

Organofosforforbindelser i turbinoljer

Halvor Erikstein

Halvor@safe.no

Setifisert yrkeshygieniker / organisasjonsekretær

Frie innlegg

Norsk Yrkeshygienisk Forenings årskonferanse

Tromsø 8. Nov 2005

SAFE www.safe.no

O



"If this works we're going to be rich!"

©1997 by Bo Grace

- Organofosfater benyttes i oljer, plantevernmidler, som brannhemmende tilsetning, stridsgass, og mye mye mer



BALPA The British Air Line Pilot's Association

Protect Your Office in the Sky
REPORT ALL CONTAMINATED AIR EVENTS



THIS LEAFLET CONTAINS IMPORTANT HEALTH AND FLIGHT SAFETY INFORMATION

- **REPORT ALL FUME EVENTS TO YOUR AIRLINE AND BALPA.**
- **USE OXYGEN AS A PRECAUTIONARY MEASURE IN ALL CASES OF SUSPECTED COCKPIT AIR ABNORMALITIES IRRESPECTIVE OF SEVERITY OF EVENT.**
- **ADVISE YOUR DOCTOR AND BALPA OF ANY MEDICAL EFFECTS FOLLOWING A CONTAMINATED AIR EVENT, IN CONFIDENCE, TO HELP THIS PROJECT.**

<http://www.balpa.org/intranet/BALPA-Camp/The-Aircra/index.htm>

CAA Occurrence Report : 200408975

Flight crew incapacitation due to possible air quality problem within the aircraft.

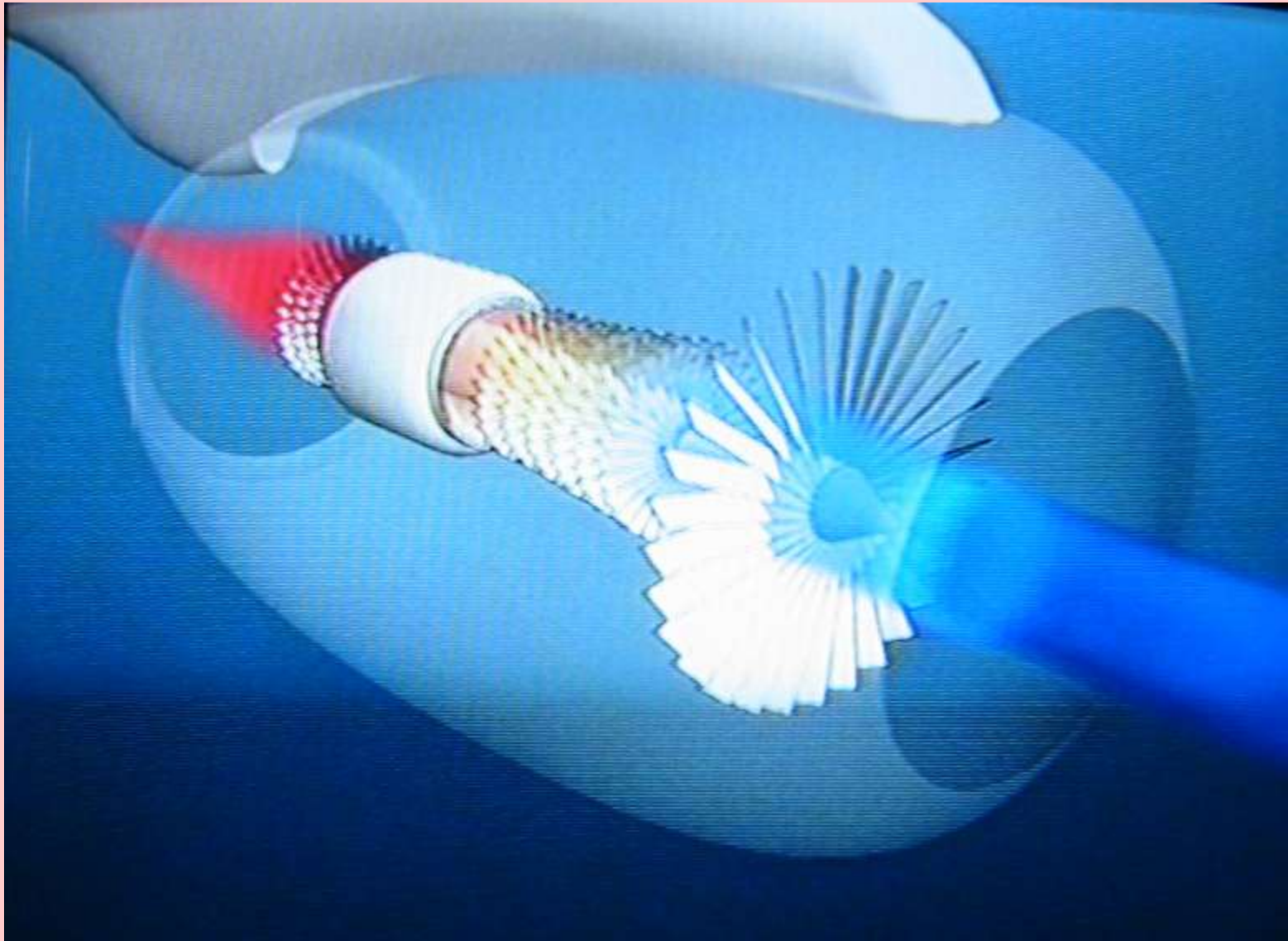
'.....during cruise, the P2 felt unwell (faint and breathless with shaking hands) and oxygen was administered for the last 20 minutes of flight. The P1 also had a headache with flu symptoms and confirmed to be in a state of euphoria, although successfully landed the aircraft (whilst operating as single crew)'

Details of this incident were not entered in the aircraft technical log.

CAA Occurrence Report : 200106302

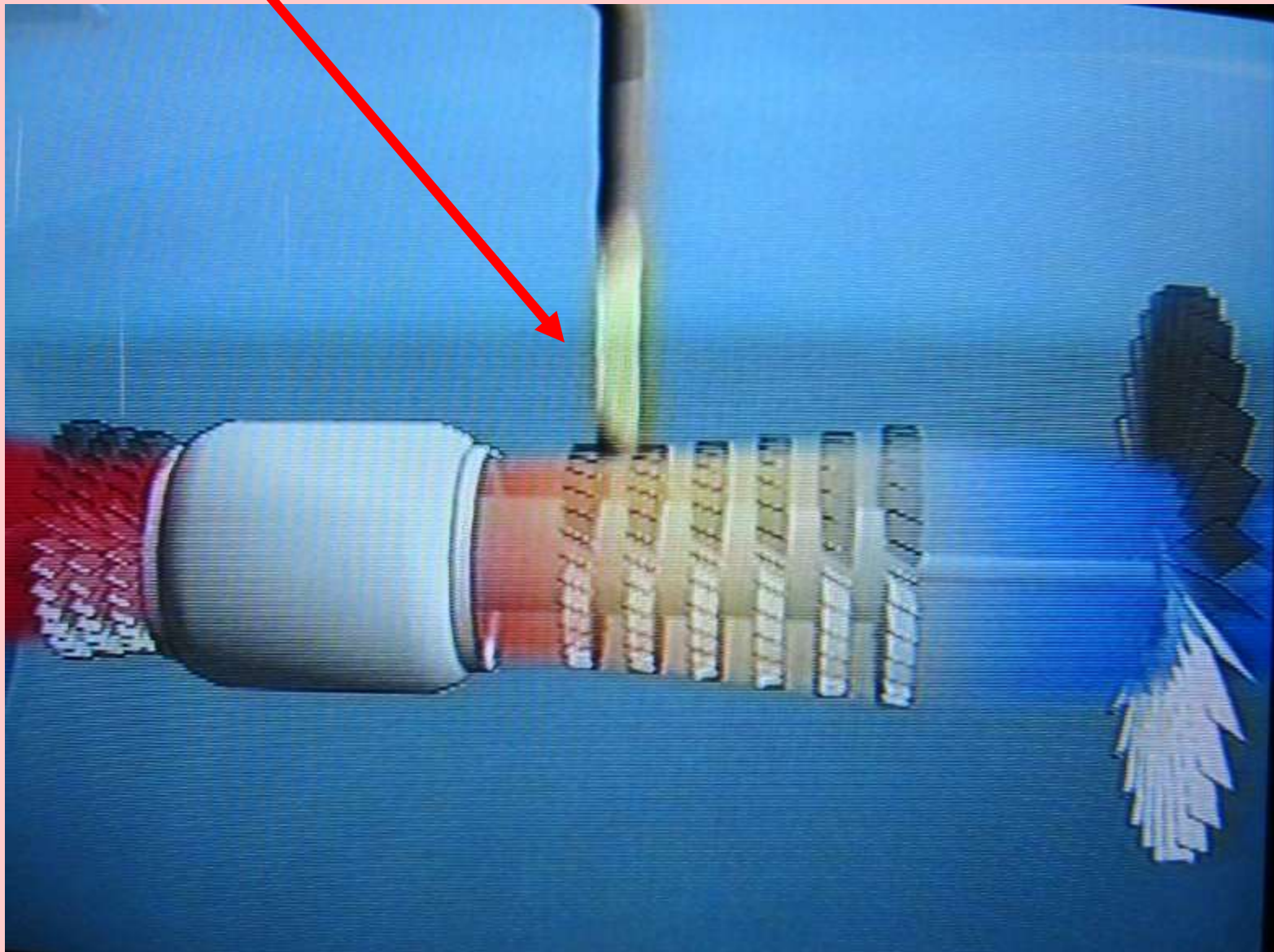
Metallic chemical taste and smell in flight deck atmosphere. Flight crew felt ill effects in flight but were incapacitated on ground.

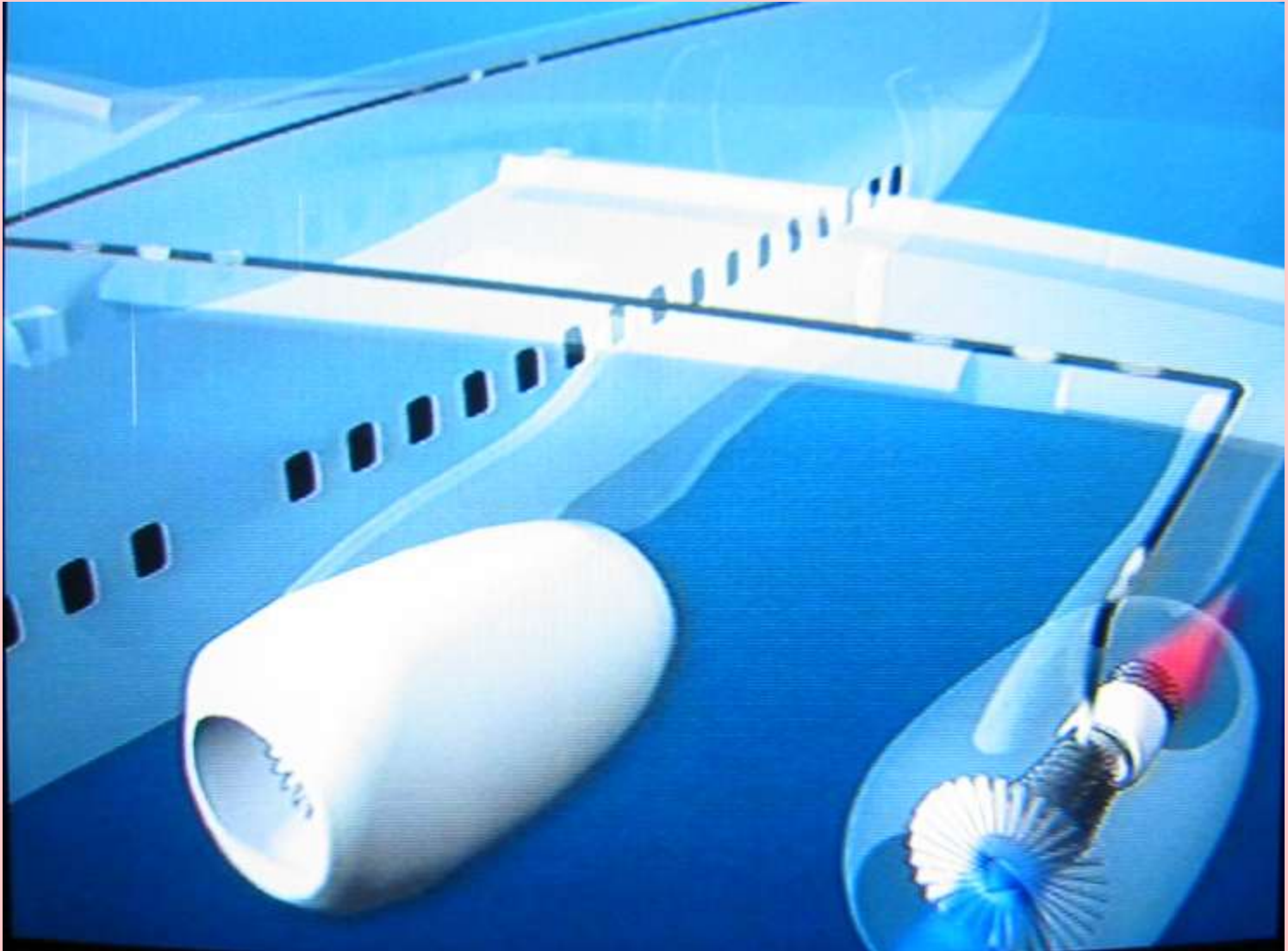
P1 felt slightly "euphoric", "light-headed" and "uncoordinated" on final approach and taxi in - slight errors of judgement and garbled speech also occurred during taxi in. Both P1 and P2 felt unwell during turnaround and did not operate return sector.

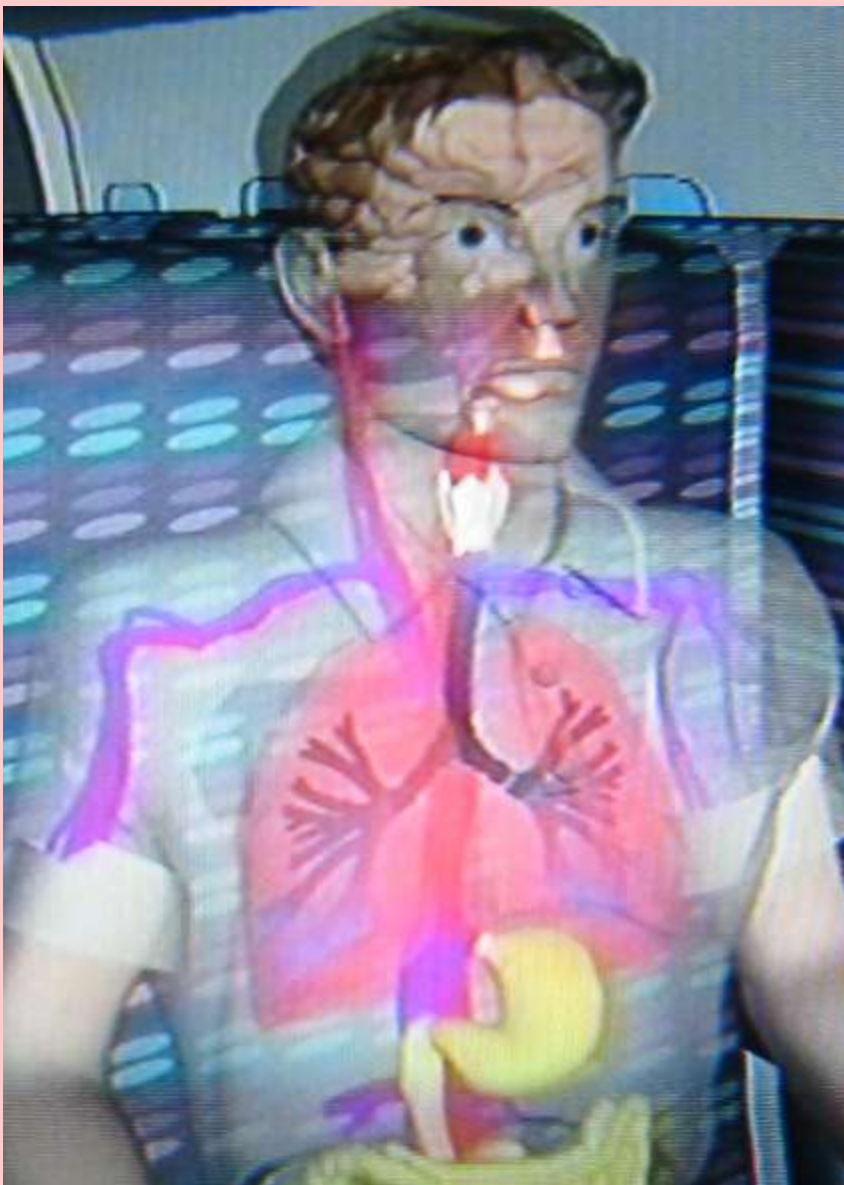


Bilde hentet fra AOPIS: "Contaminated Cabin Air – An Ongoing Health and Safety Issue, 2003" www.aopis.org

BLEED AIR







- Inhalasjon av gass og aerosoler gir rask påvirkning av hjerne og nervesystem.
- Kompleks blanding av oljekomponenter og nye forbindelser dannet ved termisk dekomponering
- **DEN AKUTTE FORGIFTNINGEN KAN IKKE KOMME FRA TCP DIREKTE**

To viktige additiver til bl.a MILSPEC 23699



1%

N-phenyl-1-naphthylamine

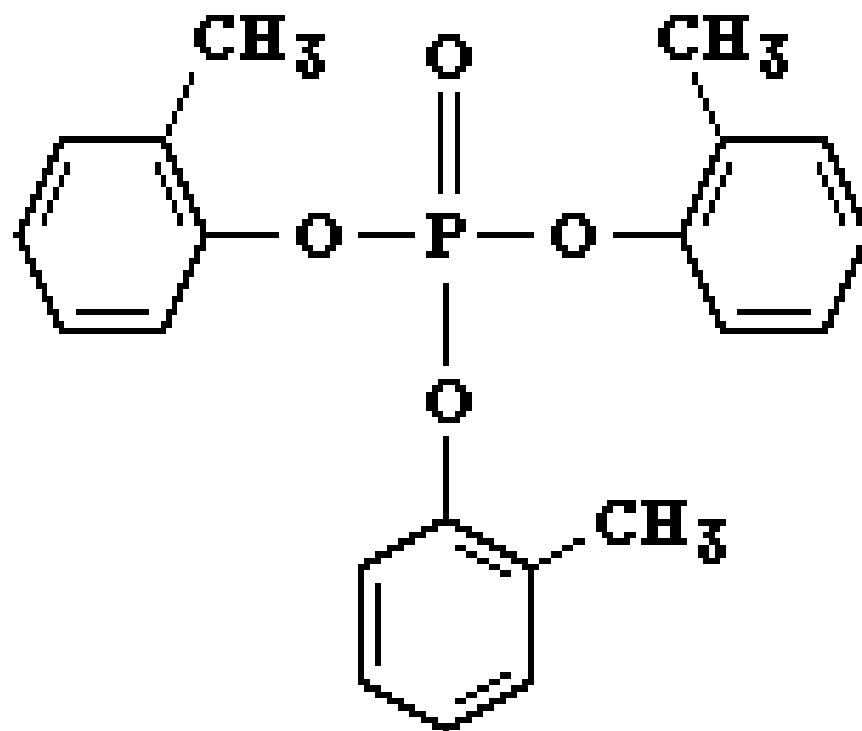
3%

Tricresylfosfat (TCP)

10 isomerer

(TOCP, DOCP, MOCP,
TMCP, TPCP, DMCP,
DPCP.....)

Chemical structure:



TOCP en av mange

	ppm	Relativ toksisitet
• TOCP	0,005	1
DOCP	6	5
• MOCP	3070	10

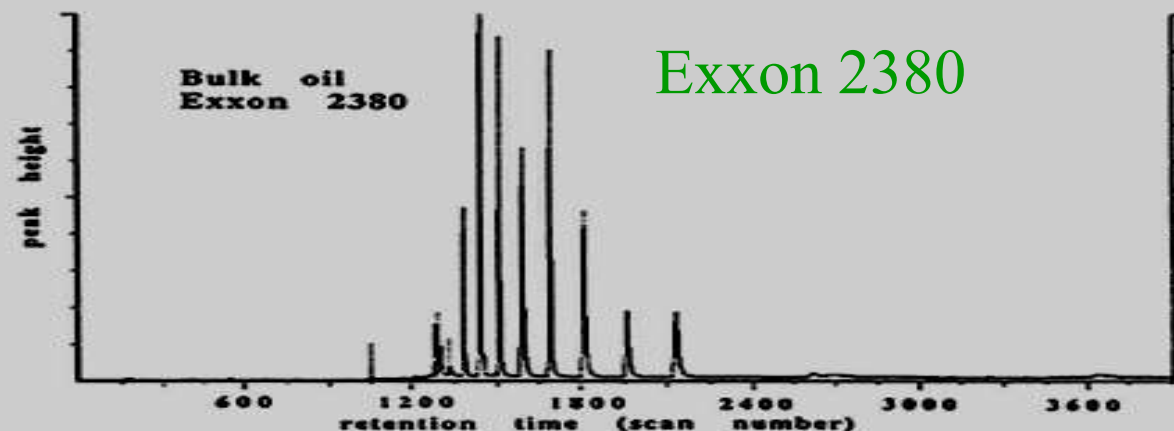
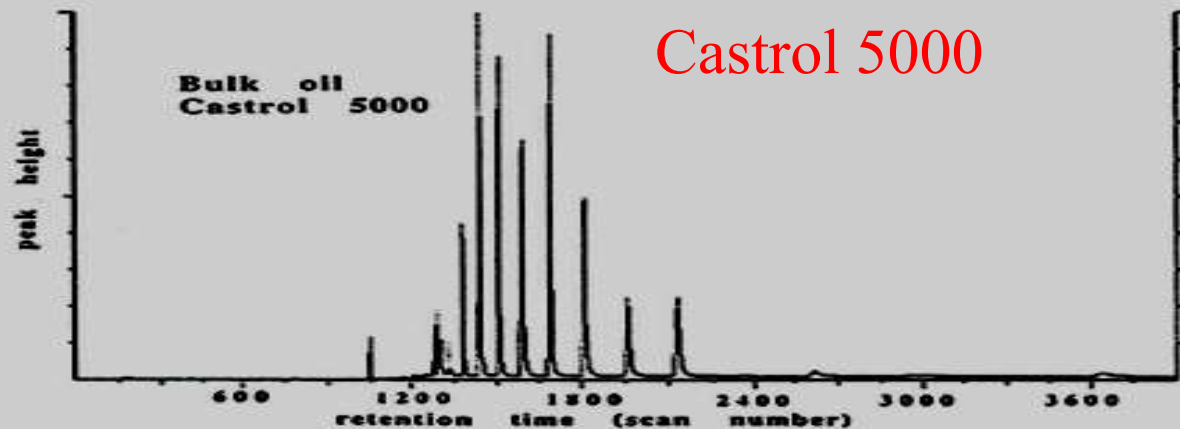


FIGURE 1
Gas chromatograph scans of two turbo jet engine oils and their volatile products produced at 525°C.

- MIL SPEC 23699
Sammenligning av to
oljer som møter
samme spesifikasjon

Oppvarming 525 C

Eksempel på omdanning under høy temperatur.
Hvor mange andre slike mekanismer finnes?

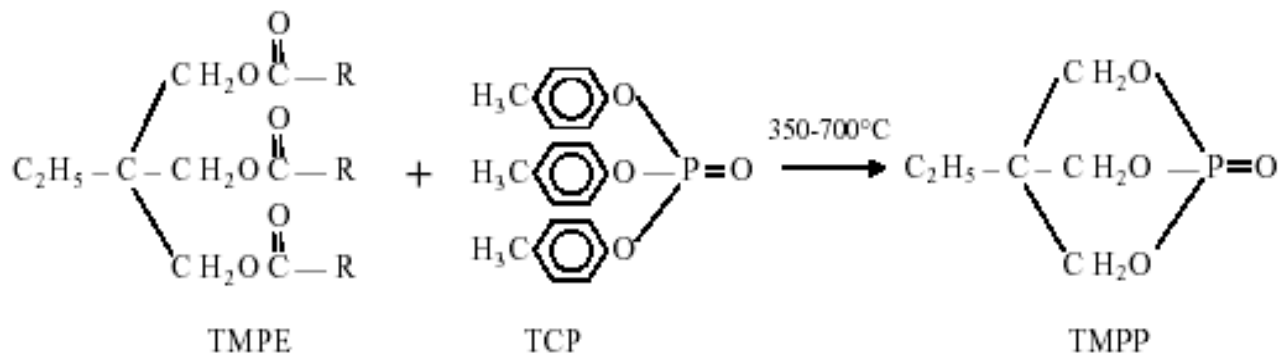


Trimethylolpropane phosphate (TMPP)

bicycloorganophosphate



- Combustion of the lubricant can form a potent convulsant trimethylolpropane phosphate, TMPP.
- EEG measurements reveal TMPP-induced epileptiform activity in animal models.



“Compound T” was provided as an unknown to Prof. Gross as a blind sample.

EVALUATION OF SHIPBOARD FORMATION OF A NEUROTOXICANT (TRIMETHYLOLPROPANE PHOSPHATE) FROM THERMAL DECOMPOSITION OF SYNTHETIC AIRCRAFT ENGINE LUBRICANT

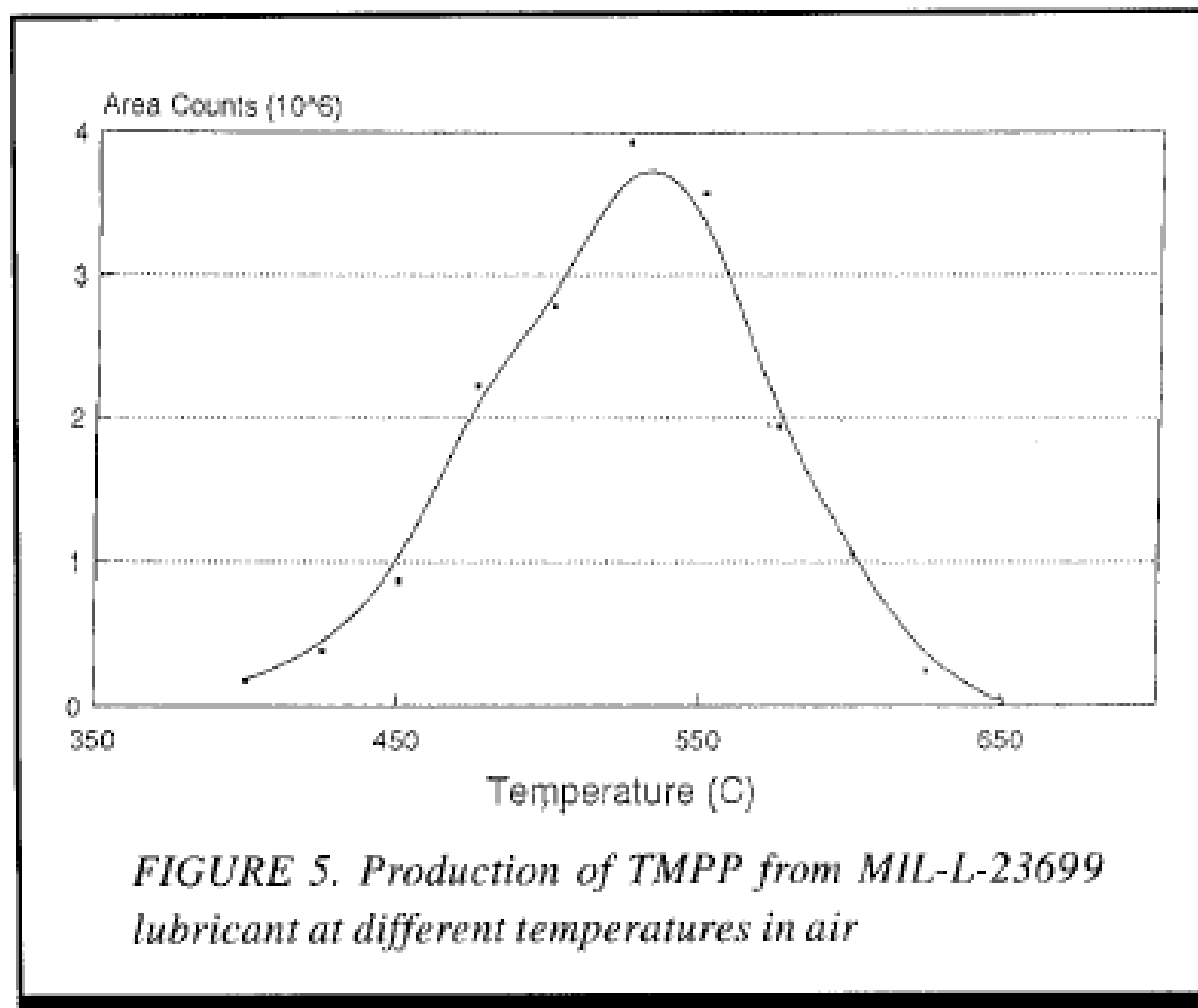
J. Wyman^a
E. Pitzer^b
F. Williams^c
J. Rivera
A. Durkin^c
J. Gehringer^{c*}
P. Servé^d
D. von Minden
D. Macys

^aNaval Medical Research Institute Detachment (Toxicology), Building 433, Area B, 2612 5th St., Wright-Patterson Air Force Base, OH 45433-7903; ^bLubrication Branch, Aero Propulsion and Power Directorate, Wright Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, OH; ^cNavy Technology Center for Safety and Survivability, Chemistry Division, Naval Research Laboratory, Washington, D.C.; ^dChemistry Dept., Wright State University, Dayton, OH.

MIL-L-23699 lubricants that are composed principally of trimethylolpropane triheptanoate (TMP) and tricresyl phosphate (TCP) have been shown to form a neurotoxicant, trimethylolpropane phosphate (TMPP), during pyrolysis and/or combustion. Mechanistically, TMPP is thought to irreversibly inhibit the GABA-mediated inhibitory response and thereby produce epileptiform clonic/tonic seizures with convulsions followed by death. Thermal decomposition of

MIL-L-23699 lubricant produces TMPP under laboratory conditions, but this product has not been detected in the workplace following actual fires. This study has examined whether TMPP is produced during an actual shipboard fire by placing the synthetic lubricant in a fire environment aboard the ex-U.S.S. Shadwell, Mobile, Alabama. Both biological and chemical analyses were performed on the thermally decomposed lubricant to ensure detection of the neurotoxic material. Under the conditions of this study, the formation of TMPP during a shipboard fire was confirmed. The implications of this finding for safe management of post-fire cleanup are discussed.

This work was published in part in the 1992 Safety and Environmental Protection Subcommittee Meeting Proceedings, C'PIA publication number 588, Chemical Propulsion Infor-



BP Turbo Oil 25, 2197, 2380, 2389

- **2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS**
- **Chemical Composition** Synthetic base stock. (90 - 100%)
- Tris(methylphenyl) phosphate CAS No. EINECS No. 215-548-8 (<3%) 1330-78-5
- (contains <0.1% ortho isomer)
- Mixed aromatic amines (<5%)
- **Hazardous Components**
- No component is present at sufficient concentration to require a hazardous classification.

Standard equipment:

3 turbines for power generators

2 turbines for pumps/compressors

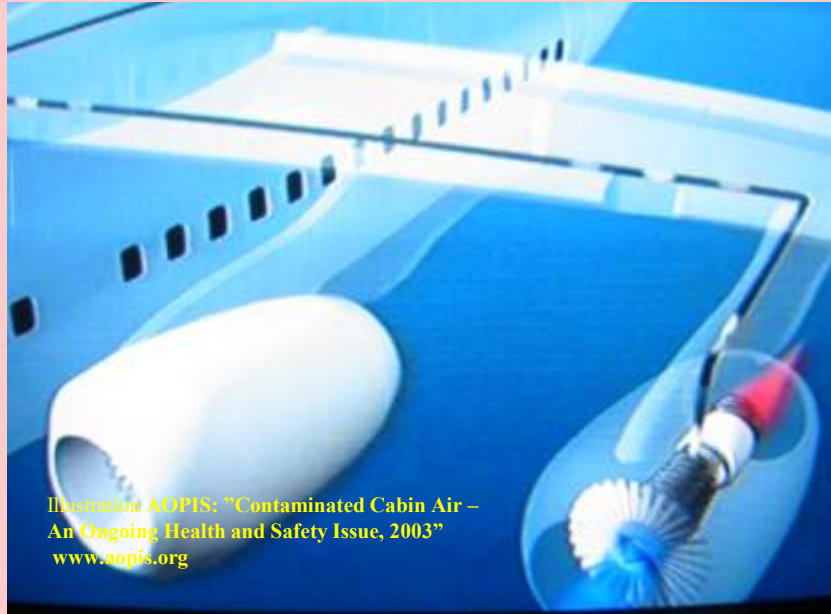


Exhaust pipes from turbines



Same engines but different environment

Outside, cold air, high air flow

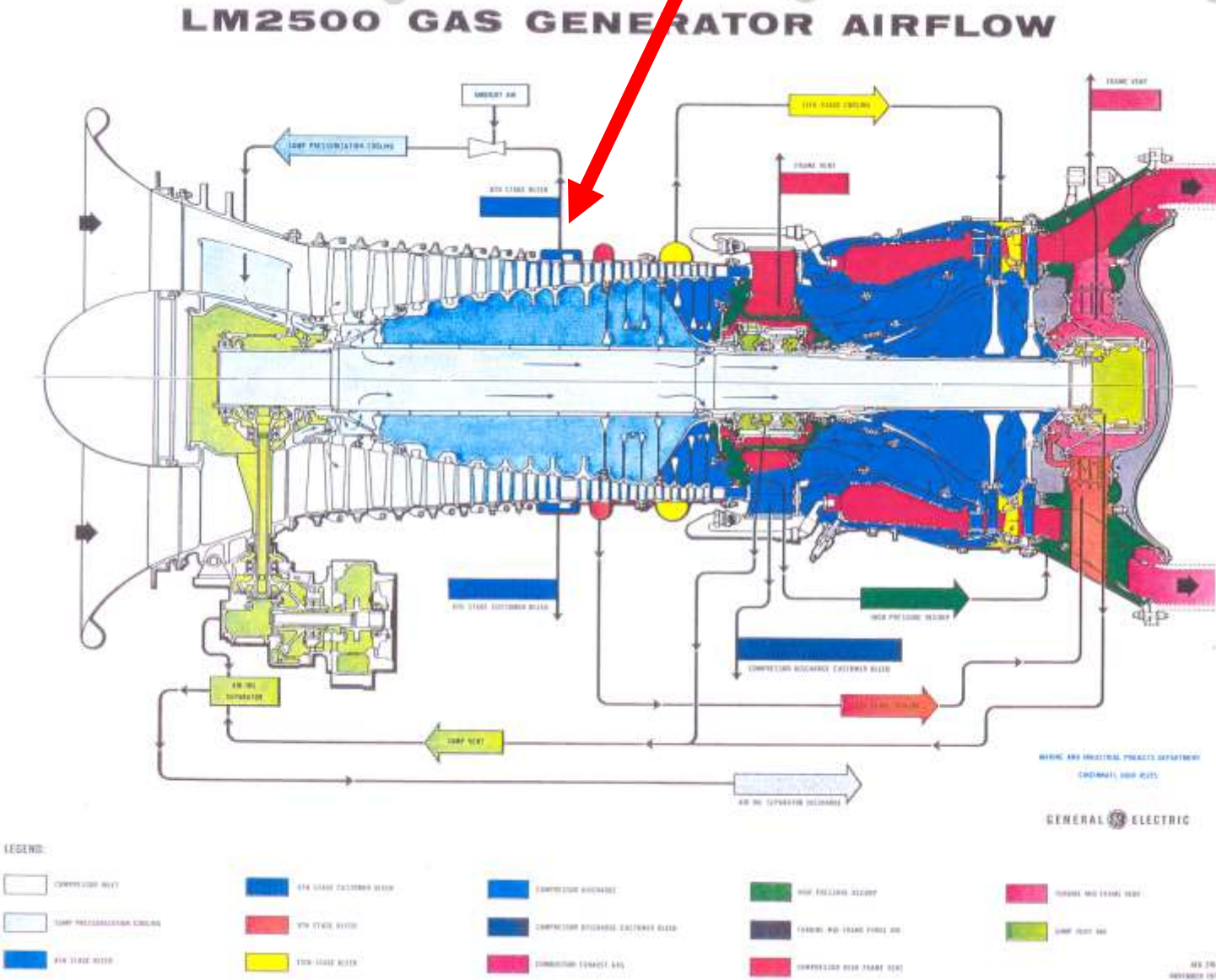


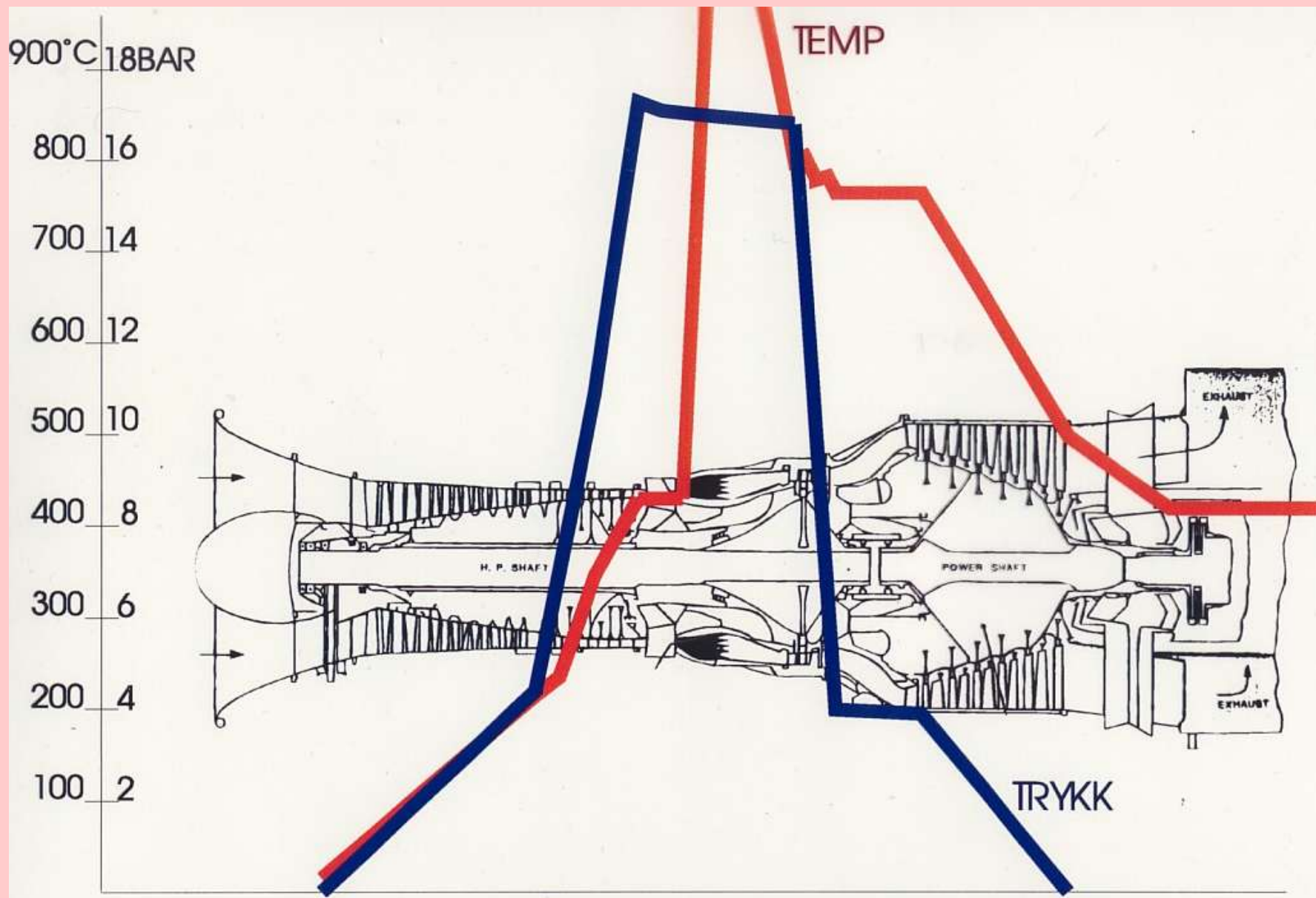
Indoor, "high temperature", limited airflow, running for more than 1000 hours without stopping. Much more tolerant to increased oil consumption and leakages





Bleed air

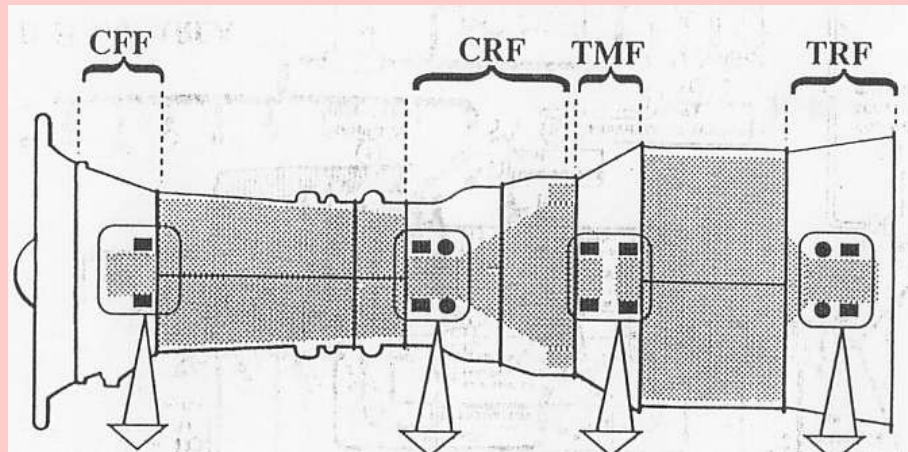
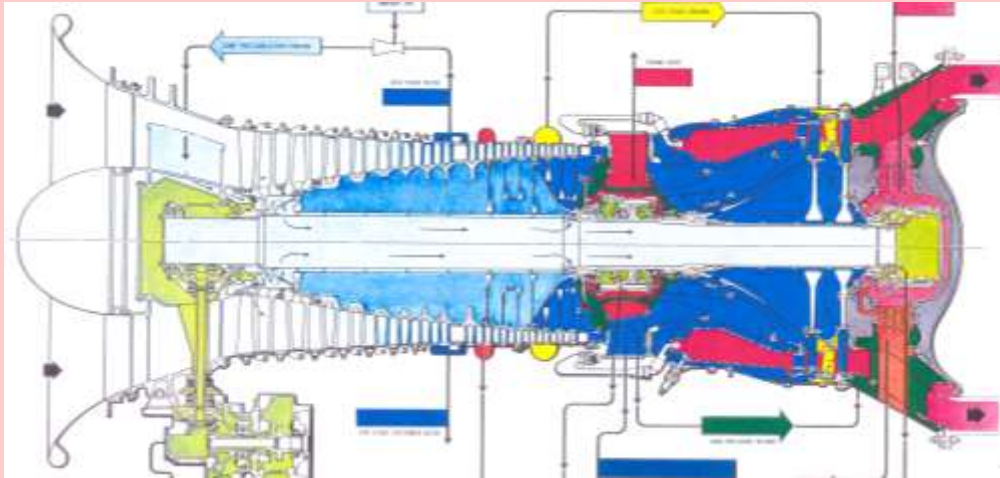
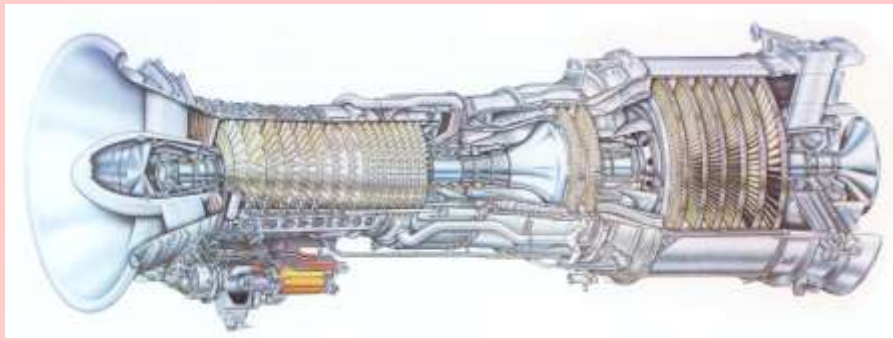




Pressure and temperature through a LM2500

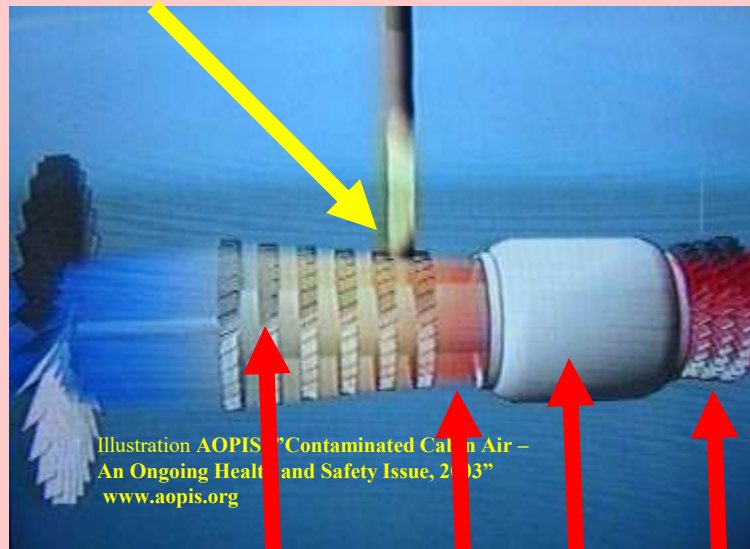


**Surface temp
500 – 700 °C**

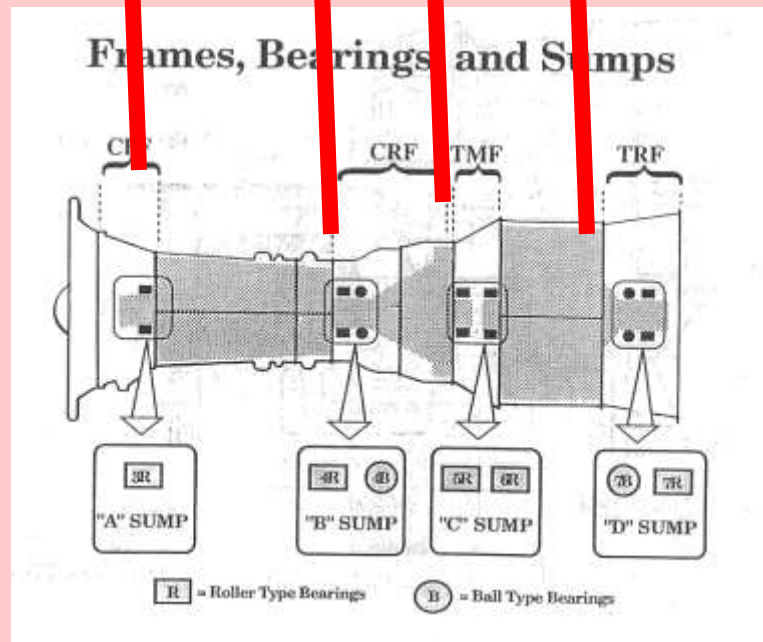


Turbinoljen
skal både
smøre og
være
kjøelmiddel

BLEED AIR

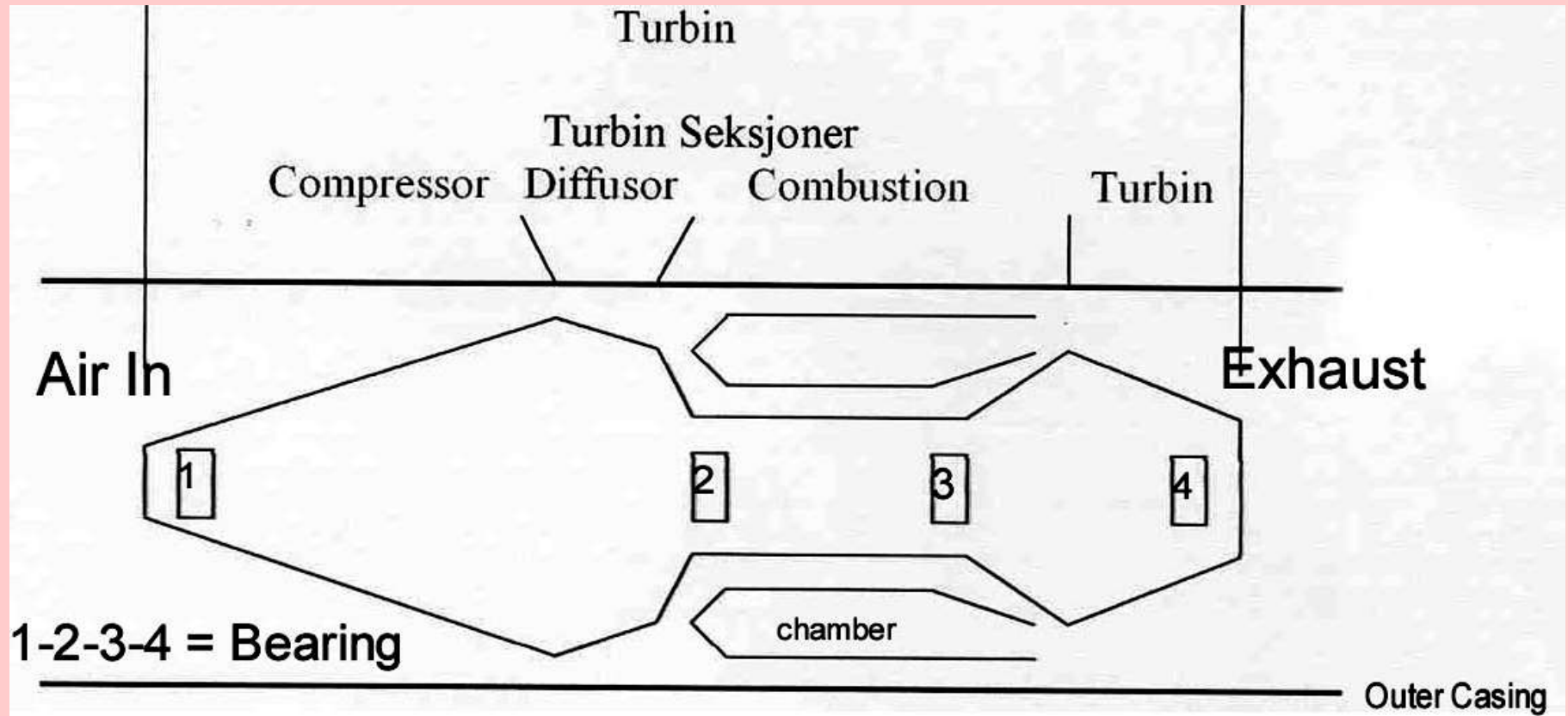


- **Bearings:** The leaking points
- On some offshore installations, the bleed air is used as instrument air and as breathing air for respiratory protection



”The Sump Philosophy”

Bearing #1, 2, 3, 4



Sump vent

The lubrication of bearings

OIL JET

Air to create overpressure

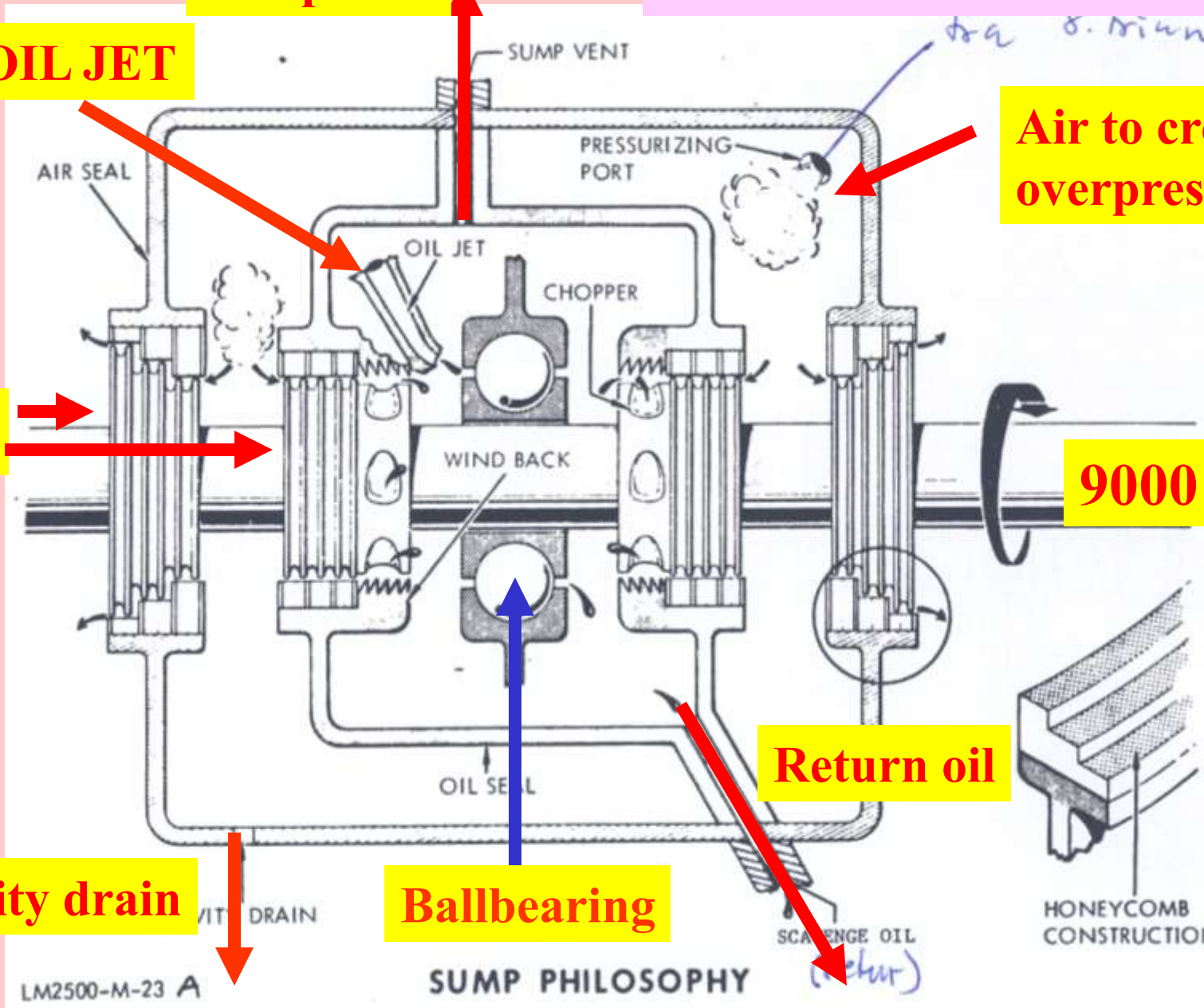
Seals

9000 rpm

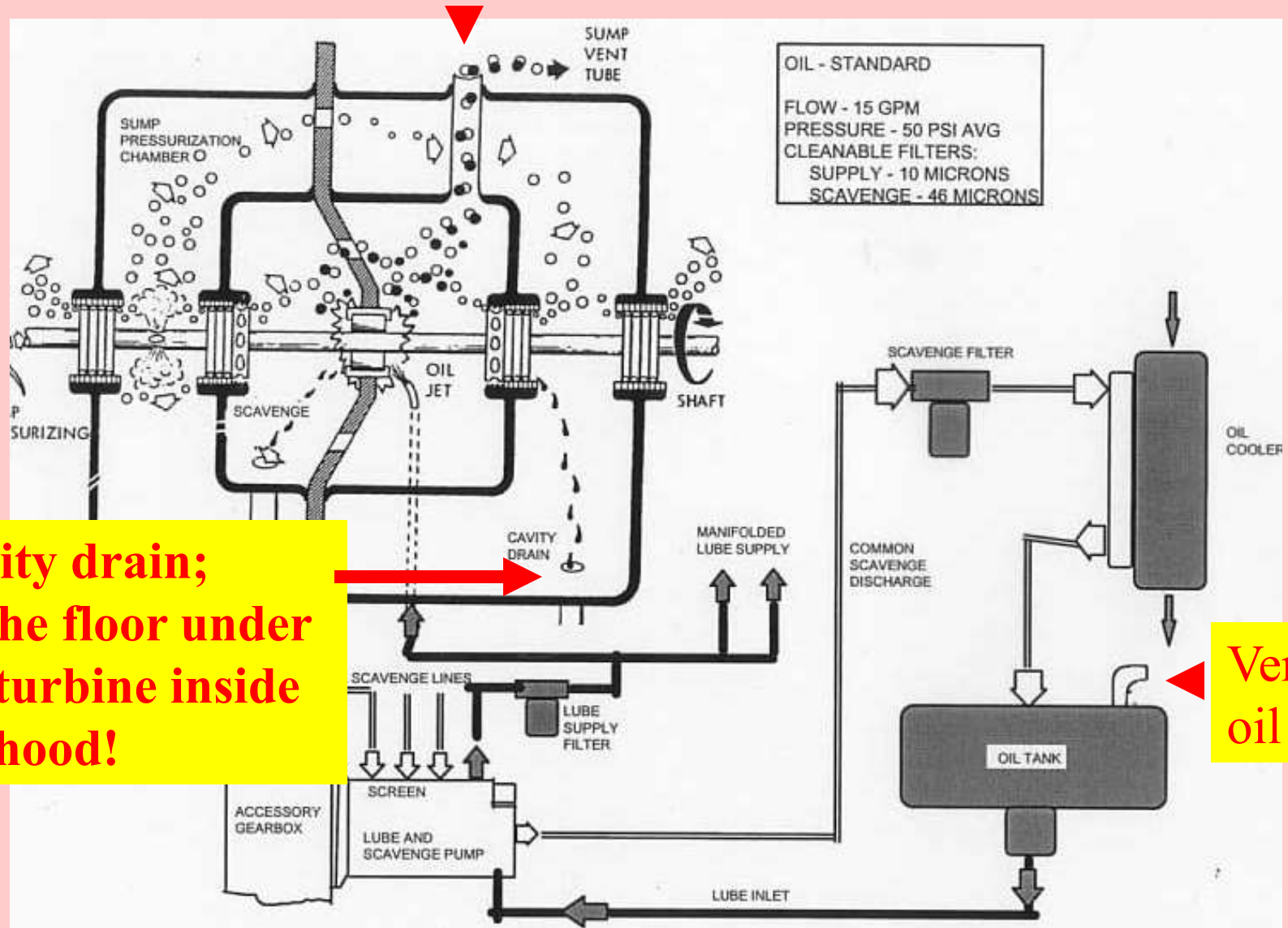
Cavity drain

Ballbearing

Return oil



Sump vent into the exhaust. Earlier routed "out"



**Cavity drain;
To the floor under
the turbine inside
the hood!**

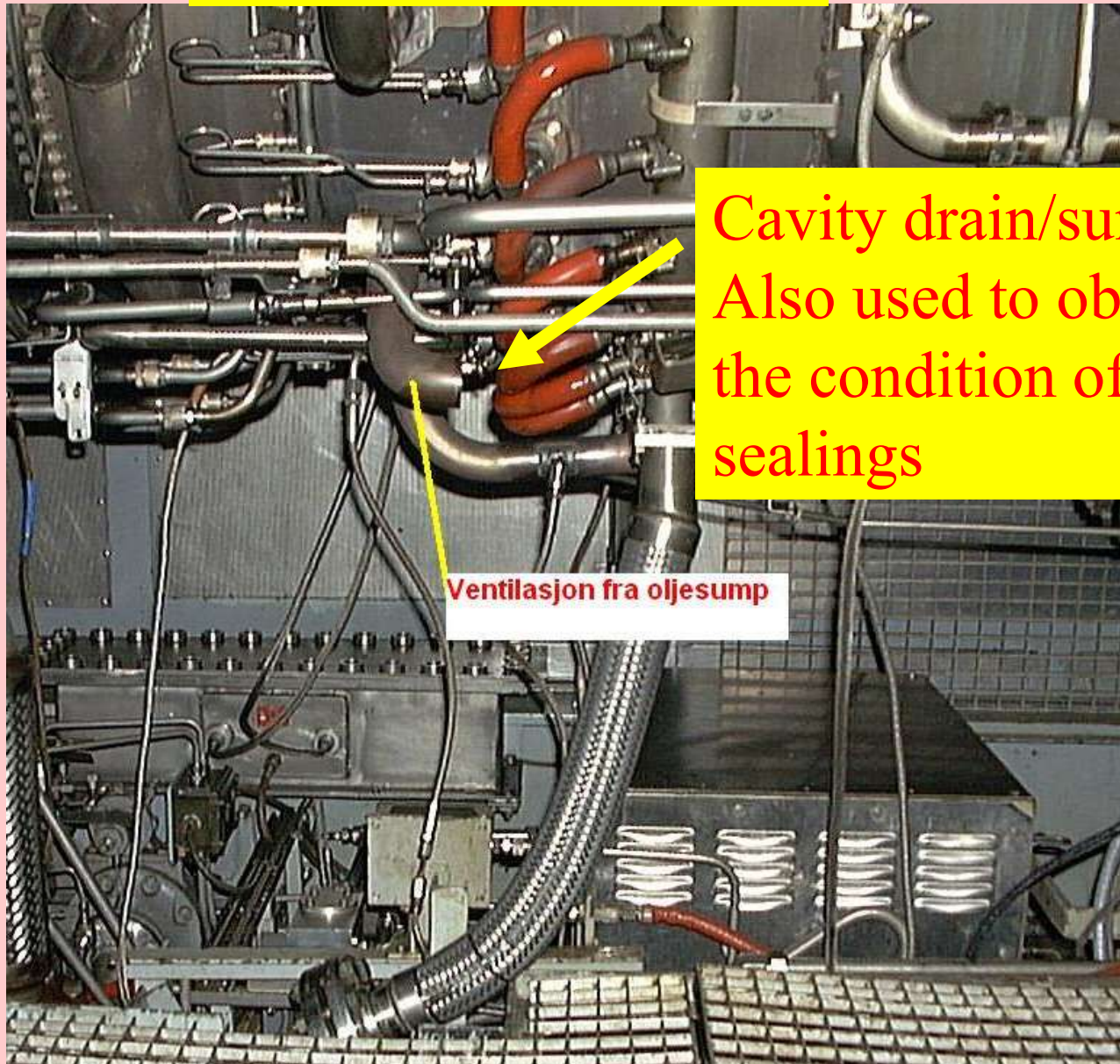
**Vent
oil tank**

All seals leaks, but the amount varies

Turbine hood and generator layout



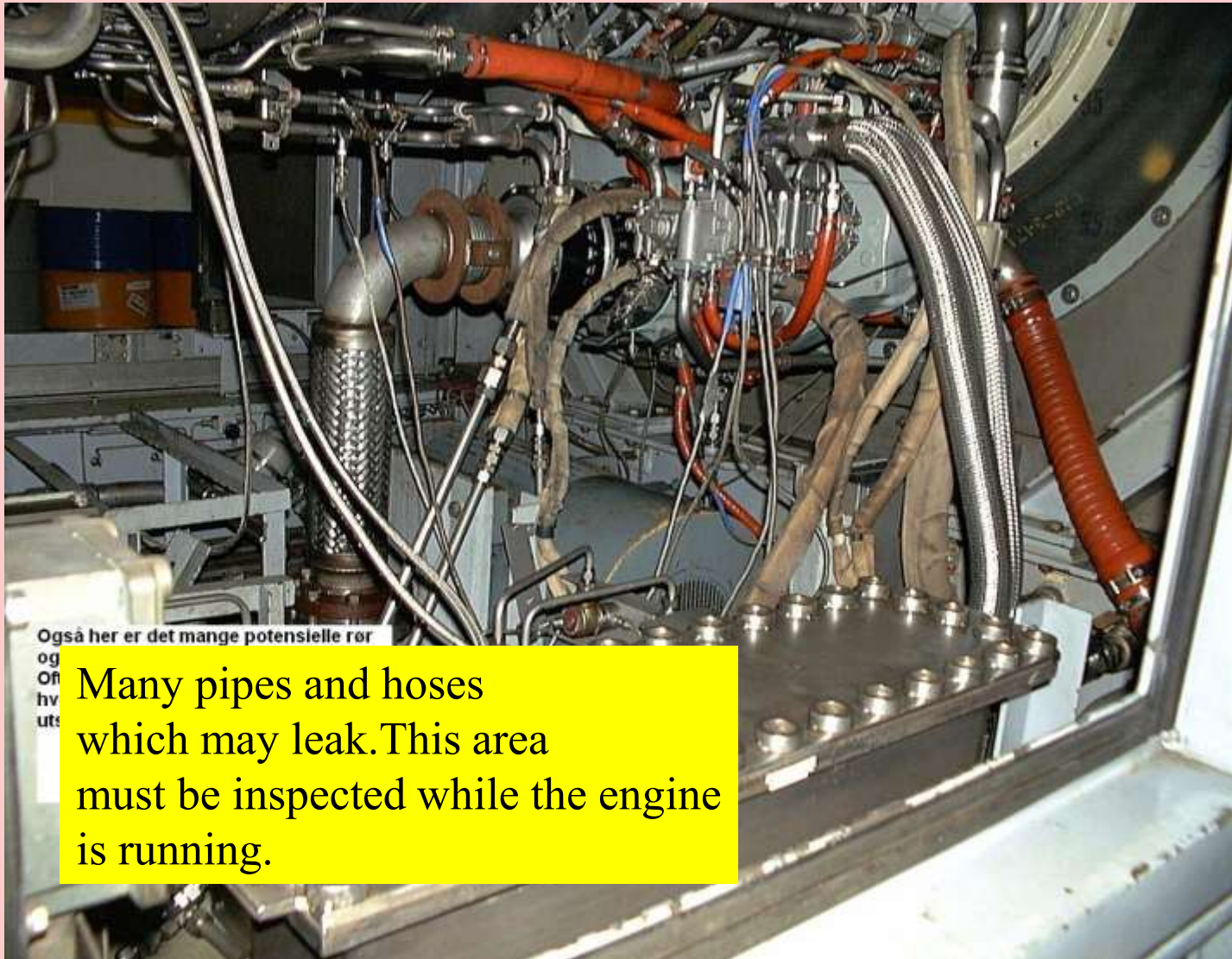
Inside the turbine hood



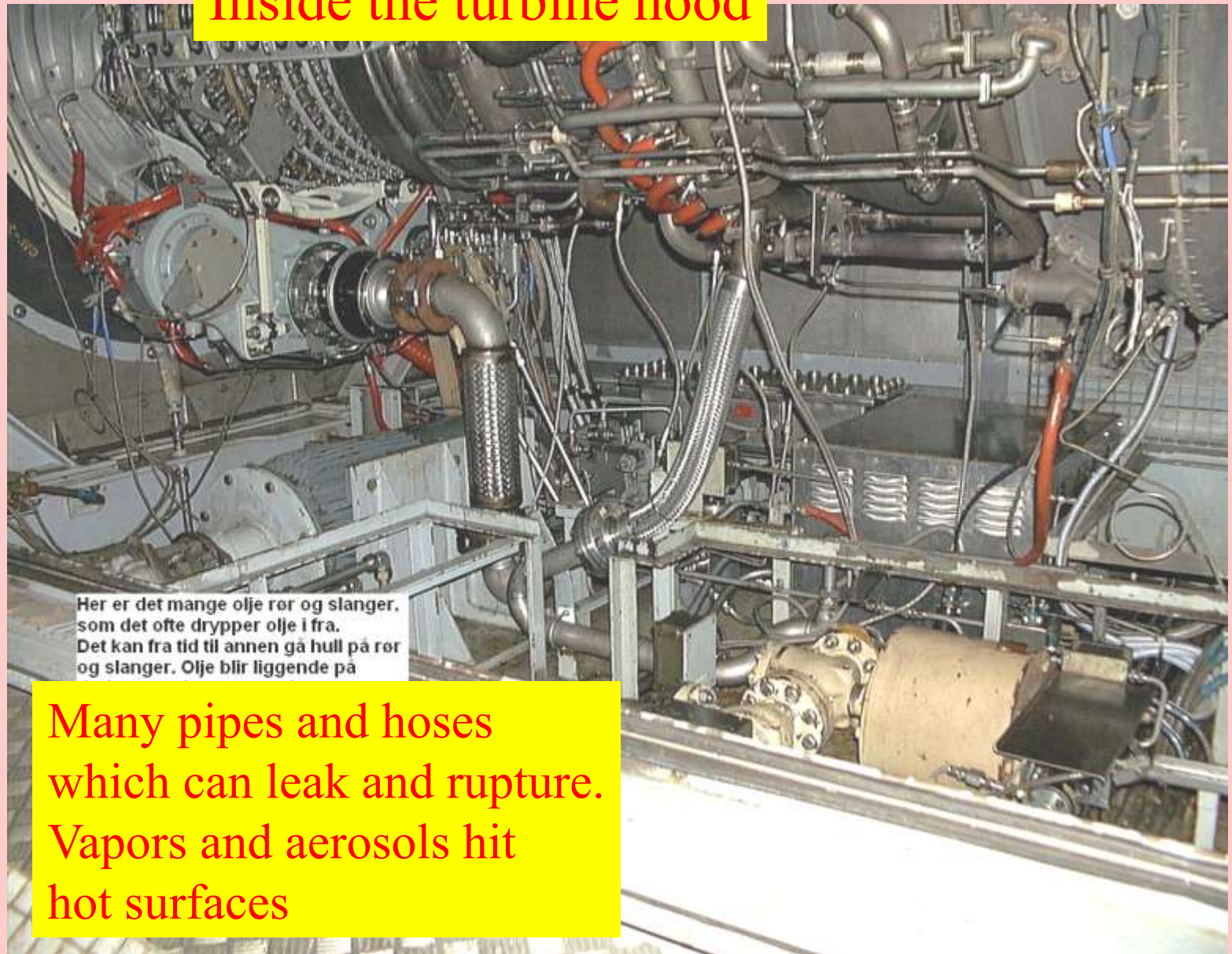
Cavity drain/sump vent
Also used to observe
the condition of the
sealings

Ventilasjon fra oljesump

Inside the turbine hood



Inside the turbine hood



Her er det mange olje rør og slanger, som det ofte drypper olje i fra. Det kan fra tid til annen gå hull på rør og slanger. Olje blir liggende på

Many pipes and hoses which can leak and rupture. Vapors and aerosols hit hot surfaces

Inside the turbine hood

Always some oil leakage and oil to be removed, sometimes >50 liters



The vacuum cleaner
creates aerosols





Outside



Thermal degradation of lube oil

- Some areas may have temperatures exceeding 500 °C
- This temperature will create thermal decomposition of the oil components
- Some of degradation products will be much more volatile and be vented out into the sump vent.
- One must expect that new compounds will be created by different chemical reactions.

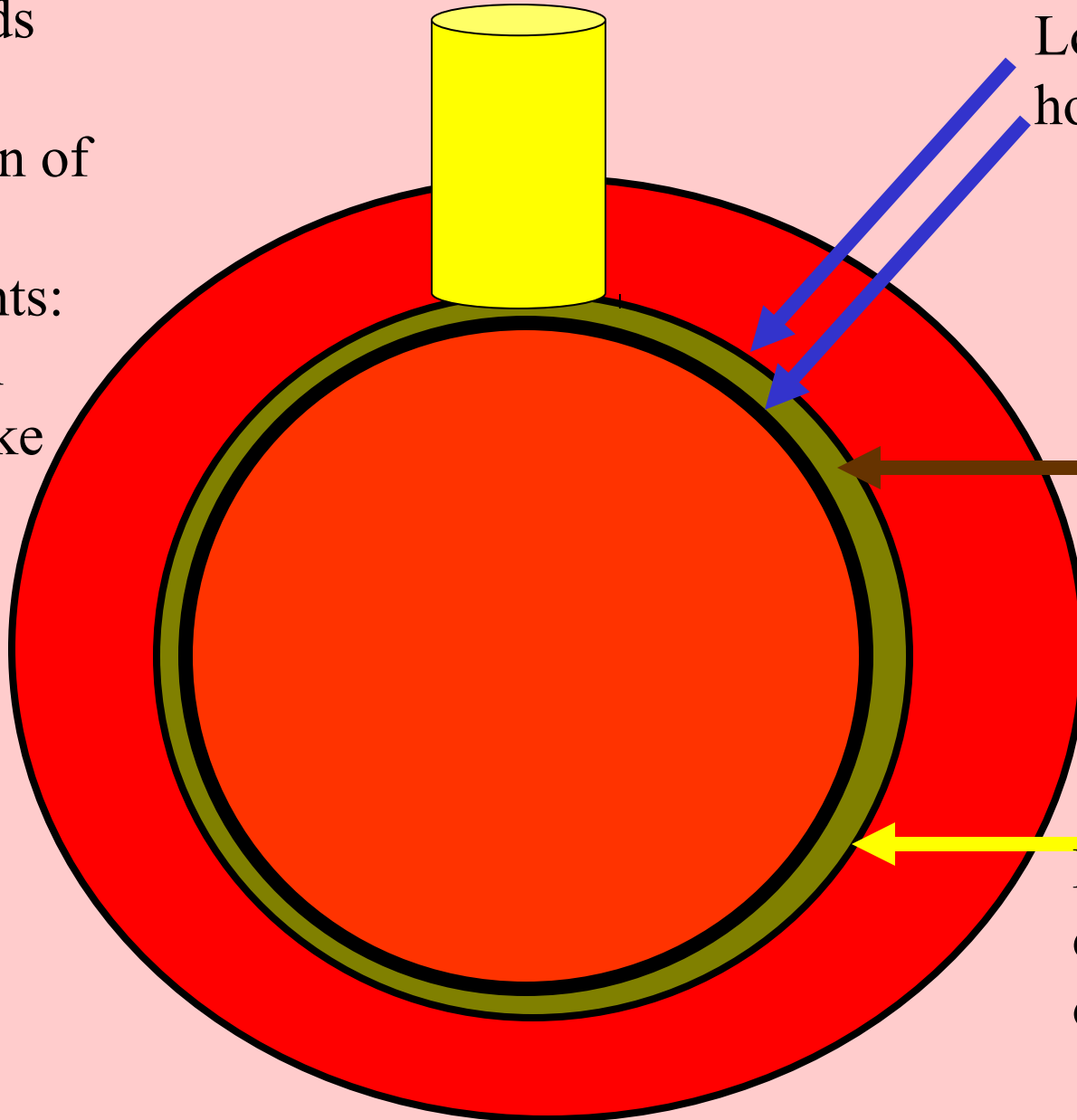
Volatile
compounds
from
breakdown of
oil
components:
Inhalation
Skin uptake

Vent system

Locally, very
hot surface

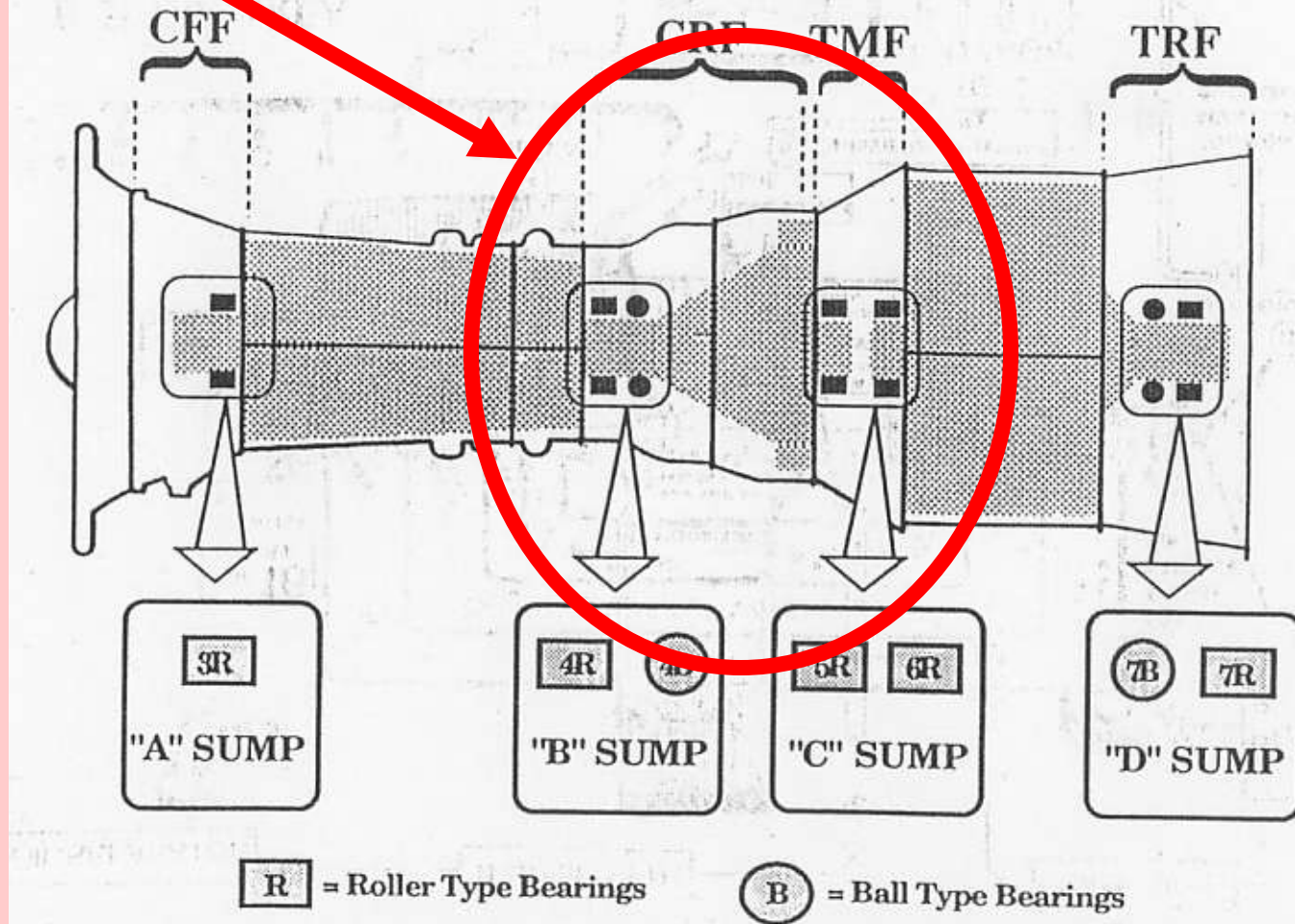
Lube oil

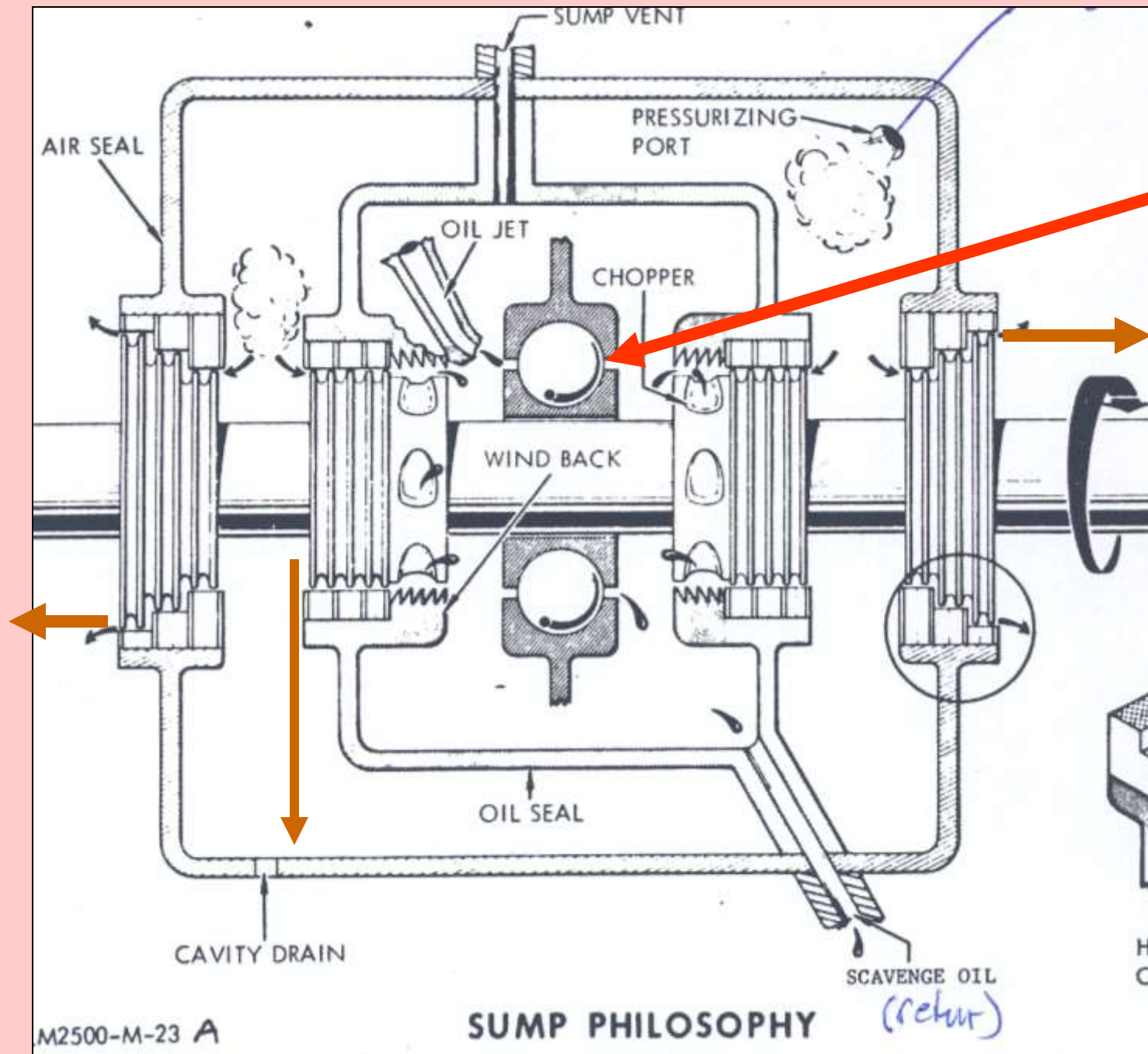
Local thermal
degradation
of lube oil



Hot zones

Frames, Bearings, and Sumps





High
temperature
Friction
pressure,

Frykter ukjent yrk

Harry (56) og tre kolleger ble ødelagt for livet

Harry Stiegler Brevik er overbevist om at han og tre andre turbinteknikere fra Statfjord A-plattformen har fått helsa ødelagt av turbin- og hydraulikkoljer i jobben.

– Jeg våkner grytidlig hver morgen med en knusende hodepine. Hele venstre side av kroppen er nummen, sier Harry Stiegler Brevik. Han hadde sin siste arbeidsdag på Statfjord A-plattformen i Nordøst i 1997.

– Store hodeproblemer førte desuten til at jeg måtte fjerne rykstrømmen for tre år siden. Deres har gitt meg kronisk diaré med rektære plager som dehydrering og smerteløse, sier han. Siden 1992 har Brevik kjempet en ensom kamp for å få godkjente sin og kollegers helsestand som en yrkessykdom. Foreløpig til ingen nytte.

Krever helsekartlegging

Nå vil både fagforeningen og bedriftshelsetjenesten kartlegge problemet for å finne ut om man kan stå overfor en helse- eller alveolært yrkessykdom i Norge som gir seg utslag i store nevrologiske skader.

Turbin- og hydraulikkoljer inneholder en gruppe giftige kjemiske forbindelser som er ukjent for de fleste i Norge, såkalte organofosfater.

Stoffene er tilsatt oljene for å gi dem spesielle smørendegenskaper, temperaturbestandighet og brannhemmende egenskaper.

Vi har misvisning om at det kan være en sammenheng mellom disse stoffene og flere tilfeller av blant annet nevrologiske skader hos flytunnings- og offshoreansatte. Og så andre yrkesgrupper som befinner seg med disse oljene kan være usann, sier yrkeshygienist

Halvor Erikstein i Oljearbeidernes Fellessammenslutning (OFS).

Fjortens OFS-kongress vedtok denne resolusjonen: «OFS krever at det blir full gjennomgang av arbeidsmiljø og helseundersøkelser av personer som har vært eksponert for turbin- og hydraulikkoljer som inneholder organofosforforbindelser».

Sårbart nervesystem

– Helseundersøkelsen er svært sammensatt. De alvorligste effektene er at stoffene ødelegger nervesystemet ved å blokkere for nerveimpulser til kroppens muskler, sier Erikstein.

– Noe av det lumskete med enkelte av disse stoffene er at symptomene som lammelser og nedsluttet tilstand kan oppstå etter flere uker etter eksponering. Derfor kan dette lett bli oversett som årsak til sykdom hos personer som har jobbet med disse oljene, sier han.

Fikk MS-diagnose

Harry Stiegler Brevik var den første av fire turbinteknikere på Statfjord A som fikk store helseproblemer. I 1992 tok han opp kampen for seg selv og tre andre kolleger som har pådratt seg store nevrologiske skader. Etter tre års kamp, i 2000, fikk han Statoil til å lage en arbeidspladsundersøkelse og melle forholdsregler til Oljedirektoratet som mulig yrkesskade.

Brevik har i tillegg med en av de andre skadde, ikke får noen klar diagnose. Torleif Johnsen og den



6. april. 7. april.

FAKTA

Organofosfater

• Turbin- og hydraulikkoljer er tilsatt en gruppe kjemikalier som har samlet betegnelsen organofosfater.

• Flere av dem er svært giftige og er kjent for å kunne gi nevrologiske skader på mennesker ved hudkontakt, innånding og opptak gjennom mage og tarm.

• Eksemplene er mange på at flygende personell har pådratt seg varige helseskader etter å ha blitt utsatt for organofosfater. Ved oljlekkasje i flymotorer og høy temperatur utvikles nervegastilnende forbindelser som i flere tilfeller har kommet ut i atmosfæren.



TIPS OSS
Asle Hansen
har jobbet på Statoil
Et 91 60 04 00

skadde etter kontakt med farlige turbin- og hydraulikkoljer i jobben? Tips oss!

sire av de fire er diagnostisert som MS-pasienter.

– Jeg bestreider på det sterkeste at jeg har multipl sklerose. Jeg er yrkesskadd etter å ha vært i kontakt med farlige kjemikalier i oljer, sier Torleif Johnsen (45).

Også han er fulltids arbeidssaker og sitter med dobbelbely, vannlignende med å gå og lammelser i armer og ben.

Fikk 100 000 av Statoil

Høsten 2000 hadde yrkeshygienist Halvor Erikstein i OFS et møte med bedriftslege Reidun Ulland von Brandis i Statoil om eksponering for organofosfater kunne ha betydning for de skadde. Statoil har ikke vurdert denne type kjemiske forbindelser.

En måned senere sendte Statoil et brev til Brevik om at de vil gi ham en kompensasjon for sørleng og tidsforbruk. Han har hatt i sin årelange kamp. Han fikk 100 000 kroner, og Statoil sanner selv saken som ferdig behandlet.

Grundige undersøkelser

Bedriftslege Reidun Ulland von Brandis kan ikke utelukke at Brevik og kollegene er blitt syke av ar-



SKADD FOR LIVET: På Statfjord A-plattformen var Harry Stiegler Brevik siden 1987. Fra 1992 har han kjempet utrettelig for å få sykdommen godkjent

beide, men på tross av grundige undersøkelser har det ikke vært mulig å påvise en slik sammenheng. Dette er grunnen til at forklaringen i bedriftshelsetjenesten ikke melder saken til Oljedirektoratet, mener han.

– Dette skapte en beklagelig utrygghet, men hadde ingen reell betydning for saken. Det

er liten vits i å melde inn en helt ukjent yrkessykdom, sier von Brandis, som viser til at det er en lang prosess å få godkjent en ny yrkessykdom.

– Det krever at man har et visst antall mennesker som har vært eksponert for det samme, og at disse igjen har samme type sykdomsbilde, sier hun. I januar be-



SLÅR ALARM: Halvor Erikstein i Oljearbeidernes Fellessammenslutning vil kartlegge alle som har vært eller er eksponert for turbin- og hydraulikkoljer med giftige organofosfater. Foto: Erling Hægeland

The 24 hours exposure

Other sources for organophosphorous compounds

- The flame retardant Pyrovatex is used in bedlinen and coveralls
 - Many reports on itchiness from bedlinen
- Other oils and products with flame retardants based on organophosphorous compounds.

AL/OE-TR-1997-0090



UNITED STATES AIR FORCE ARMSTRONG LABORATORY

INHALATION TOXICITY OF VAPOR PHASE LUBRICANTS

John Lipscomb

OCCUPATIONAL AND ENVIRONMENTAL HEALTH
DIRECTORATE
TOXICOLOGY DIVISION, ARMSTRONG LABORATORY
WRIGHT-PATTERSON AFB OH 45433-7400

Merry Walsh
Daniel Caldwell
Latha Narayanan

MANTECH GEO-CENTERS JOINT VENTURE
P.O. BOX 31009
DAYTON OH 45437-0009

October 1995

Occupational and Environmental Health
Directorate
Toxicology Division
2856 G Street
Wright-Patterson AFB OH 45433-7400

Approved for public release; distribution is unlimited.



15. april 2003

Bush livredd giftolje-terror

Norske oljearbeidere bestilte en rapport fra amerikanerne om giftoljer. De fikk avslag, fordi rapporten kan være «potensiell hjelp for terroristen».

Tilset: Asle Mønne
Norsk Giftolje-eksperter om giftige organismer i miljø- og hydrokarboner, under en tilknyttet i flytningen 50 år senere en amerikansk rapport om lokale skadelige gasser som oppstod på giftolje.
Tilset og Asle Mønne oppstod i en offentlig rapport. I en offentlig rapport, som ble presentert for Bush i en rapport, angir den organisasjonen for å være en sikkerhet.



SA STOPP:
President George W. Bush

Terrorfrykt

Den tidligere i
fleksjonen
fremstod i å
i rapporten
gjennom prins
og prinsesse
i tilsette i
Giftolje-eksperter
Felleskomiteen
i Norge.



BLE STOPPET:
Giftolje-eksperter
Halvor Erikstein

Da han fremstod i en offentlig rapport om skadelige organismer i miljø- og hydrokarboner, under en tilknyttet i flytningen 50 år senere en amerikansk rapport om lokale skadelige gasser som oppstod på giftolje.
Tilset og Asle Mønne oppstod i en offentlig rapport. I en offentlig rapport, som ble presentert for Bush i en rapport, angir den organisasjonen for å være en sikkerhet.

Norgegasser

Bush-administrasjonen var ikke ferdig da giftige organismer kan være for mennesket. Den er også Halvor Erikstein.

– Ved offentlig oppsett av disse stoffene utvidet kjennetegnene for giftolje som vises som Norgegasser tilsvarende dem som er utviklet for kjemisk krigføring, påpeker han.

Erikstein opplyser tilsette at det var en spesiell oppsett av Bush-administrasjonen som oppstod i en offentlig rapport om skadelige organismer i miljø- og hydrokarboner, under en tilknyttet i flytningen 50 år senere en amerikansk rapport om lokale skadelige gasser som oppstod på giftolje.

13. ABSTRACT *(Maximum 200 words)*

Vapor phase lubrication is a relatively new lubrication concept which shows excellent potential for high temperature applications. One fluid which has received extensive evaluation is tri-cresyl phosphate (TCP). When heated to the vapor state, TCP undergoes repolymerization and possibly other chemical changes. TCP is known to have a toxic ortho-isomer (TOCP). A single exposure to a neurotoxic organophosphorous (OP) compound can produce damage to nerves after a delay of 8 to 10 days. This condition is known as organophosphorus-induced delayed neuropathy (OPIDN), and is characterized by axonal degeneration. OPs that cause axonal pathology interact with the enzyme NTE. Changes in the activity of this enzyme NTE is the initial step in the delayed neurotoxicity response. Exposure to all triaryl phosphate vapor phase lubricants resulted in NTE inhibition. The level of NTE inhibition generally accepted to be predictive of OPIDN in hens is 70% [1]; however, hens were notably impaired three weeks after administration of OPIDN-inducing compounds when spinal cord NTE was inhibited more than 40% [5]. Additionally, NTE inhibition as low as 31% has been shown to be associated with development of severe spinal cord damage in rats [3]. Thus, the threshold for OPIDN may well be below a 70% inhibition of NTE. Exposure to these lubricants in the vapor phase inhibits NTE. Thus, the process of vaporization is causing a change in the compound, resulting in the potential to produce neurotoxicity. Therefore, caution must be used when working with triaryl phosphate vapor phase lubricants.

14. SUBJECT TERMS

15. NUMBER OF PAGES

The absence of proof, is not a
proof of absence