som inneholder ca. 65% 1,3-butadien ("C₄-mix"). I Norge finnes det en slik produksjonslinje på Rafnes (Norsk Hydro), og i følge våre opplysninger er dette det eneste stedet i norsk industri hvor man kan ha eksponering for 1,3-butadien som sådan.

1,3-butadien brukes som råstoff til forskjellige plast- og gummityper som benyttes i industrien. Syntetiske gummityper som styren-butadiengummi (SBR) og polybutadiengummi (BR) benyttes bl.a. i produksjonen av bildekk, mens plastproduktet akrylnitril-butadien-styren (ABS) er vanlig i en rekke sammenhenger, bl.a. til produksjon av plastrør, inventarplater til bilindustrien, telefonapparatdeler samt en rekke andre plastprodukter. 1,3-butadien kan derfor forekomme som restmonomer i plast- og gummiråstoffer og/eller som spaltningsprodukt ved termisk bearbeiding av plast/gummi.

2.2. KJEMISK REAKTIVITET.

1,3-butadien er en gass ved vanlig trykk og temperatur (kokepunkt -4.41°C) med molekylvekt 54.09. 1,3-butadien har lett for å polymerisere og er derfor vanligvis tilsatt en inhibitor (f.eks. 4-t-butyl-1,2-dihydroksibenzen). 1,3-butadien som er det enkleste alifatiske, konjugerte dien, undergår lett 1,2- eller 1,4-addisjonsreaksjoner eller cykloaddisjonsreaksjoner (Diels-Alder reaksjon).

1,3-butadien dimeriserer relativt lett og gir da 4-vinylcykloheksen som det mest kjente produkt, men også divinylcyklobutan, cyklooktadien eller oktatrien kan dannes.

2.3. ADMINISTRATIV NORM.

1,3-butadien hadde tidligere en norm på 1000 ppm (2200 mg/m³), men fra 1988 ble normen senket til 1 ppm (2.2 mg/m³) samtidig som stoffet ble klassifisert som kreftfremkallende.

3. PRØVETAKINGS- OG ANALYSEMETODER FOR 1,3-BUTADIEN I LUFT. EN LITTERATUROVERSIKT.

For å bestemme eksponering for 1,3-butadien benyttes metoder tilsvarende de som anvendes for løsemidler generelt, dvs. oppsamling på fast adsorbent, desorpsjon med væske eller varme og påfølgende gasskromatografisk analyse.

NIOSH (10) har utarbeidet en metode basert på oppsamling på rør med aktivt kull. Kullrørene var av standard type (100 + 50 mg kull), og NIOSH anbefalte en prøvetakingshastighet på 50 ml/min. Desorpsjon ble utført med karbondisulfid (1ml) i 30 min., og analysen ble utført på gasskromatograf med pakkede kolonner. Metoden ble utprøvd i et meget høyt konsentrasjonsområde (1065 - 4590 mg/m³). Polske undersøkelser brukte også kullrør til oppsamling, men valgte N,N-dimetylformamid som desorpsjonsmiddel (12).

Senere har NIOSH (9) utviklet en modifisert metode for bestemmelse av 1,3-butadien i luft. Oppsamling foregår fortsatt på kullrør, men desorpsjon utføres med metylenklorid. Analysen utføres på en aluminiumoksid-belagt PLOT kapillarkolonne (PLOT= porous layer open tubular), en kolonne som er velegnet for separasjon av blandinger av flyktige hydrokarboner. Metoden ble utprøvd i området 0.19 - 19 mg/mg³. Analyse av reelle luftprøver medførte imidlertid etter hvert irreversible forandringer av kolonnen (observert ved at relative retensjonstider ble forandret), noe som gjorde identifisering vanskelig. Dette problemet ble løst ved å benytte en forkolonne (10 m CP Wax 57 CB) med backflush (8).

Health and Safety Executive (HSE) har utviklet en metode basert på oppsamling i rør fylt med 900 mg Molecular Sieve 13X (3). HSE anbefaler en prøvetakingshastighet på 10 ml/min for 8 timers prøver og 500 ml/min for 10 min. prøver. Analysen utføres ved

hjelp av varmedesorpsjon av røret (desorpsjonstemperatur 280 °C) og analyse på gasskromatograf med flammeionisasjonsdetektor (GC-FID). Metodens måleområde er angitt som 0.1 - 50 ppm (0.22 - 110 mg/m³) i prøver med 5 liter luft.

Hendricks & Schultz (4) har evaluert NIOSH-metode S91 (10) ved lave ppm-konsentrasjoner og har konkludert med at den ikke kunne brukes på grunn av prøvenes ustabilitet, dvs. utbyttet var lavt. De utviklet derfor en modifisert metode hvor kullet, etter vasking med fosforsyre, ble belagt med 10% 4-t-butylcatechol (4-t-butyl-1,2-dihydroksibenzen) for å stabilisere 1,3-butadien. Analysen av de impregnerte kullrørene ble utført på tradisjonell måte med CS₂-desorpsjon og GC-FID-analyse. Forsøkene viste at prøver tatt av 1 ppm 1,3-butadien testatmosfære og lagret 18 døgn i fryser, ga en gjenfinning på 92%, mens tilsvarende forsøk med kommersielle, uimpregnerte kullrør kun ga 34% gjenfinning.

Van den Hoed & Halmans (5) har i sin undersøkelse av diffusjonsprøvetakere av rørtypen påpekt nødvendigheten av å velge riktig adsorbent til den aktuelle forurensning for at dosimetrets eksperimentelle prøvetakingshastighet ikke skal avvike for mye fra den teoretisk beregnede. Deres forsøk viste at Spherocarb (en syntetisk karbonbasert Molecular Sieve) var en bedre egnet adsorbent for 1,3-butadien enn Tenax TA. Analysen ble utført med varmedesorpsjon og GC-analyse.

Også andre syntetiske kulltyper (Carbotrap, Carbosieve) har vist seg velegnet til oppsamling av 1,3-butadien, og kombinert med varmedesorpsjon og GC-analyse er dette en meget følsom metode for påvisning av 1,3-butadien.

Ytterligere en variant av kullrørsmetoden kan benyttes til bestemmelse av 1,3-butadien i luft. Metoden som er utviklet av Perkin Elmer (1,6,7), benytter benzylalkohol som desorpsjonsmiddel. Analysen utføres ved at desorpsjonsløsningen tempereres ved en gitt temperatur hvorpå dampfasen over løsningen analyseres på gasskromatograf (GC-headspace).

Norsk Hydro benytter denne metoden i sin miljøovervåking ved produksjonslinjen for 1,3-butadien på Rafnes. GC-headspace-metoder er også mye brukt for bestemmelse av restmonomer i plastpolymere.

I forbindelse med inhalasjonsstudier har infrarød spektrofotometre av typen MIRAN blitt anvendt for å kontrollere konsentrasjonen av 1,3-butadien i eksponeringskammeret, og metoden er sammenlignet med direkte GC-analyse av luften (11).

4. METODEUTPRØVING.

4.1 KULLRØRSMETODEN.

4.1.1 VALG AV DESORPSJONSMIDDEL.

Statens arbeidsmiljøinstitutt benytter N,N-dimetylformamid (DMF) som desorpsjonsmiddel for løsemidler oppsamlet på kullrør og dosimetre. Siden karbondisulfid (CS_2) er det tradisjonelle desorpsjonsmidlet ved bestemmelse av 1,3-butadien på kullrør, var det ønskelig å undersøke om DMF også var velegnet. Analytisk har DMF klare fordeler idet man unngår løsemiddeltopp i starten på kromatogrammet.

Kullrør med kjente 1,3-butadien-mengder ble preparert ved å injisere kjente gasmengder med gasstett sprøyte foran i røret under gjennomsuging av luft. Halvparten av prøvene ble desorbert med DMF og den andre halvparten med CS_2 . Det var ingen forskjell på prøver desorbert med DMF og CS_2 , og vi valgte å benytte DMF i det videre arbeid.

4.1.2. TEST AV OPPSAMLINGSEFFEKTIVITET.

1,3-butadien ble dosert i standardgassgenerator (2) for å lage en atmosfære med kjent konsentrasjon. Fra denne atmosfæren ble det preparert kullrør som etter 24 timer ble desorbert med DMF. Oppsamling av 1,3-butadien i konsentrasjon på 52 ppm (114.9 mg/m^3) og med et luftvolum på 3 - 4 liter medfører en oppsamlet mengde på 345 - 460 μg 1,3-butadien. Det ble ikke observert 1,3-butadien i kontrolldelen i disse prøvene, hvilket innebærer at oppsamlingseffektiviteten var god.

4.1.3. TEST AV LAGRINGSSTABILITET.

For å undersøke hvorvidt 1,3-butadien oppsamlet på kullrør er stabil, ble det preparert prøver ved hjelp av standardgassgeneratoren. Prøvene ble desorbert henholdsvis umiddelbart, etter 2, 7 og 14 døgns lagring i kjøleskap. Resultatene viste liten forskjell (< 6 %) på disse prøvene, noe som indikerer at kullrørsprøvene er stabile over en 14 dagers periode.

4.2. TERMODESORPSJONSMETODEN.

Siden 1,3-butadien ikke benyttes som sådan, men eventuelt kun forekommer som restmonomer i plast- eller gummiråstoffer eller som termiske spaltningsprodukter, må man forvente at konsentrasjonen av 1,3-butadien i lufta i denne typen virksomhet er meget lav. Siden den tradisjonelle kullrørsmetoden har en deteksjonsgrense på ca. 0.1 ppm ved et luftvolum på 5 l, var det ønskelig med en mer følsom metode for å se om svært lave mengder 1,3-butadien kunne påvises.

Følgende metode ble valgt: 1,3-butadien ble samlet opp på glassrør fylt med Carbotrap 20/40 mesh (et "graphitized carbon black" materiale velegnet for termodesorpsjon). Rørene ble laget ved instituttet, og ble rensset ved hjelp av flushing med helium ved 280 °C i 30 min. Prøvene analyseres ved hjelp av desorpsjon med varme (280 °C) og direkte analyse på kapillargasskromatograf koplet med massespektrometer (GC-MS). Denne metoden vil ha en deteksjonsgrense på ca. 1 ppb (luftvolum 5 l). Metoden ble benyttet kvalitativt for om mulig å påvise 1,3-butadien. Oppsamling på Carbotrap ble testet i standardgassgenerator. 1,3-butadien ble fullstendig adsorbent på Carbotrap, dvs. oppsamlingseffektiviteten var god.

5. MÅLINGER I GUMMI- OG PLASTBEARBEIDENDE INDUSTRI.

5.1. INNLEDNING.

For å skaffe en oversikt over hvilke bedrifter i Norge som benytter butadienbasert plast eller gummi i sin produksjon, ble det tatt kontakt med Norsk Plastforening og Norges Gummitekniske Forening. Norsk Plastforening sendte en henvendelse til sine bedrifter hvor det ble anmodet om en tilbakemelding om hvorvidt bedriften bearbeidet butadienbasert plast og hvor mye de brukte pr. år. Norsk Plastforening mottok svar fra 41 bedrifter hvorav 10 ikke anvendte butadienbasert plast. Blant disse bedriftene ble tre med relativt stort forbruk av ABS-plast og forskjellig produksjonsmetode forespurt om å delta i undersøkelsen. To av bedriftene var positive til å være med, mens den tredje bedriften ikke ønsket å delta.

I Norge anvendes butadienbasert gummi først og fremst i forbindelse med produksjon av bildekk, og instituttet tok derfor direkte kontakt med den ene bedriften med slik produksjon. Bedriften sa seg uten videre villig til å delta i undersøkelsen.

Den praktiske delen av undersøkelsen ble gjennomført i perioden mai 1988 - mars 1989.

5.2. MÅLEOPPLEGG.

Innledningsvis ble det lagt opp til å gjøre målinger i 3 forskjellige bedrifter, og dersom disse innledende målingene indikerte eksponering for 1,3-butadien, var det aktuelt å utvide undersøkelsen.

De tre utvalgte bedriftene var:

1. Gummivarefabrikk som produserer bildekk.
Bedriften benytter polybutadien (BR)- og styren-butadien-gummi (SBR) i produksjonen.
2. Plastbearbeidende bedrift som lager telefon-apparatdeler i ABS-plast og tofargedetaljer til bilindustrien i ABS/PC-plast (PC=polykarbonat).
Sprøytestøping benyttes som produksjonsmetode.
3. Plastbearbeidende bedrift som produserer plater til bilinventar i ABS-plast.
Ekstrudering anvendes som produksjonsmetode.

For å undersøke eventuell forekomst av 1,3-butadien i disse bedriftene ble det gjennomført målinger med de tidligere beskrevne metoder (kullrør og Carbotrap-rør). Målingene ble utført hovedsakelig som stasjonære prøver ved hjelp av kullrør/Carbotrap-rør og batteridrevne pumper. På hvert prøvested ble det parallelt tatt en kullrørsprøve og to Carbotrap-prøver. Prøvenes varighet var 49 - 65 minutter, med unntak av ett sett prøver i bedrift nr.2 hvor prøvetiden var ca. 30 min.

5.3. ANALYSEMETODER.

5.3.1. KULLRØR.

Kullrørene ble desorbent med 1.5 ml N,N-dimetylformamid natten over og analysert på gasskromatograf med pakkede kolonner, backflush og automatisk prøveveksler.

Analysebetingelser:

Desorpsjonsmiddel: DMF
Desorpsjonsvolum: 1.5 ml
Desorpsjonstid: natten over (min. 16 timer)

Gasskromatograf: Carlo Erba Fractovap 2150 med HP 7671 eller Dani 3940 autosampler og flammeionisasjonsdetektor (FID).

Kolonne: 0.5 + 1.5 m glasskolonne (i.d. 4 mm) fylt med 10% Carbowax 400 på 80/100 Supelcoport. Kolonnen er utstyrt med backflush.

Kolonnetemperatur: 70 °C.

Bæregass: Nitrogen.

Bæregasshastighet: Ca. 33 ml/min.

5.3.2. CARBOTRAP-RØR.

Carbotrap-rørene ble montert i en Chrompack termodesorpsjonsinjektor og desorbent ved 280 °C i 10 min. Prøven ble fanget i en kapillær kjølefelle ved ca. -110 °C. Kjølefellen ble raskt varmet opp til 200 °C for å få en hurtig injeksjon på kapillærkolonnen. Analysen ble utført på en 25 m SE-54 kolonne med en starttemperatur på 30 °C. I området rundt 1,3-butadien samlet massespektret inn alle spektre, og det ble etterpå utført en rekonstruksjon av kromatogrammet i denne perioden ved hjelp av "selected ion monitoring" (SIM) av ionene m/e 39, 50, 51, 52, 53 og 54. I den øvrige delen av kromatogrammet ble det kun samlet opp spektre på de observerte topper.

Analysebetingelser:

Desorpsjon:

Utstyr: Chrompack Thermal Desorption Cold Trap Injector

Desorpsjonstid for Carbotraprør: 10 min.

Desorpsjonstemperatur, rør: 280 °C

Forkjøling: 1 min.

Kjølefelletemperatur: ca. -100 - -110 °C

Desorpsjonstemperatur, kjølefelle: 200 °C

Desorpsjonstid, kjølefelle: 3 min.

GC-MS-analyse:

Instrument: Hewlett Packard 5995

Kolonne: 25 m SE-54 fused silica, i.d. 0.33 mm,
filmtykkelse 0.2 µm.

Bæregass: Helium, flow: 1.0 ml/min. ved 150 °C.

Kolonnetemperatur: 2 min. v/30 °C, deretter 6 °C/min. til 280 °C
og om nødvendig isotermt ved 280 °C.

Massespektrometer-parametre:

Transfer line, temperatur: 280 °C

Ionekildetemperatur: 150 °C

Analysatortemperatur: 180 °C

Ioniseringsenergi: 70 eV

5.4. RESULTATER.

5.4.1. BILDEKKPRODUKSJON.

I denne bedriften ble det utført målinger på følgende steder:

a) ved forblanding (temperatur 165 - 175 °C)

b) ved ekstrudering (temperatur 150 °C)

c) ved vulkaniseringspresse 48 (temperatur 170 °C)

Målingene ble første gang foretatt 3/5-88 og ble gjentatt 4/10-88.

Det ble ikke påvist 1,3-butadien hverken i kullrørsprøvene eller i Carbotrap-prøvene, noe som indikerer at konsentrasjonen av butadien er lavere enn 0.01 ppm. På kullrørene ble det imidlertid påvist målbare mengder av metylcykloheksan og en del alifatiske hydrokarboner (2- og 3-metylheksan er hovedkomponenter). Resultatene av disse prøvene er vist i tabell 1 (vedlegg 1).

Den kvalitative GC-MS-analysen av Carbotrap-rørene viste at prøvene utover de komponenter som er angitt i tabell 1, inneholdt en rekke organiske komponenter i små mengder (under 0.1 ppm siden de ikke kunne påvises på kullrørene).

Prøvene fra forblending inneholdt i tillegg til 2- og 3-metylheksan og metylcykloheksan, en rekke andre alifatiske hydrokarboner og dimetyl-, etyl- og trimetylcykloheksaner foruten aromater som styren, etyltoluener og trimetylbenzener. Isoforon kunne også påvises. I tillegg ble det påvist en del "tyngre" aromatiske hydrokarboner (hovedsakelig C₆- og C₉-alkylbenzener og C₆- og C₉-alkenylbenzener) samt enkelte C₈-alkylfenoler. Små mengder 2,6-di-t-butyl-p-kresol ble også funnet. De aromatiske hydrokarbonene antas å stamme fra aromatisk olje som brukes i SBR-gummi og som tilsats til gummiblandingene.

Prøvene fra vulkpressa og ekstrudering inneholdt stort sett de samme komponentene som ved forblending, men prøvene fra ekstrudering syntes å inneholde noe færre komponenter. I prøvene fra ekstrudering ble det også påvist noe mer av n-alkaner som penta- og heksadekan.

Eksempler på kromatogrammer fra GC/MS-analysene er vist i vedlegg 1.

5.4.2. PRODUKSJON AV TELEFONAPPARATDELER OG BILDETALJER.

Bedriften produserer deler til telefonapparater i ABS-plast. Delene produseres ved hjelp av sprøytestøping. Produksjonen foregikk på 3 forskjellige maskiner hvorav 2 var helautomatiske. Målinger ble utført 14/11-88 ved følgende maskiner:

- a) ved maskin 3463 (tofargepanel til biler)
- b) ved maskin 3804 (tastaturknapper)
- c) ved maskin 3580 (mikrofonhylser)

Ved maskin 3463 ble det benyttet en blanding av polykarbonat (Makrolon) og ABS/polykarbonat (Bayblend), og bearbeidings-temperaturen var 300 °C. Ved de to øvrige maskiner ble det anvendt ABS av typen Novodur (Bayer), og bearbeidings-temperaturen var ca. 220 - 230 °C. Alle prøvene var stasjonære med unntak av en Carbotrap-prøve ved maskin 3463 som var personlig prøve på operatøren.

Det ble ikke påvist 1,3-butadien hverken i kullrørsprøver eller i Carbotrap-prøver. Dette indikerer at konsentrasjonen av butadien er lavere enn 0.01 ppm.

Kullrørene inneholdt heller ikke detekterbare mengder av andre komponenter, men den kvalitative GC/MS-analysen av Carbotrap-rørene påviste små mengder (<0.1 ppm) av en rekke organiske forbindelser. Hovedkomponent var 1.1.1-trikloretan. Mengden av denne komponent var noe høyere enn vanlig bakgrunnsverdi og skyldes sannsynligvis bruk av 1.1.1-trikloretan til avfetting i andre deler av lokalene.

Andre komponenter som ble påvist var:

1.1.2-triklor-1.2.2-trifluoretan (Freon 113), trikloretylen, etylacetat, alifatiske hydrokarboner (bl.a. 2- og 3-metylpentan, n-heksan, n-heptan) og aromatiske hydrokarboner (bl.a. benzen, toluen, etylbenzen, xylener, etyltoluen, trimetylbenzen).

Alle disse komponentene forekom i mengder som tilsvarer bakgrunnsnivået i inneluft.

Eksempel på et kromatogram fra GC/MS-analysen er vist i vedlegg 2.

5.4.3. PRODUKSJON AV ABS-PLATER TIL BILINDUSTRIEN.

Bedriften produserer i en av sine avdelinger plater i ABS-plast beregnet på bruk i bilindustrien. ABS av typen Lustran (Monsanto) benyttes. Platene produseres ved hjelp av ekstrudering. Temperaturen ved prosessen er 220 - 230 °C. Tidligere foregikk produksjonen på to ekstrudere, men innskrenkninger i løpet av 1988 medførte sterkt redusert produksjon. Nå foregår kun periodevis produksjon (ca. 14 dager annen hver måned) på én ekstruder, og produksjonskvantumet er ca. 300 tonn ABS-plater pr. år. Forming av ABS-platene til inventardeler utføres av bilprodusenten selv.

Målinger i denne bedriften ble utført 8/2-89, og det ble tatt stasjonære prøver på 3 forskjellige steder i nærheten av ekstruder nr. 7.

Det ble ikke påvist 1,3-butadien hverken i kullrørsprøver eller i Carbotrap-prøver, noe som indikerer at konsentrasjonen av 1,3-butadien er lavere enn 0.01 ppm.

Den kvalitative analysen av Carbotrap-rørene viste at prøvene inneholdt en rekke andre flyktige organiske forbindelser, men siden ingen av disse kunne påvises på kullrørene, er konsentrasjonen av enkeltkomponentene lavere enn 0.1 - 0.2 ppm. Hovedkomponenten i prøvene var styren.

Andre komponenter av betydning var: 1.1.1-trikloretan, etylbenzen, isopropylbenzen, n-propylbenzen, C₄-alkylbenzen (sannsynligvis p-cymen) og C₄-alkenylbenzen/monoterpen.

Utover dette ble det påvist en rekke alkaner, alkylbenzener, monoterpener, C₄-alkylcykloheksaner og alkenylbenzener. Spor av 4-vinylcykloheksen (en dimer av 1,3-butadien) ble også påvist.

Eksempel på kromatogram fra GC/MS-analysen er vist i vedlegg 3.

6. KONKLUSJON.

Ved målingene i gummi- og plastbearbeidende industri har det ikke vært mulig å påvise 1,3-butadien i lufta, selv med meget følsomme metoder. Manglende påvisning tilsier at konsentrasjonen av 1,3-butadien er lavere enn 0.01 ppm (0.022 mg/m³).

Denne undersøkelsen må betraktes som en stikkprøvekontroll, men siden prosesser og bearbeidingsstemperatur er svært like, er det ingen grunn til å anta at forholdene i resten av gummi- og plastbearbeidende industri vil være vesentlig forskjellig. Resultatene tyder derfor på at 1,3-butadien-eksponeringen i denne industrien er meget lav.

Produksjonslinjen for C₄-mix (inneholder ca. 65% 1,3-butadien) på Rafnes ble ikke undersøkt i dette prosjektet. Norsk Hydro har selv gjennomført miljøovervåking ved denne produksjonen siden høsten 1985 og vil kunne dokumentere konsentrasjonsnivået langt bedre enn en stikkprøvekontroll som i denne undersøkelsen. Siden Hydro Rafnes er den eneste bedriften i Norge hvor 1,3-butadien i større mengder er i bruk, er dette også det eneste stedet hvor det kan forekomme 1,3-butadien-eksponering av betydning.

7. LITTERATURREFERANSER.

1. Bencsath, F.A., K. Drysch, D. List & H. Weichardt: Analysis of volatile air pollutants by charcoal adsorption with subsequent gas chromatographic head space analysis by desorption with benzyl alcohol.
Part I: Method and applications.
Applied Chromatography 32E (1978), 1-18.
Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH.
2. Fjeldstad, P.E. & M. Gjølstad: Analyse av løsemidler.
Interkalibrering (X).
YHI-publikasjon HD 937/87
Yrkeshygienisk institutt , Oslo 1987.
3. Health and Safety Executive: 1,3-butadiene in air.
Laboratory method using pumped Molecular Sieve adsorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography.
MDHS 53, januar 1986.
4. Hendricks, W.D. & G.R. Schultz: A sampling and analytical method for monitoring low ppm air concentrations of 1,3-butadiene.
Appl. Ind. Hyg. 1 (1986), 186-190.
5. Hoed, N. van den & M.T.H. Halmans: Sampling and thermal efficiency of tube-type diffusive samplers:
Selection and performance of adsorbents.
Am. Ind. Hyg. Ass. J. 48 (1987), 364-373.
6. Kolb, B. & P. Pospisil: Analysis of volatile air pollutants by charcoal adsorption with subsequent gas chromatographic head space analysis by desorption with benzyl alcohol. Part II: A method for quantitative analysis.
Applied Chromatography 33E (1980), 3-23.
Bodenseewerk Perkin Elmer & Co., GmbH.
7. Kolb, B. & P. Pospisil: Quantitative determination of volatile air pollutants by headspace-GC after adsorption on activated charcoal and desorption by benzyl alcohol.
Chromatography Newsletter 8 (1980), 35-37.
8. Lunsford, R.A. & Y.T. Gagnon: Use of a backflushable pre-column to maintain the performance of an aluminium oxide porous-layer open-tubular fused silica column for the determination of 1,3-butadiene in air.
J. High Res. Chrom. & Chrom. Comm. 10 (1987), 102-104.

9. Lunsford, R.A., Y.T. Gagnon & J. Palassis: 1,3-butadiene.
Method 1024.
NIOSH Manual of Analytical Methods (3.ed.)
1987 Supplement.
10. National Institute of Occupational Safety and Health
(NIOSH): Butadiene.
Method S 91.
NIOSH Manual of Analytical Methods vol. 2 (2.ed.) 1977.
11. Pullinger, D.H., C.N. Crouch & P.R.M. Dare: Inhalation
toxicity studies with 1,3-butadiene -
1. Atmosphere generation and control.
Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 40 (1979), 789-795.
12. Tyras, H. & J. Stufka-Olczyk: Gas chromatographic deter-
mination of acrylonitrile, benzene, butadiene,
ethylbenzene, methanol, toluen and o-xylen in air.
Chemia Analityczna 29 (1984), 281-287.

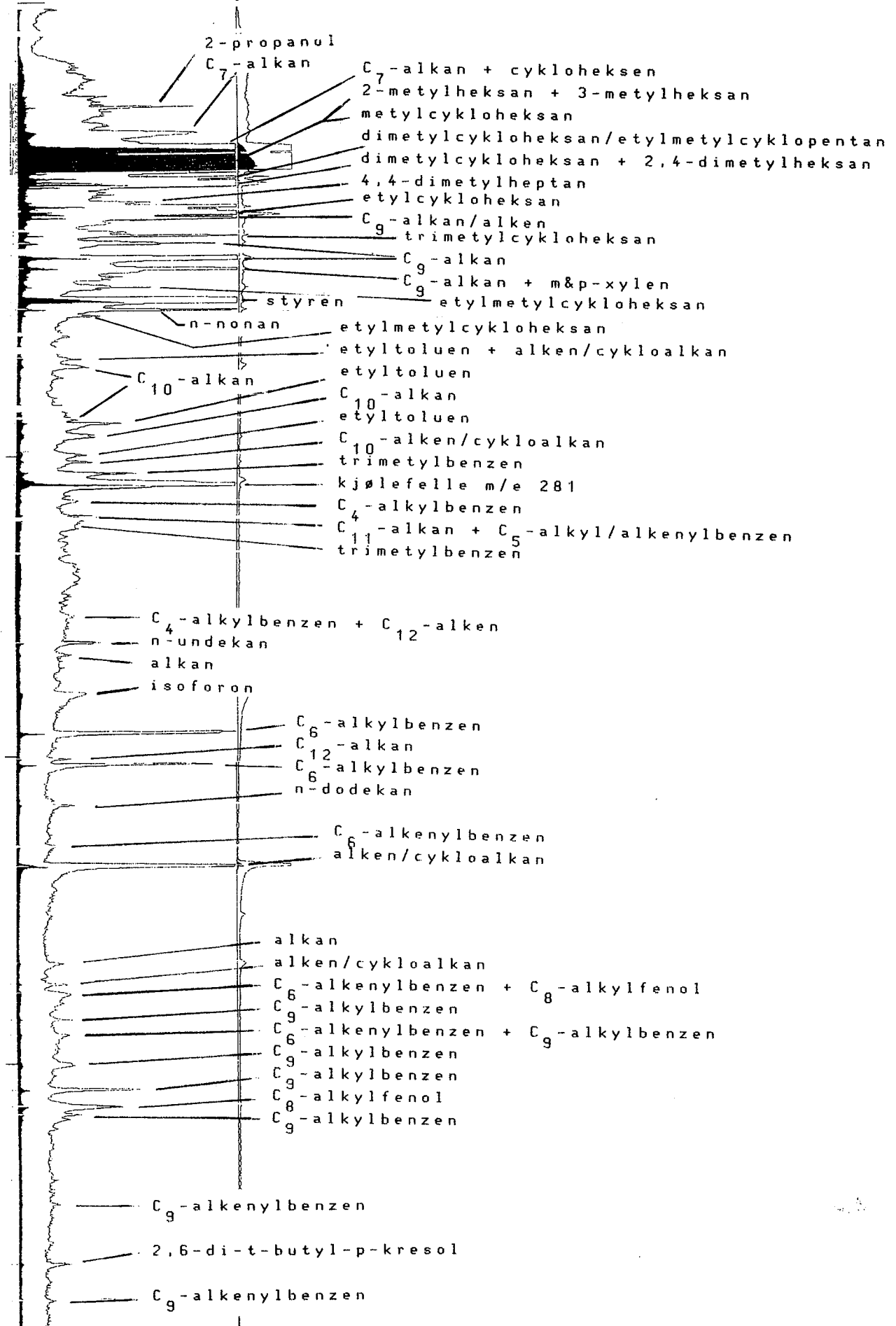
VEDLEGG 1.

Tabell 1.1. Kullrørsprøver ved produksjon av bildekk.
(A.nr. YOR 0821/88 og A.nr. 1612/88).

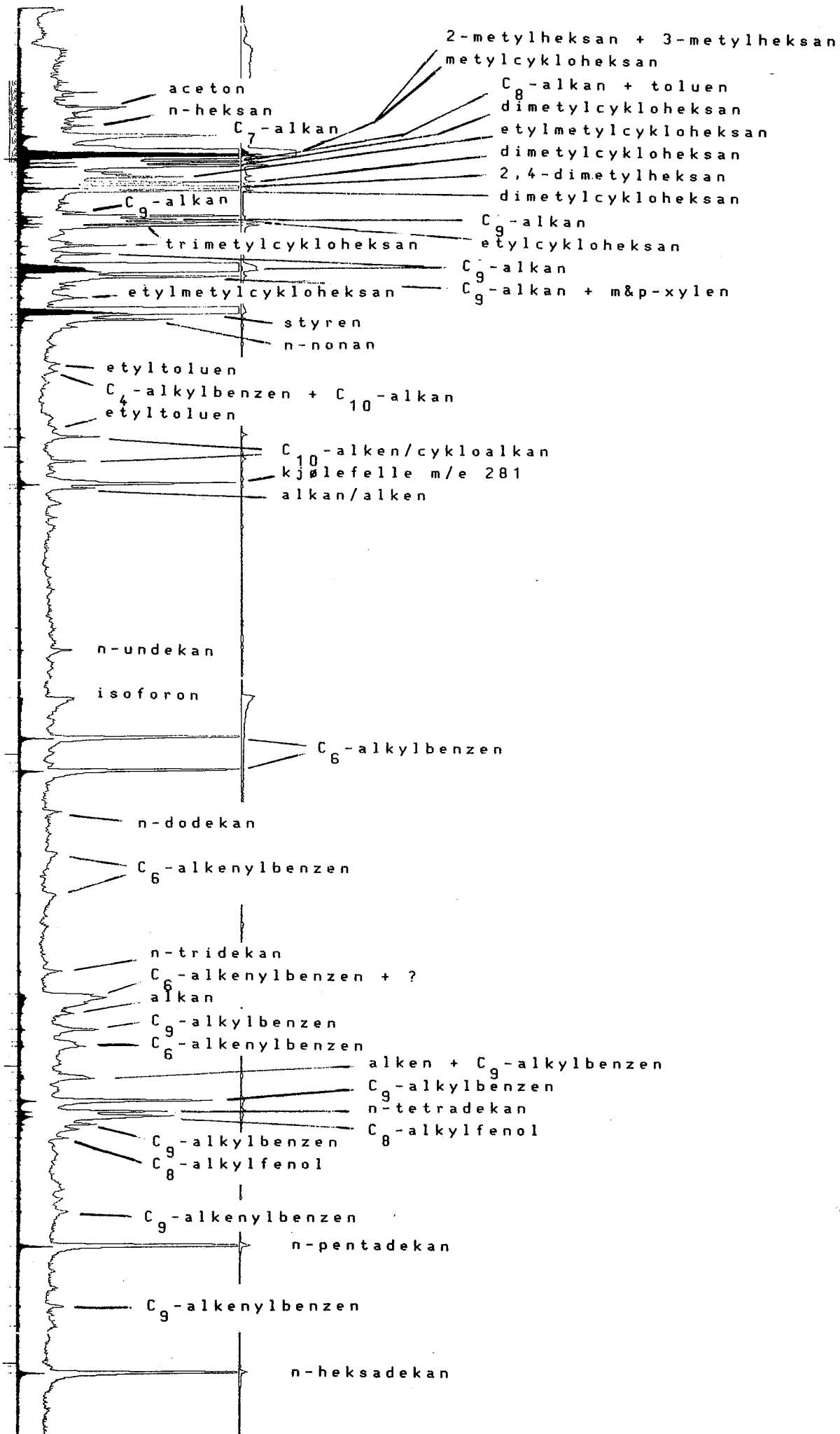
Prøve nr.	Dato	Prøvested	ppm metyl-cyklo-heksan	ppm alifater (C7)	ppm alifater (C8)	Additiv faktor
1	3.05.88	Ekstruder	6.1	19.4	4.0	0.08
2	"	Forblanding	10.2	33.3	7.2	0.13
3	"	Vulkpresse 48	1.1	3.1	0.7	0.01
4	"	Forblanding	4.2	14.9	3.1	0.06
A	4.10.88	Vulkpresse 48	2.0	5.3		0.02
C*	"	Ekstruder				
D	"	Forblanding	9.5	36.6		0.12

* Utgår på grunn av pumpesvikt.

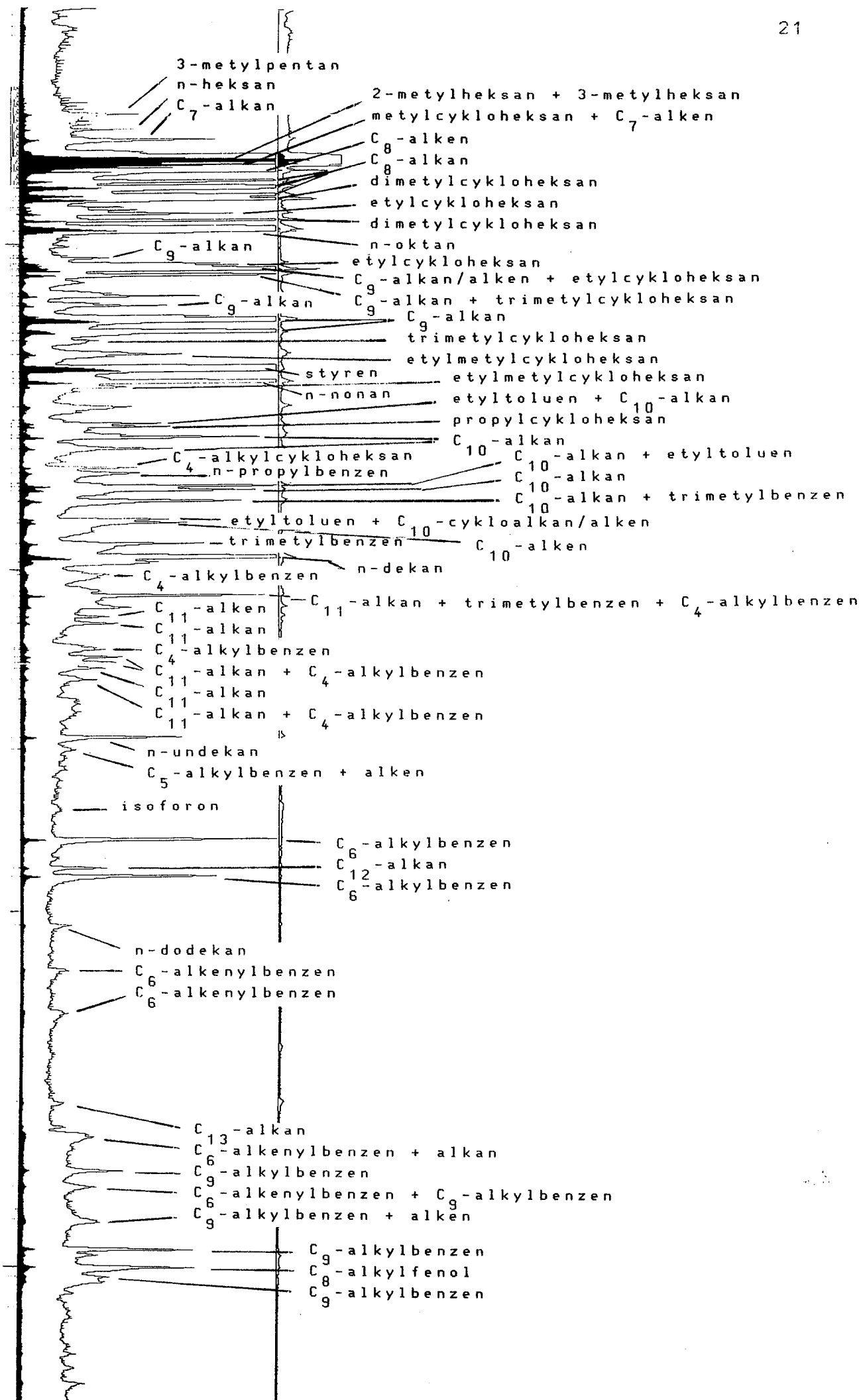
Figur 1.1. GC/MS-kromatogram av luftforurensninger ved bildekkproduksjon (forblanding).



Figur 1.2. GC/MS-kromatogram av luftforurensninger ved bildekkproduksjon (ekstrudering).

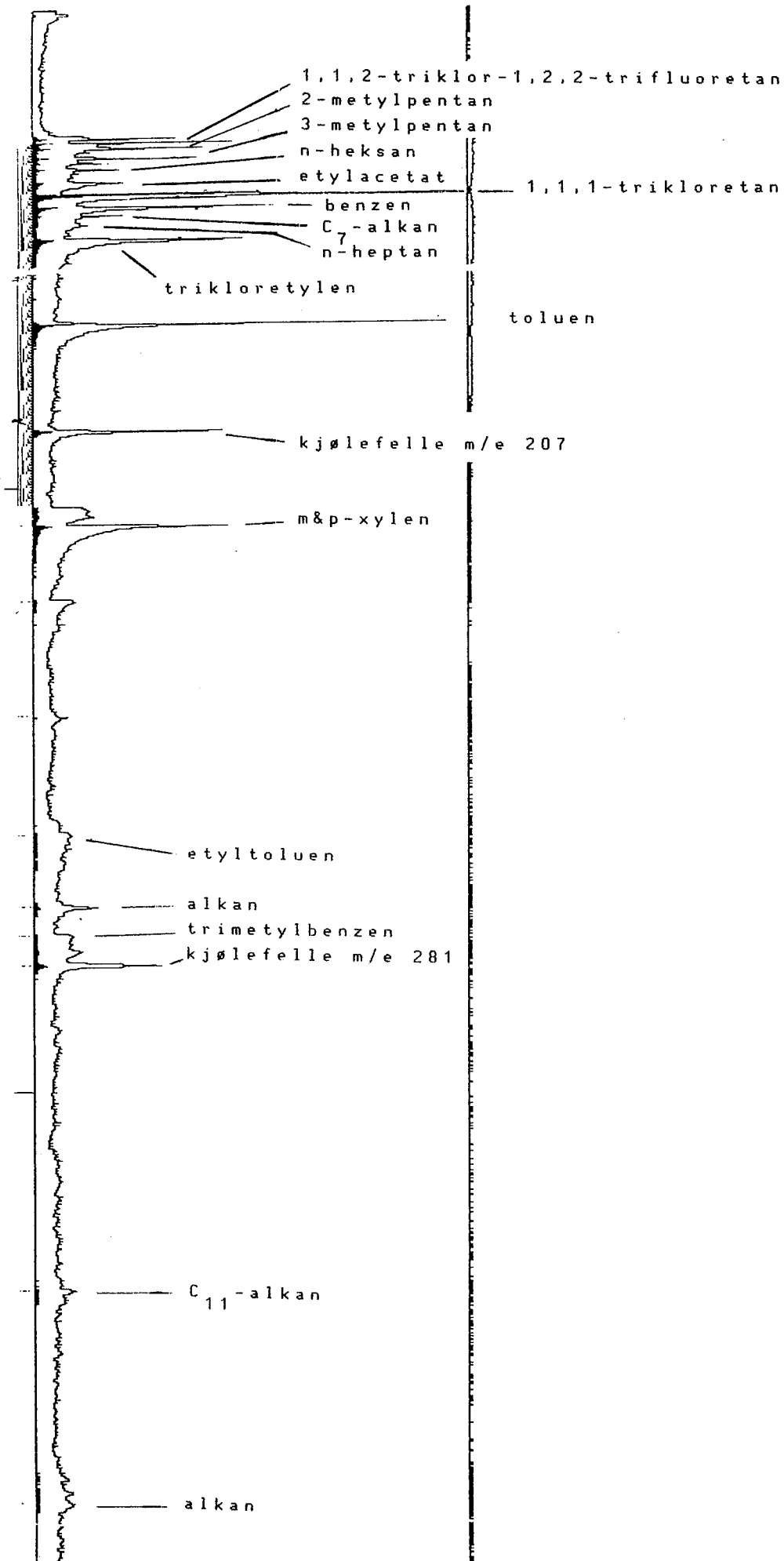


Figur 1.3. GC/MS-kromatogram av luftforurensninger ved bildekkproduksjon (vulkpresse 48).



VEDLEGG 2.

Figur 2.1. GC/MS-kromatogram av luftforurensninger ved sprøytestøping av ABS-plast.



VEDLEGG 3.

Figur 3.1. GC/MS-kromatogram av luftforurensninger ved ekstrudering av ABS-plast.

