



Polyeteenin ja polypropeenin työstössä muodostuvien ilman epäpuhtauksien tavoitetasoperustelumuistio

Työterveyslaitos

Topeliuksenkatu 41 a A, 00250 Helsinki
puh. 030 4741, faksi 030 474 2779

Otsikko

Sisällysluettelo

1 Polyolefiinien ominaisuudet ja käyttö	3
2 Lämpöhajoamistuotteiden syntyprosessi ja koostumus	3
3 Vertailu- ja raja-arvoja eri maissa	4
4 Altistuminen	5
5 Altistumisen hallintakeinot	6
6 Terveysvaikutukset	6
6.1 Eläinkokeiden havainnot	6
6.2 Havainnot ihmisillä.....	6
7 Ehdotus tavoitetasoksi.....	8
8 Kirjallisuus.....	9

YHTEENVETO

Ehdotetut tavoitetasot ilmapitoisuuksille sekä suositeltavat mittausmenetelmät:

Mitattava aine	Mittausmenetelmä	Näytteenkeräysaika	HTP-taso (mg/m ³ /8h)	Tavoitetaso (mg/m ³ /8h)
Muoviaerosoli (I)	IR	vähintään 4 h	1 ¹	0,1
Hengittyvä aerosoli (I)	HM	vähintään 4 h	-	0,2
VOC	TD-GC-MS	noin 1 h	-	yhdisteiden laadullinen tarkastelu

¹ parafiinihuurun HTP-arvo

(I) = indikaattoriaine

IR = keräys teflonsuodatin (SKC 225-1705), analyysi infrapunaspektroskopia

HM = hengittyvän jakeen mittaus tallentavalla hiukkasmittarilla (esim. Grimm 1.008)

TD-GC-MS = keräys Tenax TA, analyysi kaasukromatografia-massaspektrometria

1 Polyolefiinien ominaisuudet ja käyttö

Polyeteenin tiheys, molekyyli­massajakauma ja polymeeriketjujen haaroittuneisuus riippuvat valmistusprosessista ja määräävät materiaalin tekniset ominaisuudet (Muovifakta 2000). Käytetyimmät polyeteenilaadut ovat tiheydeltään matalampi LD-polyeteeni (PE-LD) ja tiheydeltään korkeampi HD-polyeteeni (PE-HD). LD-polyeteeniä käytetään esimerkiksi muovipusseihin ja kartonkipakkausten pinnoitukseen ja HD-polyeteeniä muovipullojen ja -putkien materiaalina. Polypropeeni on polyeteenin kaltainen polyolefiini, mutta kestävämpi ja monipuolisempi muovilaatu. Sitä käytetään mm. elintarvikepakkausten, taloustavaroiden, putkien ja auton osien materiaalina.

Samoja lisäaineita voidaan käyttää sekä polyeteenissä että polypropeenissa. Lisäaineiden osuus näistä muoveista on yleensä pieni, noin 1-2 %. Palonestoaineina käytetään mm. antimoni­trioksidia ja useita halogenoituja yhdisteitä. Polymeereihin voidaan lisätä paisutusaineita kuten atsodikarbonamidia. Antioksidanteina eli hapettumisenestoaineina käytetään mm. substituoituja fenoleja ja amiineja. UV-suoja-aineina käytetään mm. hydroksibentsofenoneita. Rasvahappojen amidit soveltuvat voiteluaineiksi (Brune ym. 1997, Höök 2010). Täyteaineita, jotka muissa muovilaaduissa ovat tärkeitä lisäaineita, käytetään harvoin polyeteeni- ja polypropeenimuoveissa.

Koska polyolefiinien käyttö on laajaa, niiden lämpöhajoamistuotteille voidaan altistua muoviteollisuuden lisäksi myös muilla toimialoilla, esimerkiksi elintarvike- ja tekstiiliteollisuudessa.

2 Lämpöhajoamistuotteiden syntyprosessi ja koostumus

Polyolefiinien työstössä vapautuu haihtumis- ja lämpöhajoamistuotteita. Polymeerien lämpöhajoamisessa lämpöenergia katkaisee polymeeriketjun, jolloin muodostuu epästabiileja radikaalimolekyylejä (Engström ym. 2005). Radikaalimolekyylit hajoavat edelleen tai reagoivat muodostaen pysyviä hajoamistuotteita. Ilman läsnä ollessa happimolekyylit voivat osallistua reaktioon, jolloin muodostuu ns. alkoksiradikaaleja ja edelleen hiilimonoksidia, aldehydejä, ketoneja ja karboksyyli­happoja. Lämpöhajoamisessa muodostuu sekä kaasumaisia yhdisteitä että kiinteitä ja nestemäisiä hiukkasia (aerosoleja). Lämpöhajoamistuotteiden määrään ja laatuun vaikuttavat mm. polymeerin koostumus, lisäaineiden määrä ja laatu, lämpötila sekä läsnä olevan hapen määrä.

Lämpöhajoamistuotteita muodostuu sekä muovituotteiden valmistuksessa, kun muovimassa (esim. granulaatit) pehmenetään lämmittämällä, että muovituotteiden ja muovilla pinnoitettujen tuotteiden jälkikäsittelyssä, esimerkiksi hitsauksessa, hionnassa ja polttoleikkauksessa (Engström ym. 2005).

Polyeteenin ja polypropeenin lämpöhajoamisen päätuotteita ovat formaldehydi, aset­aldehydi, muurahaishappo ja etikkahappo sekä koostumukseltaan parafiinihuuruja muistuttavat aerosolihiukkaset (Pfäffli ja Vainiotalo 1984; Zitting 1998). Polypropeenin hajoamisessa muodostuu näiden lisäksi mm. asetonia ja α -metyyliakroleiinia. Muovityöpaikoilla altistutaan myös pölylle, joka on peräisin muoviaerosolien lisäksi myös itse muoviraaka-aineesta, jota voi vapautua ilmaan esimerkiksi, jos raaka-ainesäkkejä käsitellään prosessitiloissa.

3 Vertailu- ja raja-arvoja eri maissa

Polyolefiinien työstössä muodostuville epäpuhtauksille kokonaisuudessaan ei ole annettu työhygieenisiä ohjearvoja. Lämpöhajoamistuotteiden yksittäisten komponenttien HTP-arvoja on koottu taulukkoon 1. Taulukossa 2 on esitetty eri maissa annettuja ohjearvoja parafiinihuuruille ja formaldehydille.

Taulukko 1. HTP-arvot keskeisimmille polyeteenin ja polypropeenin lämpöhajoamistuotteille (STM 2018).

	HTP _{8h} (mg/m ³)	HTP _{15min} (mg/m ³)
Asetaldehydi	-	46
Asetoni	1200	1500
Etikkahappo	13	25
Formaldehydi	0,37	1,2
Muurahaishappo	5	19

Taulukko 2. Parafiinihuurujen ja formaldehydin työhygieenisiä ohjearvoja eri maissa.

	Parafiinihuurut, 8h (mg/m ³)	Parafiinihuurut, 15 min (mg/m ³)	Formaldehydi, 8h (mg/m ³)	Formaldehydi, 15 min (mg/m ³)
Suomi	1	-	0,37	1,2
Ruotsi	-	-	0,37	0,74
Tanska	2	-	-	0,4
Norja	2	-	0,6	1,2
Saksa	-	-	0,37	0,74
Englanti	2	6	-	2,5
USA (ACGIH)	2	-	-	0,37

4 Altistuminen

Pfäfflin ja Vainiotalon (1984) selvityksessä polyolefiineja työstävillä työpaikoilla polyeteenin ja polypropeenin hajoamistuotteiden ja haihtuvien tuotteiden pitoisuuksien todettiin olevan samankaltaisia. Muoviaerosolien keskipitoisuus oli työstömenetelmästä riippuen 0,4-1,0 mg/m³, formaldehydin 0,03-0,09 mg/m³ ja asetaldehydin 0,02-0,1 mg/m³ (Taulukko 3). Työterveyslaitoksen palvelumittauksissa (2001-2009) korkeimmat aerosolien pitoisuudet, 0,5 mg/m³, mitattiin muovipussien saumauksessa. Formaldehydin (noin 0,01 mg/m³) ja asetaldehydin (0,01-0,06 mg/m³) keskipitoisuudet olivat työstömenetelmästä riippumatta alhaisempia kuin Pfäfflin ja Vainiotalon selvityksessä (Taulukko 4). Orgaanisen pölyn mitatut pitoisuudet olivat <0,1-0,85 mg/m³ (n=8) työpaikoilla, joilla tehtiin polyeteenimateriaalien saumausta ja kalvopuhallusta (Työhygieenisten mittausten rekisteri 2001-2009).

Taulukko 3. Polyeteenin ja polypropeenin työstössä mitatut epäpuhtauspitoisuudet työpaikkojen ilmassa (keskiarvo ja keskihajonta) (Pfäffli ja Vainiotalo 1984).

	Ruiskupuristus; 180-275 °C (mg/m ³)	Pakkaus, leikkaus, kutistus; 170-250 °C (mg/m ³)	Kalvon suulakepuristus ja päällystys; 180-320 °C (mg/m ³)	Liitokset ja hitsaus (mg/m ³); 250-300 °C
Aerosoli	0,4±0,2	0,8±0,4	0,6±0,4	1,0±0,5
Formaldehydi	0,08±0,02	0,03±0,01	0,04±0,01	0,09±0,02
Asetaldehydi	0,11±0,05	0,07±0,04	0,06±0,03	0,02
Muurahaishappo	0,43±0,15	0,20±0,10	0,29±0,16	0,17±0,08
Etikkahappo	0,20±0,07	0,08±0,04	0,12±0,03	0,08±0,04

Taulukko 4. Polyeteenin ja polypropeenin työstössä mitatut epäpuhtauspitoisuudet työpaikkojen ilmassa (keskiarvo ja keskihajonta) (Työhygieenisten mittausten rekisteri 2001-2009).

	Ruiskupuristus, PP (mg/m ³)	Kalvopuhallus, PE/PP (mg/m ³)	Rotaatiovalu, PE (mg/m ³)	Saumaus, PE (mg/m ³)	Saumaus, PP (mg/m ³)
Aerosoli	0,02 (n=2)	0,24±0,23 (n=6)	<0,03 (n=6)	0,39±0,26 (n=6)	0,49±0,01 (n=2)
Formaldehydi	-	0,008±0,007 (n=9)	0,010±0,002 (n=3)	0,007 (n=1)	0,012±0,004 (n=2)
Asetaldehydi	-	0,011±0,007 (n=9)	0,011±0,04 (n=3)	0,022 (n=1)	0,058±0,012 (n=2)

5 Altistumisen hallintakeinot

Lämpöhajoamistuotteiden muodostuminen on riippuvainen työstölämpötilasta. Prosessissa, jossa lämpötilat pysyvät alhaisina, on hajoamistuotteiden muodostuminen tästä syystä vähäistä. Lämpöhajoamistuotteiden pitoisuutta työilmassa voidaan alentaa päästölähteiden koteloineilla ja kohdepoistoilla sekä riittävällä yleisilmanvaihdolla. Muovin leikkaukseen käytettävät kuumalangat ja -terät on puhdistettava säännöllisesti. Muovipinnoitettujen metallien työstössä voidaan lämpöhajoamistuotteiden muodostuminen estää poistamalla pinnoite ennen hitsausta tai muuta kuumakäsittelyä.

Raaka-aineiden valmistajan vastuulla on kirjata tiedot keskeisistä lämpöhajoamistuotteista käyttöturvallisuustiedotteisiin. Käyttöturvallisuustiedotteesta tulee löytyä myös tieto oikeasta prosessilämpötilasta.

6 Terveysvaikutukset

6.1 Eläinkokeiden havainnot

Kokeessa, jossa hiiriä altistettiin polypropeenin (PP), polyeteeni-polypropeeni-kopolymeerin (PP-C), akryliintriilibutadienistyreenin (ABS) ja PVC-muovin lämpöhajoamistuotteille, altistuminen lämpötiloissa 150–175 °C muodostuneille tuotteille ei aiheuttanut tilastollisesti merkitseviä muutoksia hiirten hengitysnopeudessa (Schaper ym. 1994). Lämpötiloissa 230–285 °C muodostuneet tuotteet sen sijaan aiheuttivat annoksesta riippuvan hengitysnopeuden laskun, joka hiirillä viittaa hengitystieärsytykseen. RD50-arvo eli annos, joka aiheutti hengitysnopeuden alenemisen puoleen alkuperäisestä, oli aerosolihiukkasten massana laskettuna PP:lle 2,6 mg/m³, PP-C:lle 3,5 mg/m³, PVC:lle 12 mg/m³ ja ABS:lle 21 mg/m³. Kaasumaisten tuotteiden pitoisuuksia ei mitattu. Altistuneiden hiirten keuhkoissa ei havaittu muutoksia.

RD50-arvon on arvioitu korreloivan ihmisen kokeman ärsytysvaikutuksen kanssa seuraavasti: pitoisuudessa RD50 ärsytysvaikutus on hyvin voimakas, pitoisuudessa 0,1 x RD50 vähäinen ja pitoisuudessa 0,01 x RD50 vaikutusta havaitaan tuskin lainkaan (Schaper 1993). Pitoisuustasoa 0,03 x RD50 on käytetty työympäristön vertailupitoisuutena, jonka ylittyessä on todennäköistä, että työntekijät kokevat silmä- ja ylähengitystieärsytystä. Edellä esitetyn tutkimuksen perusteella tämä vertailutaso olisi PP:lle ja PP-C:lle 0,1 mg/m³.

6.2 Havainnot ihmisillä

Voimakas altistuminen polyeteenihuuruille on aiheuttanut työntekijöillä silmien, ylähengitysteiden ja ihon ärsytystä (Zitting 1998). Polyolefiinien työstössä on raportoitu ärsytysoireita työpaikoilla, joissa muoviaerosolien pitoisuus on ollut noin 0,2-0,9 mg/m³, formaldehydipitoisuus noin 0,01 mg/m³ ja asetaldehidipitoisuus noin 0,05 mg/m³ (Työhygieenisten palvelumittausten rekisteri 2001–2009). Polyeteenikelmun valmistuksessa on raportoitu silmien ja nenän limakalvojen ärsytysoireita, yskää ja päänsärkyä (Burkhart ja Jennison 1994). Mitatut formaldehydin pitoisuudet olivat ≤0,018 mg/m³ työntekijöiden hengitysvyöhykkeellä ja ≤0,023 mg/m³ tehdashallin yleisilmassa. Näytteistä analysoitiin myös akroleiini, mutta sitä ei havaittu.

Polyolefiinien työstö saattaa altistaa astmalle. Työterveyslaitoksen Työperäisten sairauksien rekisteriin (TPSR) on koottu tietoa ammattitaudeista ja ammattitautiepäilyistä. Vuoden 2007 tiedoista löytyy yksi polyeteenikäryaltistumiseen liitetty astmatapaus. Vuonna 2008 on polyeteenilankaa tekstiiliteollisuudessa työstäneellä henkilöllä havaittu astman oireita. Myös tieteellisissä julkaisuissa on kuvattu muutamia astmatapauksia: Malo (1994) on kuvannut polypropeenin suulakepuristustyöhön liittyneen tapauksen. Ennen sairastumistaan astmaan henkilöllä oli ollut työperäistä allergista nuhaa. Myös elintarviketeollisuudessa astmaan sairastunut työntekijä oli polyeteenikelmun leikkauksessa altistunut lämpöhajoamistuotteille (Skerfving 1980).

Polyeteenin ja polypropeenin lämpöhajoamisessa syntyvien aerosolien pitoisuuksia on työhygieenisissä mittauksissa verrattu parafiinihuuruun, koska ne muistuttavat toisiaan (Zitting 1998). Parafiinihuurujen on raportoitu aiheuttavan epämiellyttävää oloa pitoisuustasolla 0,6-2 mg/m³ (ACGIH 1991). Pitoisuus, joka koettiin epämiellyttäväksi vaihteli henkilöittäin ja työpaikoittain.

Formaldehydin pitoisuudet polyeteenin ja polypropeenin työstössä alittavat WHO:n sisäilmalle asettaman ohjearvon 0,1 mg/m³ (2010). Ohjearvo on annettu silmä- ja ylähengitystieärsyttävyyden perusteella, mutta sen on arvioitu suojaavan myös formaldehydin pitkäaikaisvaikutuksilta, kuten nenän ja nielun alueen syöviltä sekä leukemialta.

Alhainen ilmankosteus sekä kohonnut lämpötila ovat muovien työstössä yleisiä haittatekijöitä. Alhainen ilmankosteus voi lisätä ärsytysoireita. Olosuhteissa, joissa ilman suhteellinen kosteus on alle 20 %:n voi esiintyä silmien ärsytystä (Arundel ym. 1986). Lämpötilan nousu saattaa fyysisessä työssä lisätä hengitysteitse tapahtuvaa altistumista hengitystiheyden kasvaessa.

Lämpöhajoamisen seurauksena syntyvien tuotteiden tunnistaminen saattaa muodostaa ongelman terveyshaittojen arvioinnissa. Käytetyn muovin tyyppi ja sen sisältämät apuaineet eivät aina ole tiedossa. Myös muovin työstössä käytettävä lämpötila vaikuttaa oleellisesti haihtumis- ja lämpöhajoamistuotteiden määrään ja laatuun.

7 Ehdotus tavoitetasoksi

Lakisääteinen taso

Polyeteenin ja polypropeenin lämpöhajoamisessa syntyviä muoviaerosoleja muistuttavien parafiinihuurujen HTP-arvo on 1 mg/m³/8h (STM 2018). Kaasumaisten lämpöhajoamistuotteiden HTP-arvoja on esitetty kappaleessa 3.

Tavoitetaso

Muoviaerosolien keskipitoisuudet polyolefiinien työstössä ovat tyypillisesti olleet tasoa 0,1-0,5 mg/m³, mutta mittaustuloksia on viime vuosilta vähän. Polyolefiinien työstössä on raportoitu ärsytysoireita työpaikoilla, joissa muoviaerosolien pitoisuus oli noin 0,2-0,9 mg/m³ (Työhygieenisten altistumismittausten rekisteri). Eläinkokeiden perusteella altistumistaso, jonka ylityessä on odotettavissa ärsytysoireita, on noin 0,1 mg/m³ (Schaper ym. 1994). Polyolefiinien työstössä vapautuvat aerosolit muistuttavat parafiinihuuruja. Niiden on raportoitu aiheuttavan epämiellyttävää oloa pitoisuustasolla 0,6-2 mg/m³ (ACGIH 1991).

Ärsytysvaikutusten minimoimiseksi ehdotettu tavoitetaso polyeteenin- ja polypropeenin lämpöhajoamistuotteille on muoviaerosolina mitattuna 0,1 mg/m³ (IR-menetelmä) tai hengittyvänä aerosolina mitattuna 0,2 mg/m³ (hiukkasmittari). Ehdotetut arvot ovat kahdeksan tunnin keskipitoisuudelle.

Lisäksi voidaan laadullista arviointi varten tarvittaessa määrittää haihtuvat orgaaniset hiilivedyt (VOC-yhdisteet), esimerkiksi oireiden perusteella tai kun esiintyy poikkeavaa hajua. Mittausmenetelmät on kuvattu taulukossa 5.

Taulukko 5. Polyolefiinien haihtumis- ja lämpöhajoamistuotteiden mittauksiin suositeltavat menetelmät ja indikaattorit.

Mitattava aine	Mittausmenetelmä	Näytteenkeräys-aika	Tavoitetaso mg/m ³ /8h
Muoviaerosoli (I)	IR	vähintään 4 h	0,1
Hengittyvä aerosoli (I)	HM	vähintään 4 h	0,2
VOC	TD-GC-MS	noin 1 h	yhdisteiden laadullinen tarkastelu

(I) indikaattoriaine

IR keräys teflonsuodatin (SKC 225-1705), analyysi infrapunaspektroskopia

HM hengittyvän jakeen mittaus tallentavalla hiukkasmittarilla (esim. Grimm 1.008)

TD-GC-MS keräys Tenax TA, analyysi kaasukromatografia-massaspektrometria

8 Kirjallisuus

ACGIH (1991). Paraffin wax fumes. Teoksessa: Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices. 6. painos. s. 801-802. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

ACGIH (2009). Documentations of the Threshold Limit Values (TLVs) and Biological Exposure Indices (BEIs). Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

Arundel VA, Sterling E, Biggin JH, Sterling TD (1986). Indoor health effects of relative humidity in indoor environments. Environ Health Persp 65: 351-361.

Brune D ym. (toim). (1997). The Workplace. Vol. 2. Oslo: International Occupational Safety and Health Information Centre (CIS) & International Labor Office.

Burkhart JE, Jennison EA (1994). Health Hazard Evaluation Report Number HETA-92-0297-2396. Washington DC: National Institute for Occupational Safety and Health.
<http://www.cdc.gov/niosh/hhe/reports/pdfs/1992-0297-2396.pdf>

Engström K, Backlund P, Henrikc-Eckerman M-L (2005). Muovit ja lämpöhajoaminen. Teoksessa: Vainio H, Liesivuori J, Lehtola M ym. Kemikaalit ja työ. Helsinki: Työterveyslaitos.

Höök T (2010). Polymeerimateriaalit. Sivustolla: ValuAtlas. Tampereen teknillinen yliopisto. Saatavissa: http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/mould_injmoulding_materials_FI.pdf (viitattu 6.4.2011)

IARC (2006). Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. Vol. 88. Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-Butoxy-2-propanol. Lion: International Agency for Research on Cancer.
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/mono88-6.pdf>

Kerns WD, Pavkov KL, Donofrio DJ, Gralla EJ, Swenberg JA (1983). Carcinogenicity of formaldehyde in rats and mice after long-term inhalation exposure. Cancer Res 43: 4382-4392.

Malo J-L, Cartier A, Pineault L, Dugas M, Desjardins A (1994). Occupational asthma due to heated polypropylene. Eur. Respir J 7:415-417.

Muovifakta (2000). Muovin suomalainen käsikirja. Söderkulla: Muovifakta Oy.

Pazdrak K, Gorski P, Krakowiak A, Ruta K (1993) Changes in nasal lavage fluid due to formaldehyde inhalation. Int Arch Occup Environ Health 64:515-519.

Pfäffli P ja Vainiotalo S (1984). Ilman epäpuhtaudet muovien työstössä. Polyolefiinit, polyvinyylidikloridi, styreenikestomuovit. Tutkimus n:o 205. Helsinki: Työterveyslaitos.

Schaper M (1993). Development of a database for sensory irritants and its use in establishing occupational exposure limits. *Am Ind Hyg Assoc J* 54: 488-544.

Schaper M, Thompson R, Detwiler-Okabayashi K (1994). Respiratory responses of mice exposed to thermal decomposition products from polymers heated at and above workplace processing temperatures. *Am Ind Hyg Assoc J* 55: 924-934.

SCOEL (2006). Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Formaldehyde. SCOEL/SUM/125. Brussels: Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

Skerfving S, Akesson B, Simonsson BG (1980). "Meat wrappers" asthma caused by thermal degradation products of polyethylene. *Lancet* 1: 221.

STM (2018). HTP-arvot 2009. Sosiaali- ja terveysministeriön julkaisuja 11/2018. Helsinki: Sosiaali- ja terveysministeriö.

WHO (2010). Guidelines for Indoor Air Quality: Selected pollutants. Kööpenhamina. http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf

Zitting A (1998). The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals. 124. Thermal degradation products of polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyvinylchloride and polytetrafluoroethylene in the processing of plastics. *Arbete och Hälsa* 1998: 12.

ASIAANTUNTIJAT

Tämän tavoitetasomuistion ovat toimittaneet Eija-Riitta Hyytinen, Piia Taxell, Ilpo Ahonen ja Eero Priha, 2011.