



Statens  
arbeidsmiljøinstitutt

# **Kartlegging av komponenter i turbin- og hydraulikkoljer i luftfart og offshore**

**K. Solbu, S. Thorud, H.L. Daae, M. Hersson, S. Øvrebø, D.G. Ellingsen og**

**Forskningsdirektør Prof. Dr. Pål Molander**

**Statens arbeidsmiljøinstitutt**

**Åpent lende  
Sandnes, 08.05.2008**

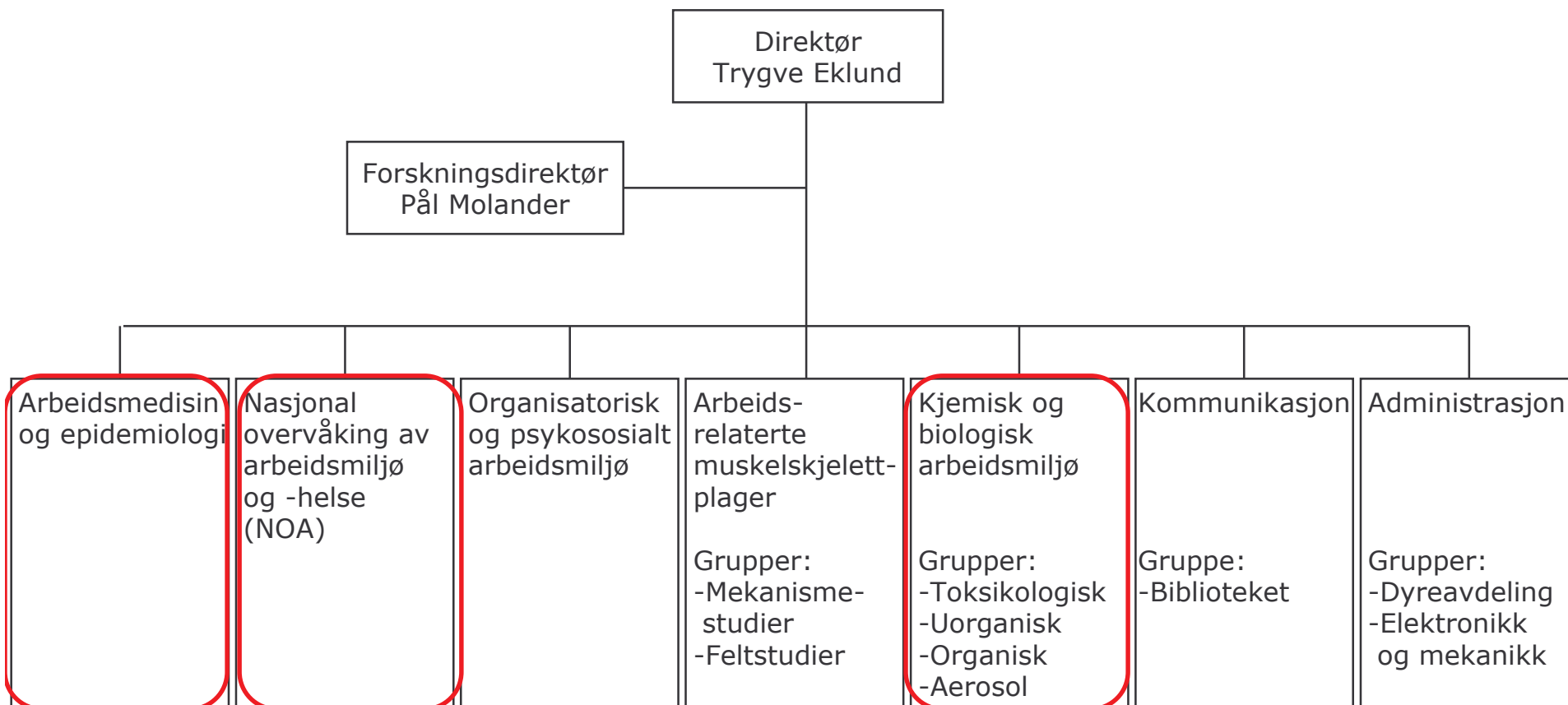


Statens  
arbeidsmiljøinstitutt

# Statens arbeidsmiljøinstitutt (STAMI)



- Det nasjonale forskningsinstituttet på arbeidsmiljøområdet
- Etat under Arbeids- og inkluderingsdepartementet (AID)
- Budsjett på ca. 100 mill. pr. år
- Ca. 120 ansatte, tverrfaglighet





## Hydraulikkoljesaken - Bakgrunn

- Godt dokumenterte toksiske effekter av enkelte organofosfater (stridsgasser, pesticider mm)
- Internasjonalt fokus på organofosfater i hydraulikkoljer i mange år (flybransjen)
- Resolusjon på oljearbeidernes fellessammenslutnings kongress i november 2002 om helsefare knyttet til organofosfateksponering fra hydraulikk- og smøreoljer
- Ble tatt opp på Oljedirektoratets miljø- og sikkerhetsforum desember 2002
- Dagbladserien "giftoljesaken" våren 2003, med etterfølgende politiker og myndighetsengasjement
- Igangsetting av diverse aktiviteter av myndigheter, bransjer og fagmiljøer fra 2003 (noe forts. pågående)
- Fortsatt medieinteresse for saken



Statens  
arbeidsmiljøinstitutt

# Hydraulikkoljesaken - Bakgrunn

Dagbl

NR1

Dagbladet.no

Publisert

Dagbl

- Vi  
Arbeid  
bunns

ASLE I  
Lørdag 1  
oppdate

- Vi stå  
hva sor  
Normal

- Vil di

- Det vi  
sykdom  
kartleg

- Vi ko

Yrkes  
Statens  
som bl

r. utred

Arbeid

Horda

Nek

Oljesels  
80-tale

Publisert 26

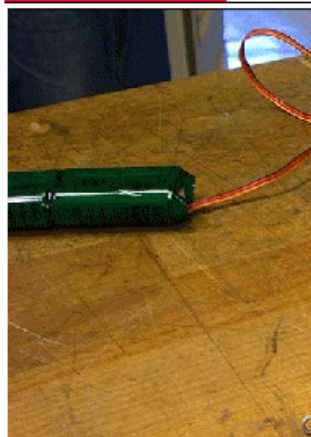
Av:

Leif Rune L

Eli Bjelland



Illustrasjonsfoto: NRK/Puls



NORSK OFFENSIVITET: Norske forskere vil avsløre giftige gasser  
På: Statens arbeidsmiljøinstitutt

«Reodor Felgen»  
Norske forskere skal lete etter

(Dagbladet.no:) Etter Dagbladets avsløring av  
arbeidsmiljøinstitutt (STAMI) offentlige midler

Nå har forskningsinstituttet utvirket en del  
eventuelle giftige gasser i kabin og cockpit

- Det er litt Reodor Felgen over det som har  
verkestedet. Rett og slett metallsløyde. Vi har  
apparat som vil kunne registrere de fleste stoffer  
måtte være i lufta. Det er bare å dra ut en prøve  
sier forskningsdirektør og prosjektleder Pål

Overvåker flylufta

Til forskjell fra andre typer detektorer, som  
å lete etter giftige stoffer, vil STAMI-apparatet  
som sirkulerer i lufta i cockpit og kabin.

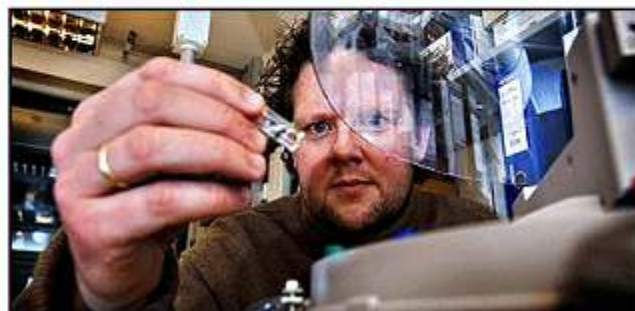
## På gassjakt i norske fly



SAS-pilot alvorlig forgiftet

En SAS-kaptein ble så alvorlig skadet av en ukjent gass i cockpit  
at han ble kjent udyktig som flyger og mistet flysertifikatet.

Av JAN QVING, HANS CHR. HANSSON og JAN PETTER LYNNAU (foto)



GASSPRØVER: Forskningsdirektør og professor Pål Molander på Statens  
arbeidsmiljøinstitutt analyserer prøver tatt i norske fly. Foto: Jan Petter Lynna

Nå vil forskere på Statens  
arbeidsmiljøinstitutt finne ut hvor  
skadelig stoffer i luften kan være for  
piloter, kabinbesetning og  
passasjerer.

- Det kan være stoffer i denne luften  
som er langt mer giftige enn de vi  
kjenner til i dag, sier forskningsdirektør og professor Pål Molander.

Ør i hodet

Den aktuelle SAS-piloten ble ør og svimmel i cockpit og sendte ut  
nødmedie til kontrollsentralen - før maskinen nødlandet på Sandefjord  
Lufthavn Torp. Flyet hadde tatt av fra Gardemoen og var på vei til Paris  
med 49 passasjerer og en besetning på fem.

Arbeidsmiljøinstitutt (STAMI).

VG Nett følger

Luftfart / RSS

Les også:

[Giftig gass i cockpit](#) (27.02.08)

07.05.2008

sheldt på 70- og

gåte

lammingar og  
verk eller på

rtelja forskarane  
turbinojer på 70-

ikkert kvifor dei  
ed Statens



mellom

as, sier  
r D.  
len.

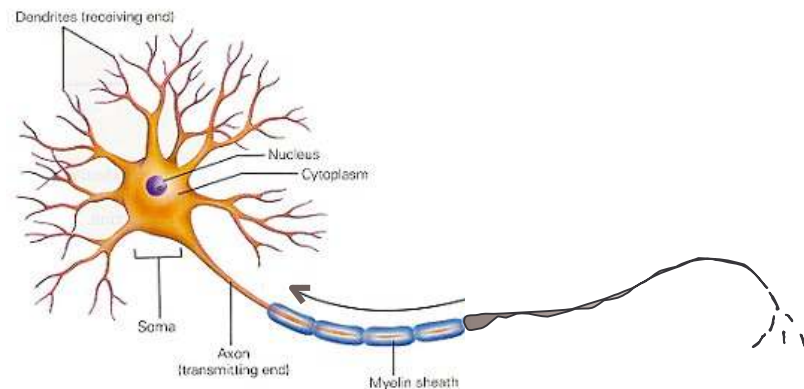




- Felles for alle som meldte seg til Arbeidsmiljøskaddes landsforening (ALF) via Dagbladet var eksponering for hydraulikkoljer
- Enkelte organofosfater, en kjent gruppe tilsetningsstoffer i enkelte hydraulikkoljer, er godt dokumentert til å kunne ha nevrotoksiske effekter
- Hypotese I: Kan organofosfateksponering være grunnen til helseeffektene?
- Hypotese II: Kan evt. termisk nedbrytningstoffer av organofosfatene være grunnen til effektene?



- Hodepine, kvalme, leddsmerter, kramper
- MS eller MS-lignende symptomer
  - Redusert muskelkraft
  - Muskelsmerter
  - Lammelser
- Kronisk organofosfatindusert nevropsykologisk forstyrrelse (COPIND)
  - ⇒ Nevrologiske og nevropsykologiske symptomer
  - ⇒ Diffuse plager som hodepine, utmattelse, depresjon, angst, irritabilitet, konsentrasjonsvansker, dårlig hukommelse
- Organofosfatindusert forsinket neuropati (OPIDN)
  - ⇒ Ataksi, parese og paralyse
  - ⇒ Motoriske og sensoriske nerver kan rammes
  - ⇒ 7-28 dager etter eksponering
  - ⇒ Retrograd degenerering av myelin-kjedene rundt nerveledningsbaner





- Slike effekter er godt dokumentert etter eksponering for organofosfatbaserte pesticider



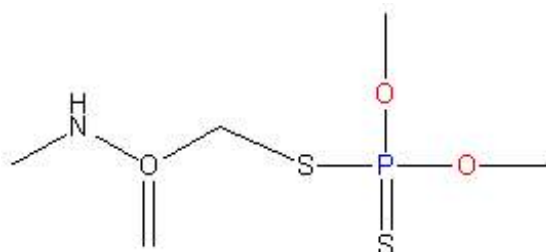




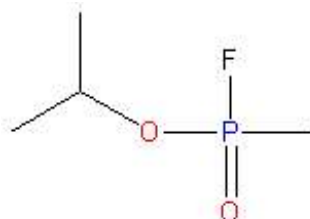
- 1) Akutt toksiske – endepunkt død
  - a) Stridsgasser
  - b) Plantevernmidler (pesticider)
- 2) Kronisk giftige
  - a) OPIDN – organofosfat induisert forsinket nevropati
  - b) Andre kroniske effekter
- 3) Liten eller ingen toksistet



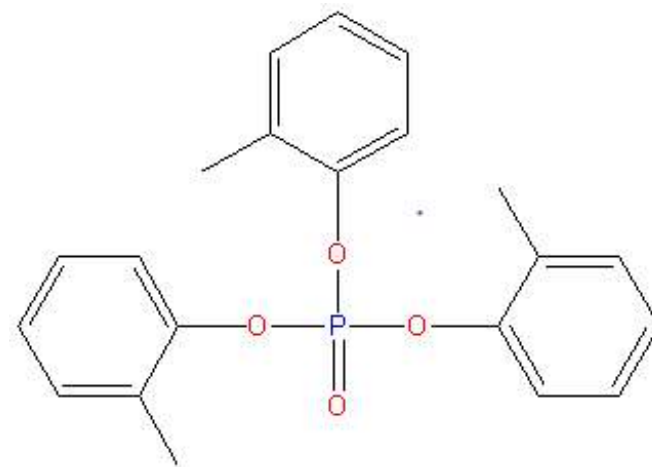
⇒ Benyttes bl.a. også som pesticider og stridsgasser



Dimethoate  
(pesticid)



Sarin (stridsgass)

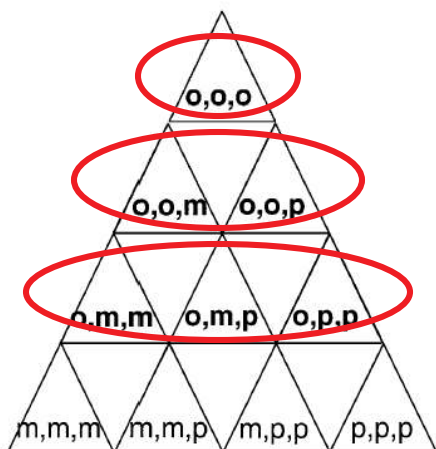
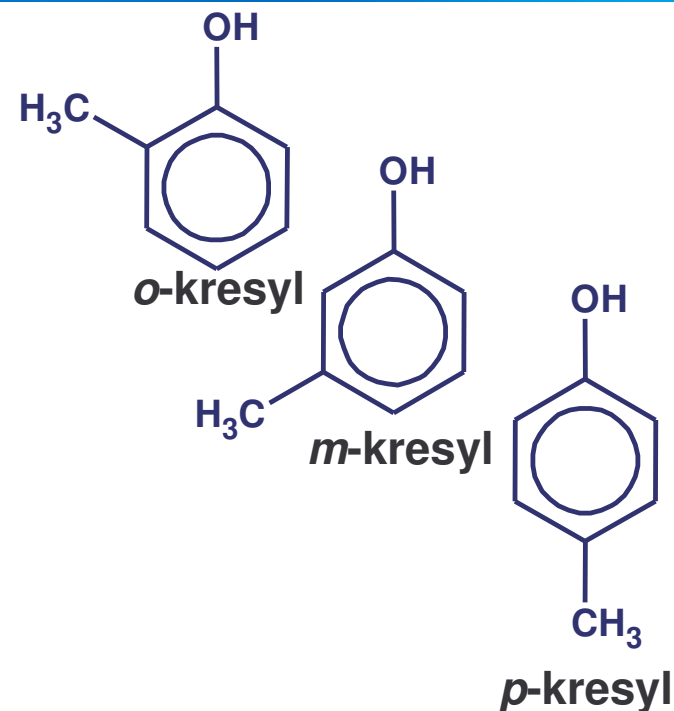
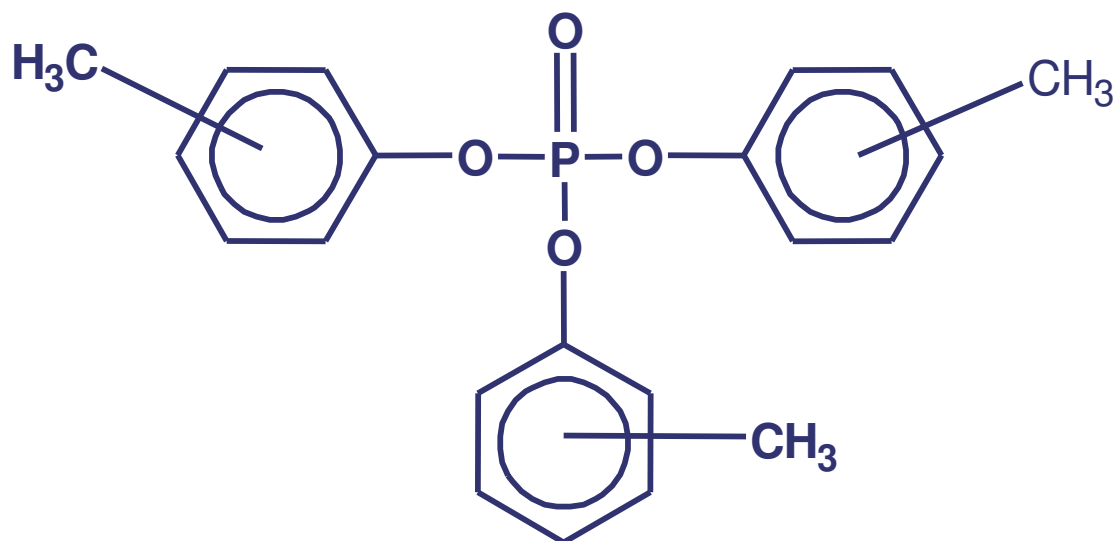


Tri-o-  
cresylphosphate

Eks. på additiv i turbin- og hydraulikkoljer



# Tricresylfosfat (TCP)



o ortho-cresyl group

m meta-cresyl group

p para-cresyl group

ortho-cresyl group containing molecules are highlighted in **bold**

The structures of the ten different isomers are shown in the Figure below.

Possible isomers of tricresyl phosphate.

- Ulike isomerer har ulik effekt
- Orto-substituerte isomerer er toksiske, spesielt mono-orto



Oljer/smøreoljer klassifiseres ofte i grupper basert på bruksområde:

- Gearoljer
- Hydraulikkoljer
- Kompressoroljer
- Motoroljer
- Sirkulasjonsoljer
- Transmisjonsoljer
- Turbinoljer

Det er ikke skarpe skiller mellom gruppene, og en del oljeprodukter kan ha flere bruksområder.



Hydraulikkoljer/væsker brukes i mange sammenhenger:

- *Luftfartsindustri*
- *Offshoreindustri*
- Anleggsindustri (trucker, bulldosere, gravemaskiner)
- Landbruk (traktorer etc.)
- Motorkjøretøyer (bremser, styring, overføringer)
- Automatikk innen tradisjonell industri

Produkter med tilsvarende sammensetning som hydraulikkoljer/væsker benyttes også som turbinoljer bl.a. innen luftfart og offshoreindustri.





- Mineralolje-baserte oljer\*
- Syntetiske oljer
  - polyalfaolefiner\*
  - polyolestere\*
  - fosfatestere\*
  - polyalkylenglykoler
  - silikoner/silikatestere
  - halogenerte oljer

⇒ Organofosfater brukes i varierende grad som EP-tilsetning i mineral-, polyalfaolefin- og polyolesteroljer, som regel i mengde 1-5 %



Oljeprodukter er tilsatt en rekke additiver for å bedre bruksegenskapene og forlenge levetiden:

- Pour point nedsettende stoffer
- Viskositetsindeksforbedrende stoffer
- Friksjonsmodifiserende additiver
- Slitasjenedsettende/reduserende additiver (AW)\*
- Høytrykksadditiver (EP)\*
- Korrosjons-/rustinhibitorer
- Antioksidanter/oksydasjonsinhibitorer
- Biocider
- Skumdempere



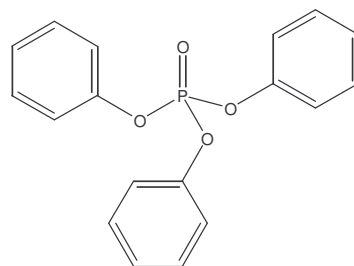
Som slitasjenedsettende/høytrykksadditiver (AW/EP) brukes en rekke ulike kjemiske forbindelser alene eller i kombinasjon:

- fosfor og fosfor-forbindelser
- svovel og svovel-forbindelser (polysulfider)
- svovel/fosfor-forbindelser (tiofosfater)
- nitrogen-forbindelser (benzotriazoler)
- svovel/nitrogen-forbindelser (ditiokarbamater)
- klor-forbindelser (polyklorerte paraffiner)
- bor-forbindelser
- bly-naftenater



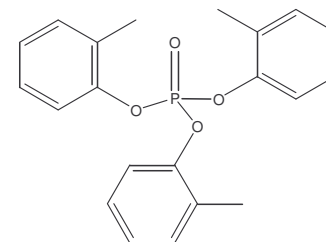
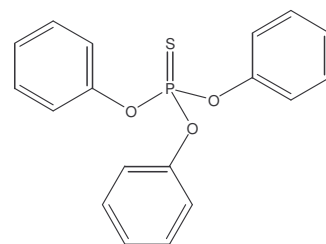
Forskjellige fosforholdige forbindelser brukes som AW/EP-additiver:

- organofosfater\*



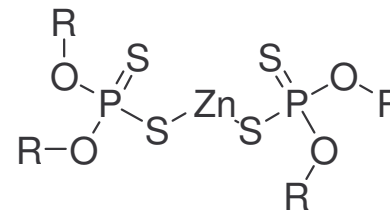
TPP

- tiofosfater



TOCP

- sink dialkylditiofosfat

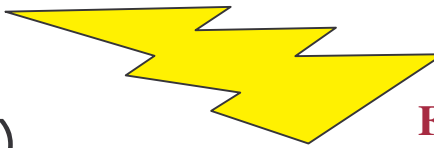


- dialkylfosfitter

- fosfat-salter



- Tricresylphosphate (TCP)
- Tributylphosphate (TBP)
- Triphenylphosphate (TPP)
- Triisobutylphosphate (TiBP)
- Trixylenylphosphate (TXP)
- Phenyl dibutylphosphate (PDBP)
- t-Butylphenyl diphenylphosphate
- Isopropylphenyl diphenylphosphate
- 2-Ethylhexyl diphenylphosphate
- Isodecyl diphenylphosphate

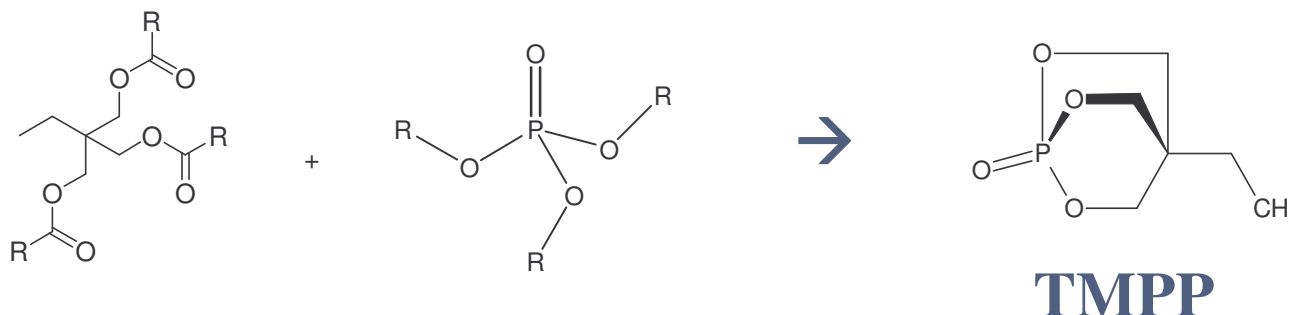


**Først og fremst orto-isomerer  
av TCP hvor det er påvist  
toksisk effekt**





I trimetylolpropan(TMP)-baserte polyolesteroljer tilsatt trikresylfosfat er det påvist eksperimentelt at det ved høye temperaturer kan dannes et svært nevrotoksisk organofosfat, trimetylolpropanfosfat (TMPP), men denne er ikke påvist i arbeidsmiljøsammenheng.





## Eksponeringsveier:

- Innånding
- Svelging
- Hudopptak\*

## Eksponeringssituasjoner:

- Eksponering ved ordinært arbeid:
  - produksjon
  - skifting av olje
  - vedlikehold/reparasjoner
- Eksponering ved uforutsette situasjoner:
  - uhell/lekkasjer/søl
- Eksponering ved overoppheting/branntilløp
  - termiske dekomponeringsprodukter?



## Organofosfater i turbin-/hydraulikkoljer

### Internasjonalt:

- Ingen vitenskapelige publikasjoner vedr. eksponeringstudier
- Ingen analytisk-kjemiske metoder for prøvetaking og analyse publisert
- NIOSH 1979/80, måling av tricresylphosphate i luft:
  - Fylling av tønner: 0,8 mg/m<sup>3</sup>
  - Press-støping (bilproduksjon): 0,15 mg/m<sup>3</sup>
- Ingen publiserte epidemiologiske studier som viser sammenheng mellom eksponering og effekt

### Norge:

- Data har manglet fullstendig
- EXPO: 2 målingeserier av oljetåke (turbinolje med trikresylfosfat (TCP))
  - ⇒ Middelerverdi oljetåke 0,81 mg/m<sup>3</sup> (n=11).

*For TCP-innhold < 5% indikerer dette TCP-konsentrasjon < 0,04 mg/m<sup>3</sup>*



Dagbladet.no

## - Vi gir oss ikke før vi har svaret

Arbeids- og administrasjonsminister Victor Norman vil iverksette all den forskning som skal til for å komme til bunns i giftolje-skandalen.

ASLE HANSEN OG RUNE MOEN

Lørdag 10. mai 2003 11:27,  
oppdatert 12:15

- Vi står overfor ei gruppe mennesker som har all grunn til å være bekymret. Både plagene i seg selv og uvissheten om hva som er årsaken til helseskadene, er belastende. Her trengs det nok ytterligere forskning og undersøkelser, sier Norman til Dagbladet.

- Vil du sørge for at nødvendig forskning blir satt i gang?

- Det vil skje. Det kan jeg love. Denne saken er svært alvorlig. Vi har ei gruppe mennesker med overhyppighet av sykdom. Mulige årsaksforhold mellom turbin- og hydraulikkoljer og skadene de eksponerte har pådratt seg, må kartlegges, sier arbeids- og administrasjonsministeren, og understreker:

- Vi kommer ikke til å gi oss før vi har svaret.

### Yrkesskadetrygd

Statens arbeidsmiljøinstitutt (STAMI) har frist på seg til neste uke for å levere en foreløpig rapport etter hastegranskingen som ble iverksatt på bakgrunn av Dagbladets artikkelserie.



**MÅ KARTLEGGES:** - Mulige årsaksforhold mellom turbin- og hydraulikkoljer og skadene de eksponerte har pådratt seg, må kartlegges, sier arbeids- og administrasjonsminister Victor D. Norman. Han vil til bunns i giftoljeskandalen. Foto: Hans Arne Vedlog



- Arbeidsmiljøskaddes Landsforening:
  - ⇒ Gjennomgang og systematisering av helse- og eksponeringsopplysninger
- St.Olavs Hospital (og de arbeidsmedisinske klinikkene):
  - ⇒ Samordning av pasientutredninger
- STAMI:
  - ⇒ Kartlegging av eksponering for organofosfater i hydraulikkolje
  - ⇒ Oljer og helse – Pilotprosjekt på genetisk overfølsomhet (UiO, Ullevål S.)
  - ⇒ Tildelt koordineringsansvar på feltet
- NTNU/SINTEF/Statoil (via NFR):
  - ⇒ Organofosfater i hydraulikk/turbin-oljer
- Norsk Petroleumsinstitutt: arbeidsgruppe og rapport





CAS no.	Kjemisk navn, betegnelse
68937-41-7	Isopropylert trifenylfosfat, isomerblanding
115-86-6	Trifenylfosfat
1330-78-5	Trikresylfosfat, isomerblanding (TCP)
56803-37-3	Butylert trifenylfosfat, isomerblanding
126-73-8	Tri-n-butylfosfat
25155-23-1	Trixylenfosfat (TXP)
78-30-8	o-tri-kresylfosfat (o-TCP)



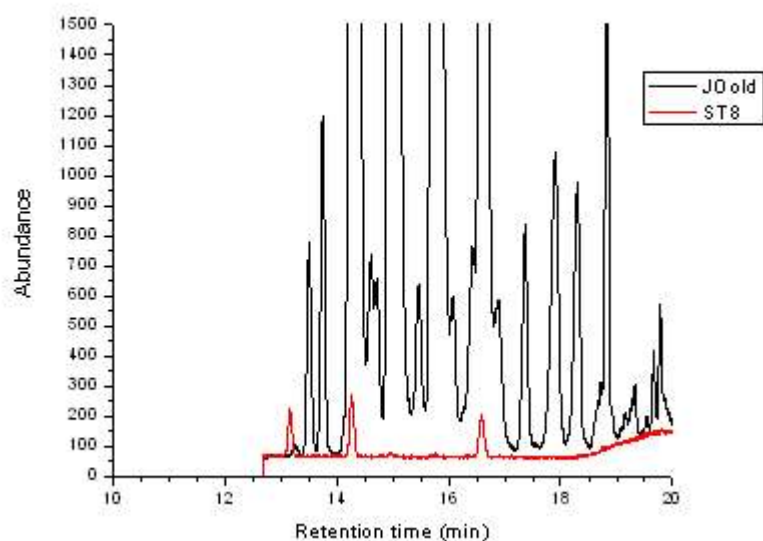
## Organofosfater i smøreoljer - Historisk utvikling siste 30-40 år

- Bruken av TCP i smøreolje vesentlig redusert.
- Innholdet av o-TCP i smøreoljer redusert til et absolutt minimum.
- I dag tilsettes ikke o-TCP smøreoljer bevisst, men forekommer kun som en forurensning i TCP eller TXP.

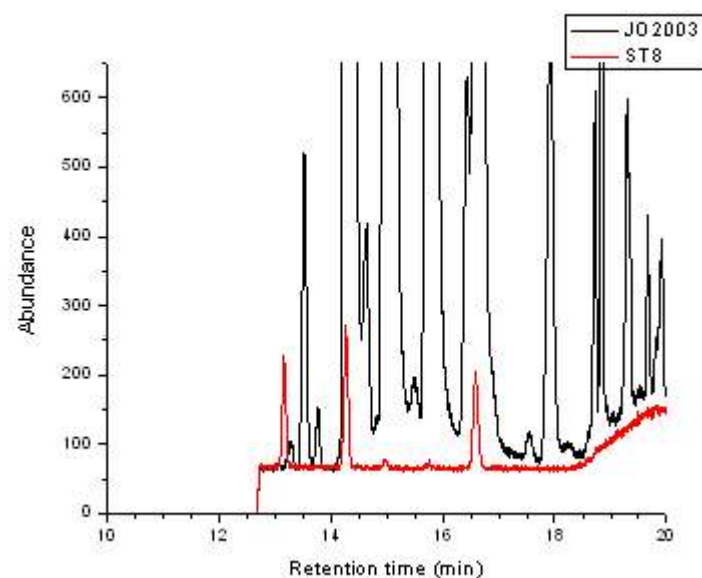


# Oljeanalyse Mobile Jet oil II

Jet Oil II (old) compared with calibration standard 8 (9 ng/mL):



Jet Oil II (2003) compared with calibration standard 8 (9 ng/mL):





**Forskningsprosjekt finansiert av AID ved STAMI med oppstart  
i 2004, avslutning i 2008:**

## **Kartlegging av yrkeseksponering for organofosfater i hydraulikkoljer**

Prosjektteam:

Kasper Solbu (dr.gradsstipendiat)

Pål Molander (prosjektleder)

Syvert Thorud

Dag Ellingsen

Steinar Øvrebø

Hanne Line Daae

Merete Hersson



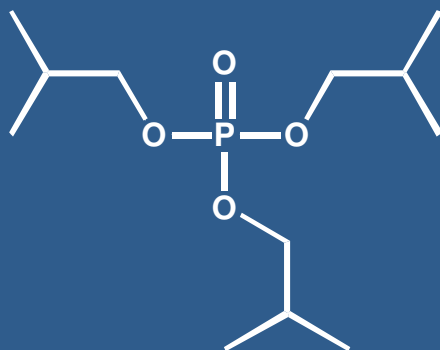
## Hovedmålsetning:

- Kartlegge eksponering for organofosfater i hydraulikkoljer i arbeidslivet

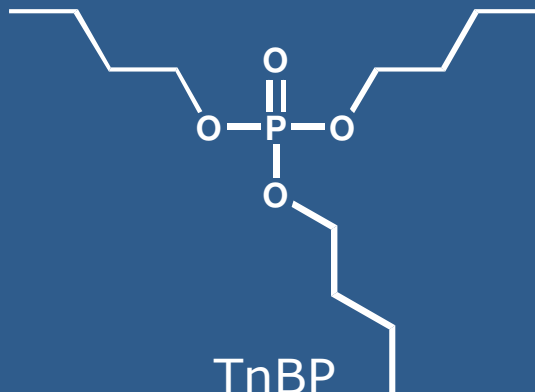
## Delmålsetninger:

- Utvikle og sammenligne analytisk-kjemisk metodikk for yrkeshygienisk monitorering av organofosfatene trikresylfosfat, trifenyylfosfat og tributylfosfat i hydraulikkoljer inkl. evt. termisk dekomponeringsprodukter av disse
- Få oversikt over produktsammensetning (dagens oljer vs. tidligere oljer)

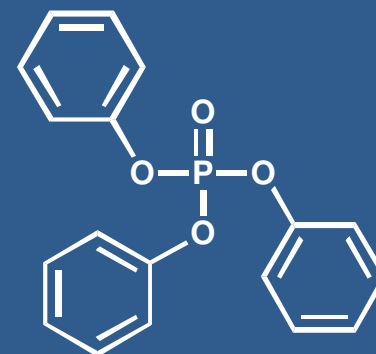




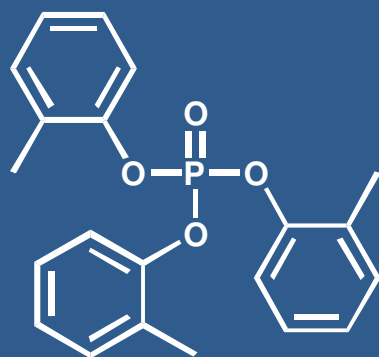
TiBP



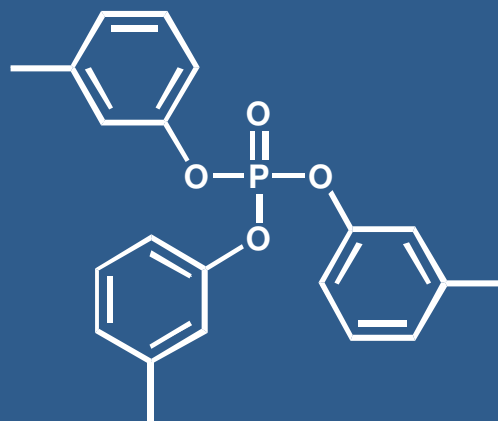
TnBP



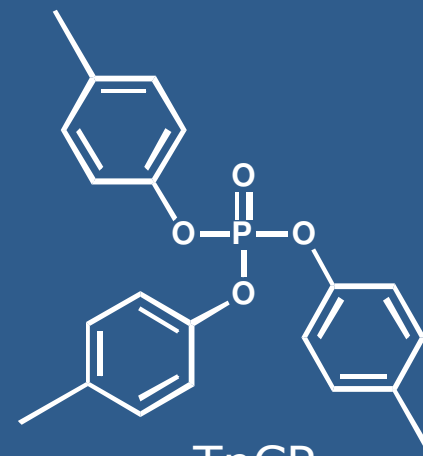
TPP



ToCP



TmCP



TpCP

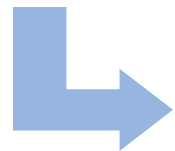


- ⇒ Har evaluert et stort antall adsorbenter
- ⇒ Har evaluert et stort antall desorpsjonsmidler
- ⇒ Har evaluert et stort antall filterkassetter
- ⇒ Har evaluert to typer filtre
- ⇒ GC-MS bestemmelser
- ⇒ GC-MS muliggjør identifisering av evt. termisk dekomponeringsprodukter



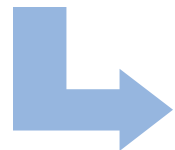
The present organophosphates are to a great extent of low volatility

Thus, the assessment of oil aerosol is of importance



Aerosols are sampled on filter

Potential formation of toxic thermal decomposition also support the development of an air sampling method



Vapors are sampled on adsorbent



**Chr. 106**

**XAD-2**

**Ana. CSC**

**Silica gel**

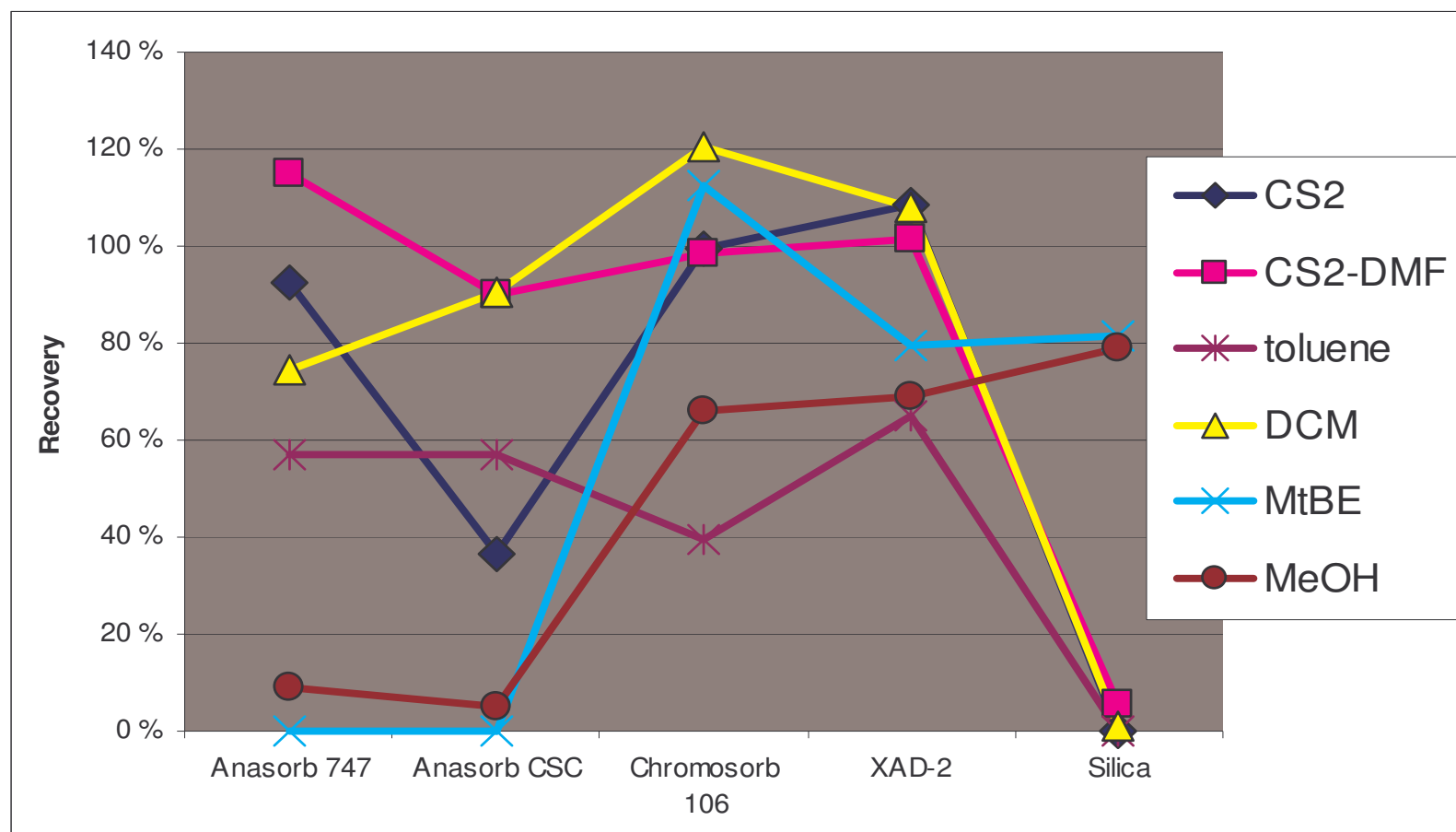




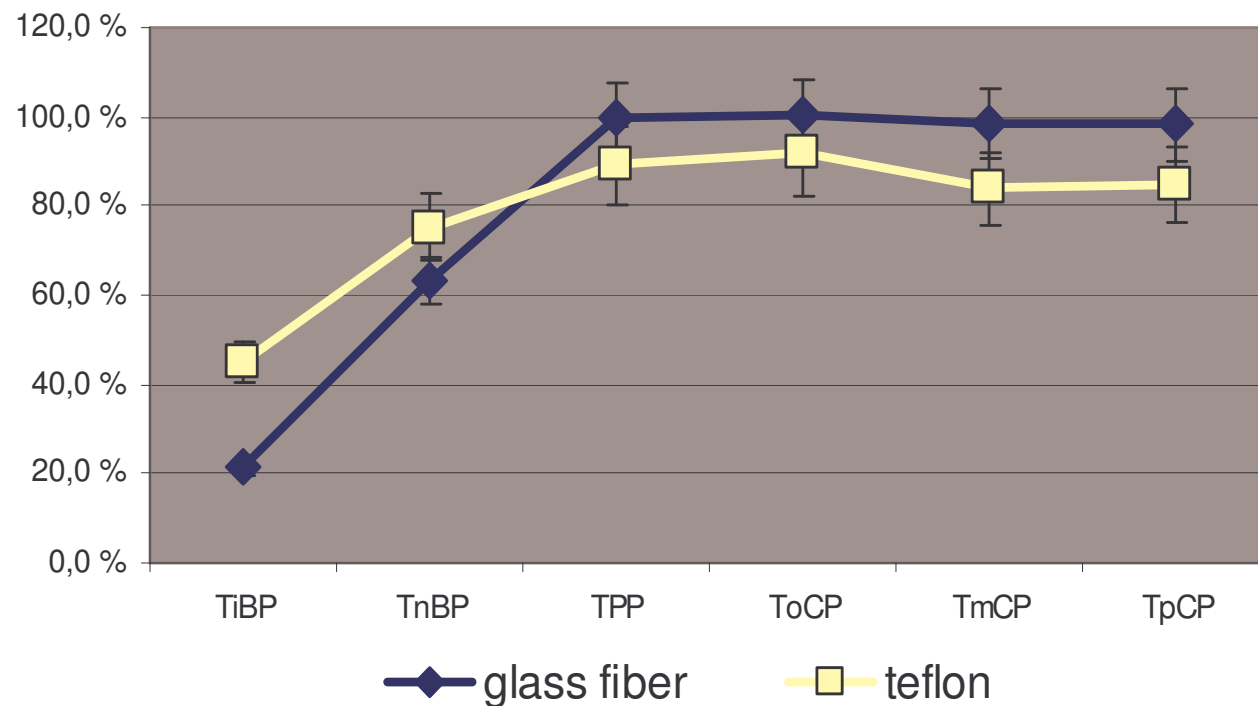
Oil mist generator chamber:

The different sampler combinations have evaluated with regard to sampling efficiency with different oil types

⇒ Well documented method



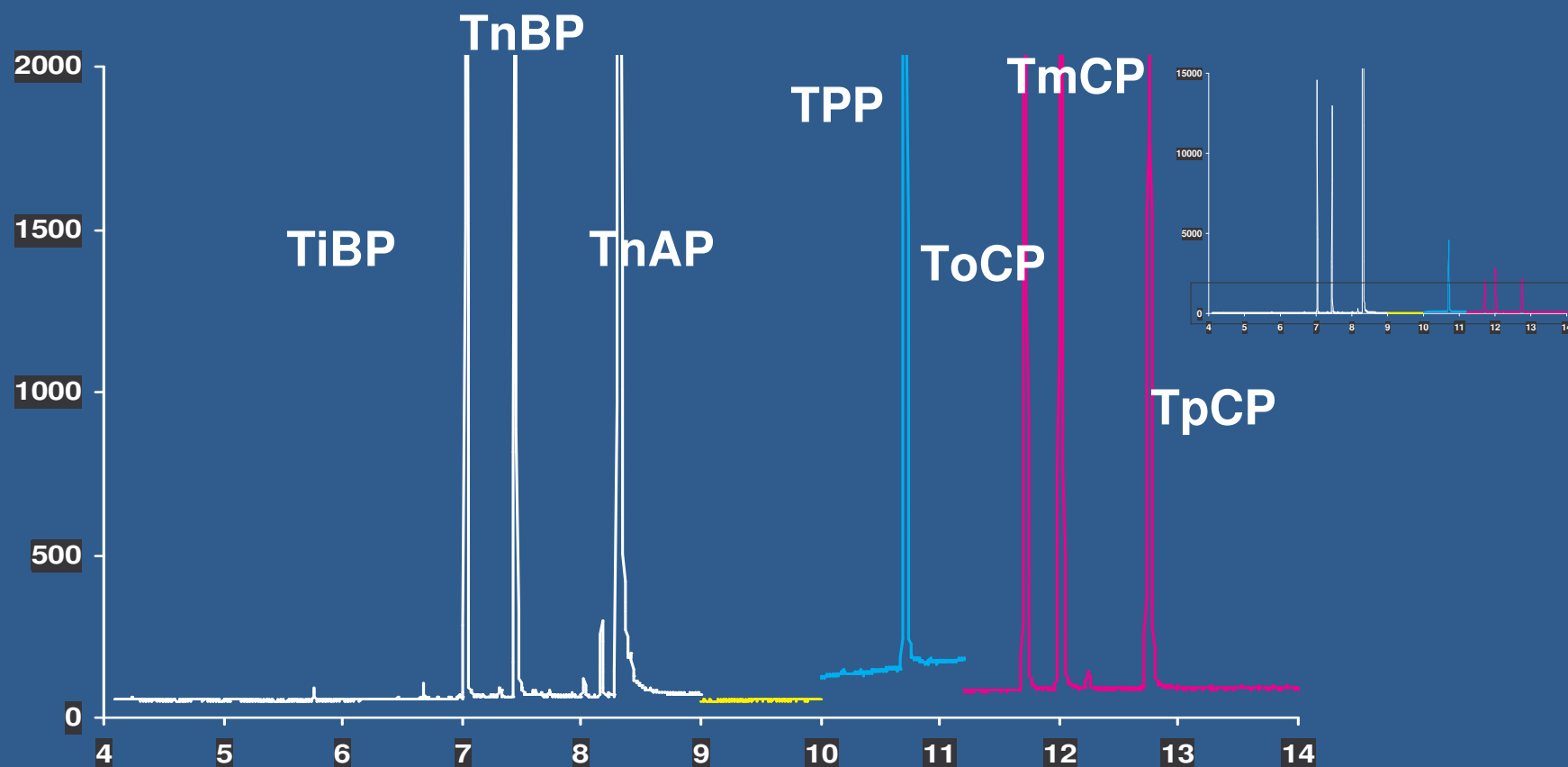




The TiBP and TnBP amounts lost from the filters were completely recovered from the Chromosorb adsorbent tubes ( $n=12$ ).

The aryl phosphates were recovered solely from the filter. The alkyl phosphates were recovered from both adsorbent and filter and without affecting the total sampling efficiency.





GC-MS bestemmelse

MS SIM chromatogram from split-less injection of 30 µg TiBP, TnBP, TPP ToCP, TmCP and TpCP and 3 ng internal standard (TnAP).



- ⇒ Metoden benyttes i eksponeringskartlegging i luftfartsindustrien
  - ⇒ 3 flyselskaper
  - ⇒ Flymekanikere (>100 prøver)
  - ⇒ Stuer (>150 prøver)
  - ⇒ Ombord i fly (<100 prøver)
  - ⇒ Forskjellige flytyper, forskjellige flyvelengder
  
- ⇒ Er i ferd med å initiere prøvetaking på offshore-installasjoner. Følgende selskaper har takket ja til å delta:
  - ExxonMobil
  - StatoilHydro
  - Shell
  - ConocoPhillips
  - BP

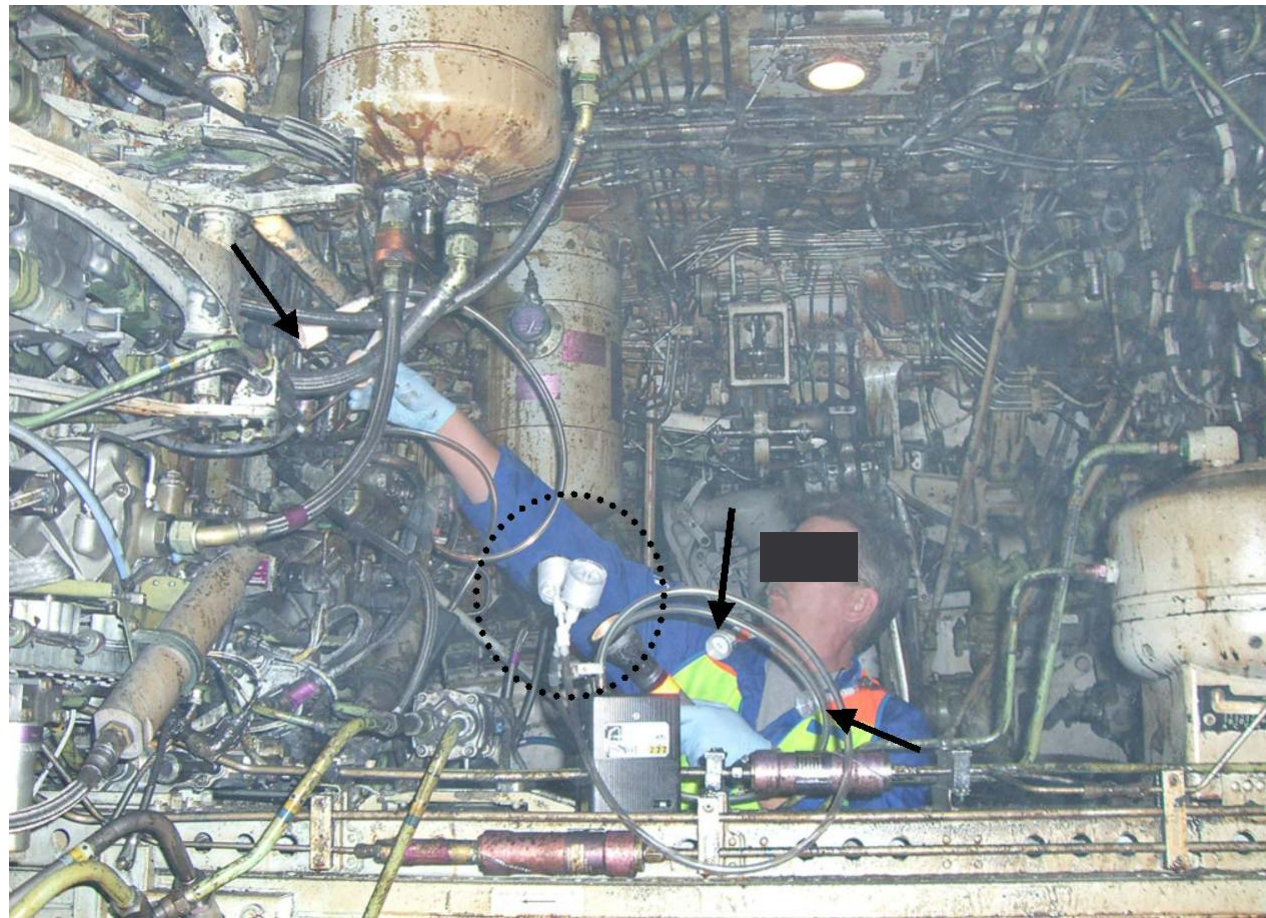


## Resultater så langt:

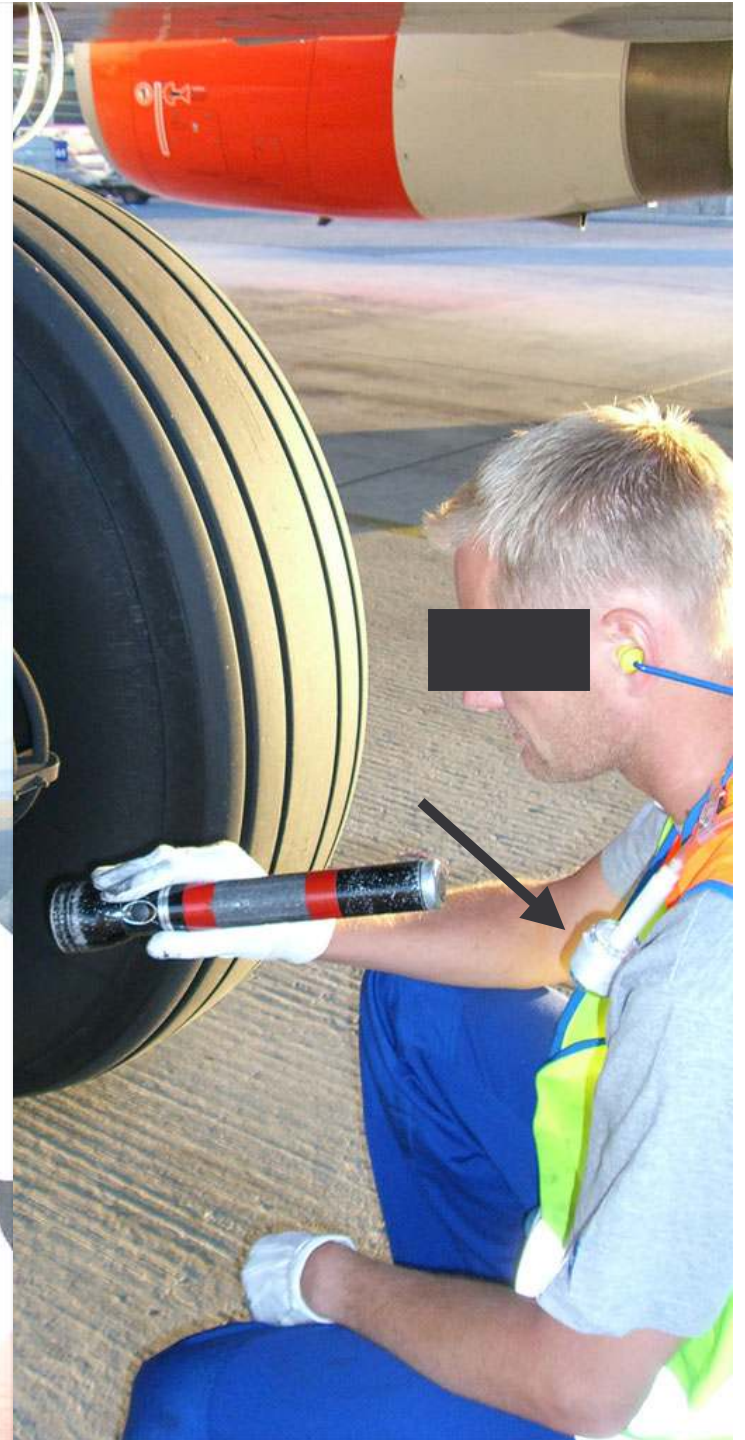
- Resultater i ferd med å sammenstilles
- Skal rapportere til de berørte i prosjektet først
- Første internasjonale studie over denne typen eksponeringsforhold
- Mulig pga "den nordiske modellen med 3-partssamarbeid som gir tilgang til eksponeringskartlegginger

En liten "lekkasje".....

- Lav til moderat eksponering ( $<0,2 - 1800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )
- Enkelte arbeidsoperasjoner med toppeksposjoner
- Har ikke målt ved en "toxic air incident"



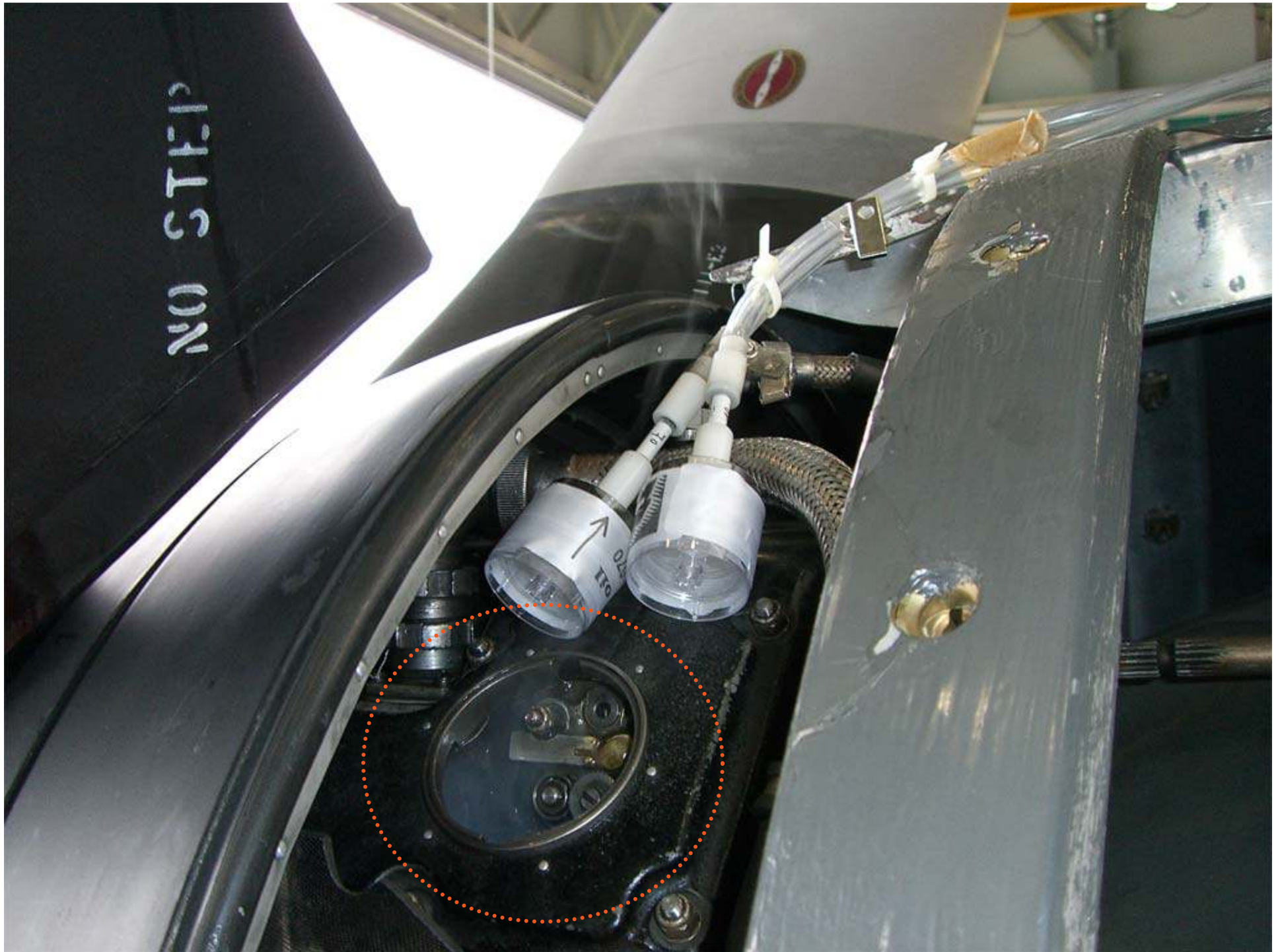
















## Installation in aircrafts

ATD (thermal desorption)

OP – filter and adsorbent

Activated

Table 2: Organophosphates recovered in wipe samples

	date	Location	TnBP	TPP	ToCP	TmCP	TpCP
<i>Values are reported in <math>\mu\text{g}</math> (<math>10^{-6}</math> g)</i>							
Wipe sample 1	24.04.2006	Wall	< 0.015	0.14	< 0.015	0.06	< 0.015
Wipe sample 2	26.04.2006	Wall	0.25	1.4	< 0.015	0.12	< 0.015
Wipe sample 3	26.04.2006	Toilet	0.45	1.8	< 0.015	0.18	0.03

Wipe area (aluminium tape)

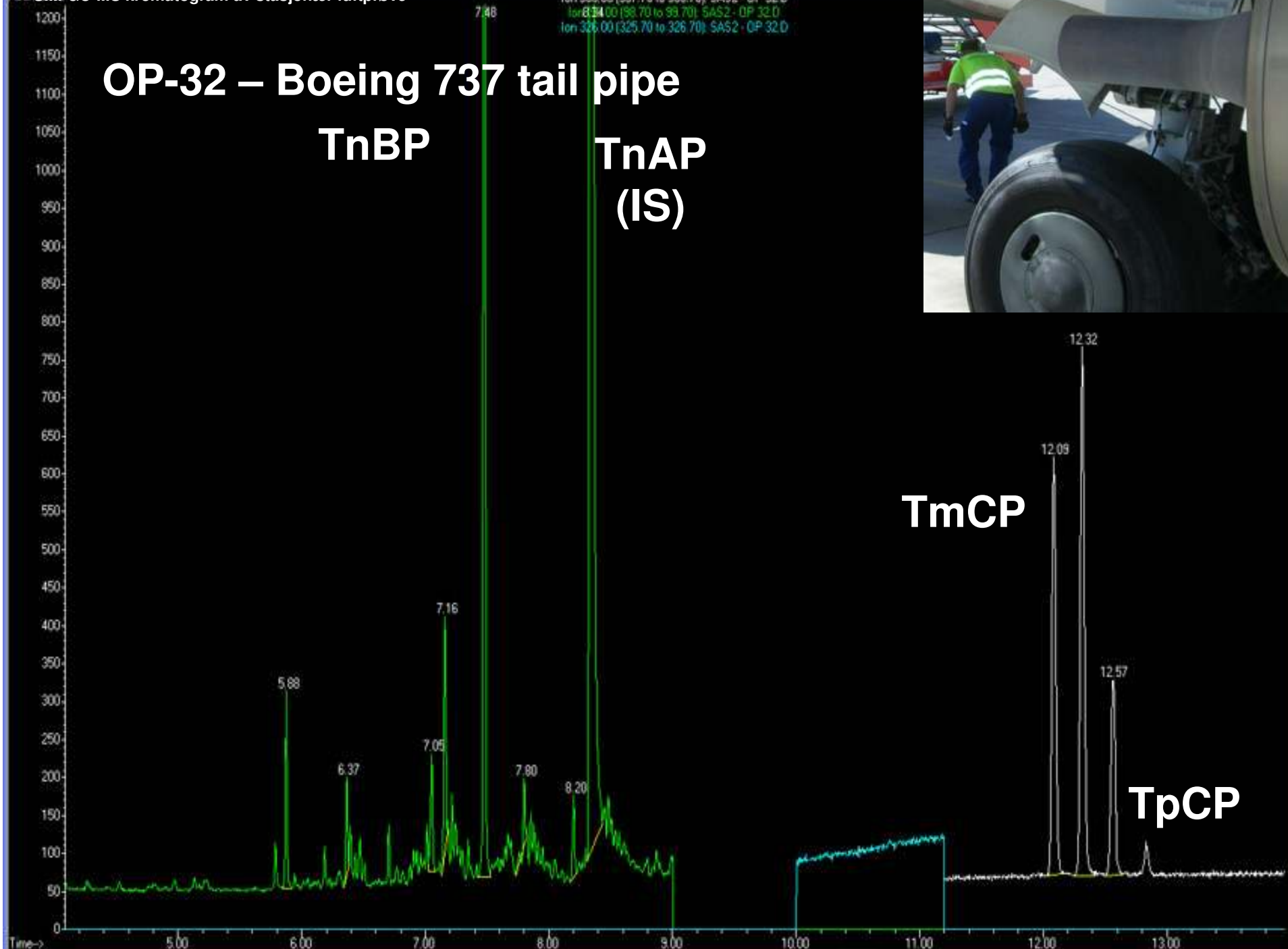
SIM GC-MS kromatogram av stasjonær luftprøve

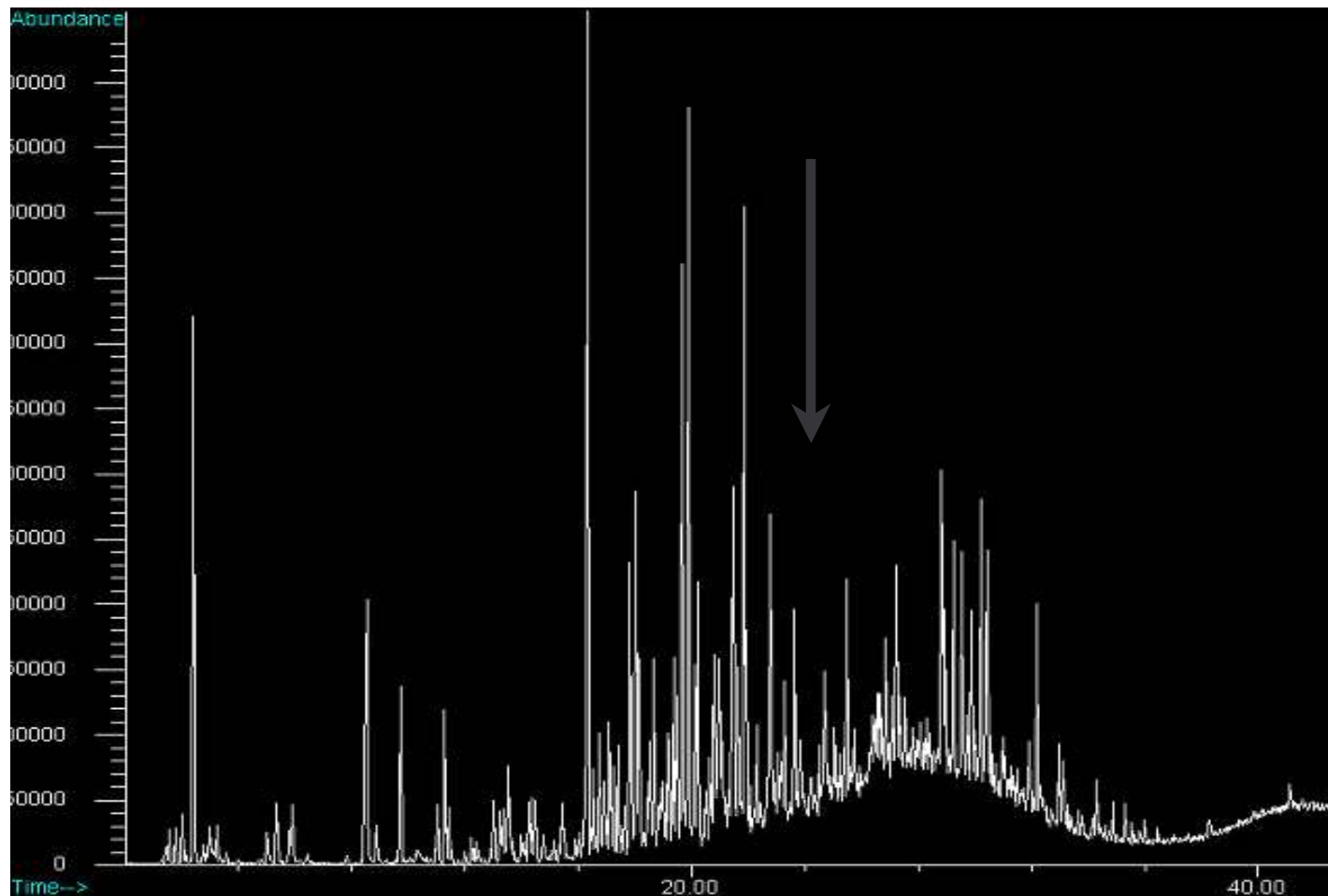
Ion 369.00 (367.70 to 369.70): SAS2 - OP 32.D  
Ion 814.00 (812.70 to 815.70): SAS2 - OP 32.D  
Ion 326.00 (325.70 to 326.70): SAS2 - OP 32.D

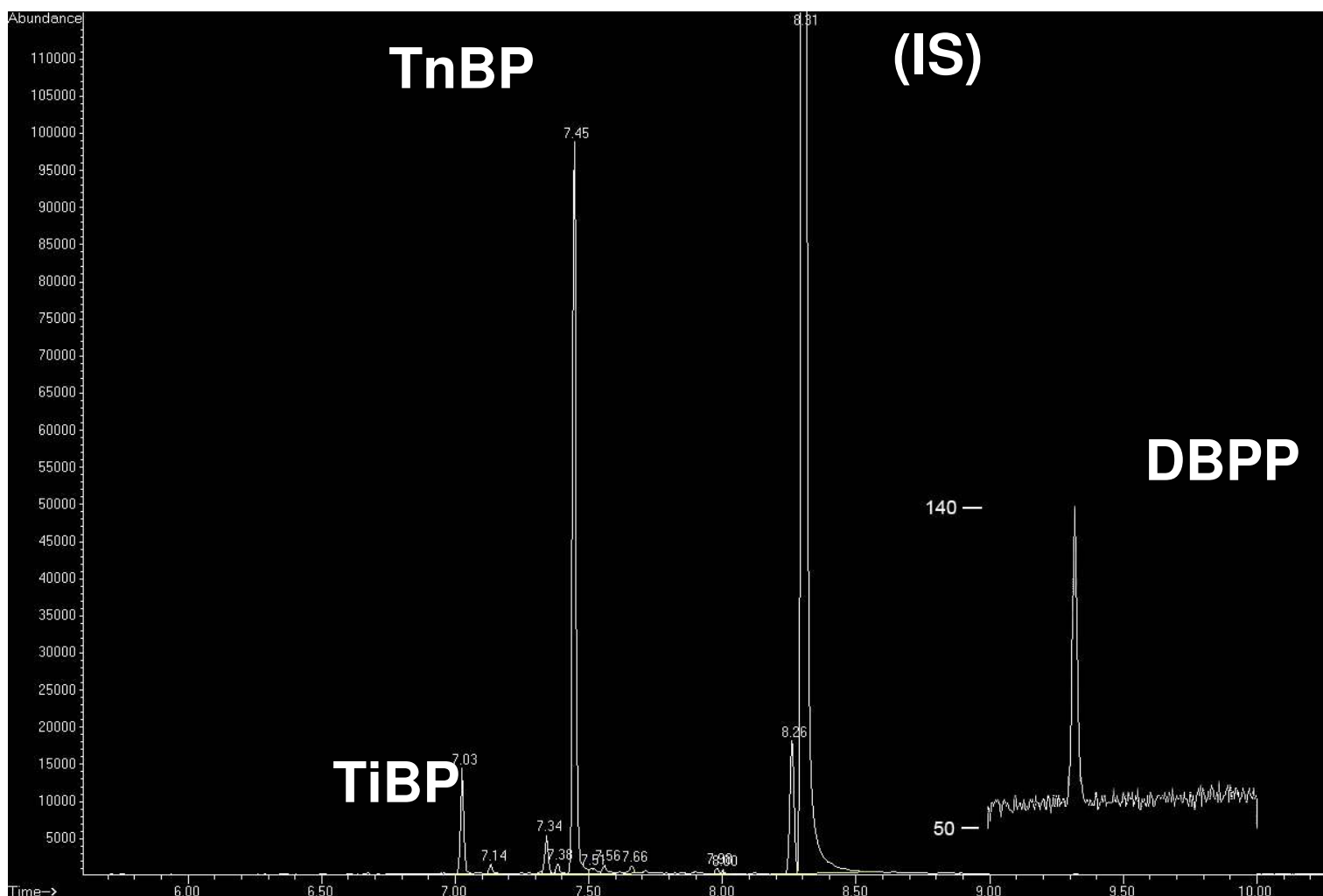
# OP-32 – Boeing 737 tail pipe

TnBP

TnAP  
(IS)











## Hvordan finne nåla i høystakken?

- Spesialutviklet prøvetaker egnet for operasjon av arbeidstakerne selv
- Aktiveres ved mistanke om uforutsette hendelser, ved å trykke på en knapp
- Alt skjer automatisk
- Sendes STAMI for analyse
- Er delt ut til 10 piloter





# Nå reiser vi til havs....





## Leddgikt og oljer:

Rapportert sammenheng i en upublisert studie  
(abstract av Klareskog et al. 2002)

### Experimentelle studier:

- Rotter som eksponeres for rene mineraloljer uten tilsetninger (Freunds adjuvans) kan utvikle autoimmunsykdommer
- Sykdomsutvikling er avhengig av en genetisk betinget overfølsomhet
- Sykdommene rammer ledd og nervesystem

Ribbhammar et al. Hum Mol Gen 2003;12:2087-96

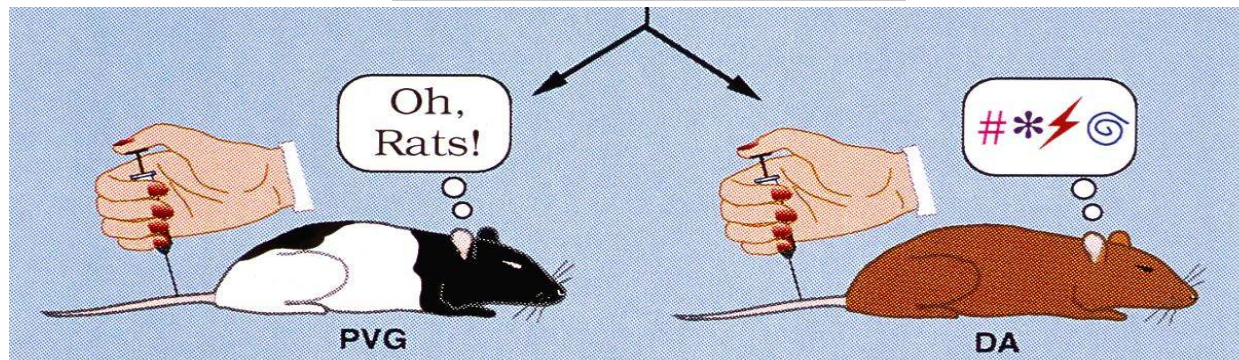
Xu et al. Eur J Hum Genet 2001;9:458-63





# Olje – genetisk overfølsomhet

## Mineralolje



Rotter fra den innavlede stammen DA utvikler leddbetennelse etter injeksjon av mineralolje, mens rotter fra den innavlede PVG-stammen ikke gjør det. Bildet t.h. viser bakpoten til en DA-rotte før og to uker etter injeksjon.





- Metoder for eksponeringskartlegging er utviklet
- Incidens-prøvetaker er utviklet
- Eksponeringskartlegging i luftfartsindustrien er avsluttet, og er i fred med å rapporteres
- Eksponeringskartlegging offshore er på trappene
- Prosjektet skal avsluttes i 2008 (?)
- Prosjektet vil si noe om nåværende eksponering
- Vanskelig å fange opp incidenser